

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
14. September 2017 (14.09.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/153087 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C22C 19/05 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/051630

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Januar 2017 (26.01.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 203 724.2 8. März 2016 (08.03.2016) DE

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: KOHLHOFF, Eike; Fregestr. 50a, 12161
Berlin (DE). LAUX, Britta; Philippistr. 14, 14059 Berlin
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2017/153087 A1

(54) Title: SX-NICKEL ALLOY HAVING IMPROVED TMF PROPERTIES, RAW MATERIAL AND COMPONENT

(54) Bezeichnung : SX-NICKEL-LEGIERUNG MIT VERBESSERTEN TMF-EIGENSCHAFTEN, ROHMATERIAL UND
BAUTEIL

(57) Abstract: Improved TMF properties are achieved by means of an improved composition of a nickel-based superalloy with Ni-8Cr-10Co-0,6Mo-8Ta-1,25Re-5,7A1-0Ti-0,1Hf-0,25Si-0,008B-0,0207C-0,02Y.

(57) Zusammenfassung: Durch eine verbesserte Zusammensetzung einer nickelbasierten Superlegierung mit Ni-8Cr-10Co-0,6Mo-8Ta-1,25Re-5,7A1-0Ti-0,1Hf-0,25Si-0,008B-0,0207C-0,02Y werden verbesserte TMF-Eigenschaften erreicht.

SX-Nickel-Legierung mit verbesserten TMF-Eigenschaften,
Rohmaterial und Bauteil

5 Die Erfindung betrifft eine nickelbasierte SX-Legierung mit verbesserten TMF-Eigenschaften, ein Rohmaterial und ein Bauteil.

Um eine höhere Turbineneintrittstemperatur und damit einen
10 höheren Wirkungsgrad zu ermöglichen, werden derzeit SX-Werkstoffe aus Nickelbasis untersucht. Diese Werkstoffe sollen über eine deutlich höhere Kriechbeständigkeit im Vergleich zu den bekannten SX-Werkstoffen und insbesondere bei hohen
15 Temperaturen über eine deutlich erhöhte Zugfestigkeit verfügen.

Allerdings zeigt sich in ersten Untersuchungen zum TMF-Verhalten, dass die Werkstoffe bei tieferen Temperaturen (373K) und hohen Dehnschwingbreiten zu einem spröden Verhalten und damit zu reduzierten TMF-Lebensdauern tendiert.

20 Die LCF-Lebensdauer bei hohen Dehnschwingbreiten wird ebenfalls durch das Sprödbruchverhalten zwischen Raumtemperatur und 923 K reduziert.

Während früher die Kriecheigenschaften als lebensdauerbestimmend galten, gewinnen die TMF-Eigenschaften jedoch zunehmend
25 an Bedeutung. Dies liegt an verbesserten Kühlluftkonzepten, die für lokale kalte und heiße Bereiche sorgen: Gleichzeitig werden die Zeitabschnitte einer stationären Nutzung zunehmend kürzer. Die systematische Untersuchung von TMF-Eigenschaften befindet sich noch ganz am Anfang. Daher sind die Probleme
30 dieses Werkstoffs bislang nicht bekannt geworden.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung oben genanntes Problem zu lösen.

35 Die Aufgabe wird gelöst durch eine Legierung gemäß Anspruch 1, ein Rohmaterial gemäß Anspruch 2 und ein Bauteil gemäß Anspruch 3.

In den Unteransprüchen sind weitere vorteilhafte Maßnahmen aufgelistet, die beliebig miteinander kombiniert werden können, um weitere Vorteile zu erzielen.

5

Die Beschreibung stellt nur Ausführungsbeispiele der Erfindung dar.

Vorzugsweise ist ein Werkstoff mit der folgenden Zusammensetzung vorteilhaft:

Nickelbasierte Legierung,
zumindest aufweisend (in Gew.-%):

	Chrom (Cr)	7,0% - 9,0%,	insbesondere 8,0%,
	Kobalt (Co)	9,0% - 11%,	insbesondere 10%,
15	Molybdän (Mo)	0,4% - 0,8%,	insbesondere 0,6%,
	Tantal (Ta)	7,0% - 9,0%,	insbesondere 8,0%,
	Rhenium (Re)	1,0% - 1,25%,	insbesondere 1,25%,
	Aluminium (Al)	5,0% - 6,5%,	insbesondere 5,7%,
	Hafnium (Hf)	0,08% - 0,12%,	insbesondere 0,1%,
20	Silizium (Si)	0,018% - 0,32%,	insbesondere 0,25%,
	Bor (B)	0,017% - 0,023%,	insbesondere 0,008%,
	Kohlenstoff (C)	0,006% - 0,10%,	insbesondere 0,0207%,
	Yttrium (Y)	0,017% - 0,023%,	insbesondere 0,02%.

25 Dieser Werkstoff unterscheidet sich von bisherigen Ni-SX Zusammensetzungen durch einen deutlich höheren Anteil an Chrom (Cr), einen reduzierten Anteil an Rhenium (Re), den Zusatz von Silizium (Si) und Yttrium (Y) sowie dadurch, dass er kein Titan (Ti) enthält, bis auf Verunreinigungen von max. 0,1
30 Gew.-%.

Der neue Werkstoff hat die folgenden Vorteile:

Durch den Zusatz von Silizium (Si) erhöht sich die TMF-Festigkeit um den Faktor 2. Dieser Effekt beruht auf folgender
35 Wirkung durch Silizium:

- Silizium (Si) verbessert die Oxidationsbeständigkeit,
- durch Zugabe von Silizium (Si) wird eine erhöhte Dehngrenze bei tiefen Temperaturen erzielt, die im TMF-Versuch zu redu-

zierten Druckspannungen im Hochtemperaturbereich unter Out-of-Phase Bedingungen und damit zu einem geringeren Rekristallisationsrisiko führt.

5 Die LCF Lebensdauer wird durch die erhöhte Dehngrenze bei niedrigen Temperaturen und hohe Dehnschwingbreiten erhöht. Durch die Reduktion des Anteils an Rhenium (Re) sinkt das Risiko für TCP-Phasenbildung, die sich sehr negativ auf das TMF-Verhalten auswirken, sofern sie sich während des Betriebes ausbilden.
10

In Kombination mit der Entfernung von Titan (Ti) ermöglicht die Reduktion an Rhenium (Re) weiterhin eine Anhebung des Chrom-Anteils ohne unerwünschte TCP-Phasen zu stabilisieren.
15 Dadurch sollte der neue Werkstoff über Oxidationseigenschaften verfügen, die mindestens auf dem Niveau des Alloy 247 liegen.

Die Zugabe von Yttrium (Y) bewirkt dabei, dass der Werkstoff
20 über eine besonders gute zyklische Oxidationseigenschaften verfügt (Verbesserung der Al₂O₃-Deckschichthaftung).

In der titanfreien Legierung wird das Silizium (Si) vorwiegend in der γ' -Phase eingebaut, während es in titanhaltigen
25 Werkstoffen in der γ -Phase eingebaut wird. Die Anreicherung von Silizium (Si) in γ -Phase ist eher unerwünscht, da dies die Ausscheidung von Sprödphasen in den Kanälen begünstigen würde (z.B. G-Phase). Weiterhin wird durch den Silizium-Einbau in die γ' -Phase deren Scherfestigkeit erhöht.
30

Durch den reduzierten Anteil an Rhenium (Re) wird die Legierung deutlich günstiger. Der γ' -Anteil ändert sich nur unwesentlich.

Die Kriechbeständigkeit bleibt demnach nahezu unbeeinflusst.
35

Die oben vorgestellte Legierung ist vollständig neu. Sofern die TMF-Lebensdauer tatsächlich um den Faktor 2 erhöht werden kann, ergeben sich folgende Vorteile:

- Lebensdauerverlängerung der Turbinenschaufeln,
- dadurch reduzierte LCCs,
- technische Vorreiterschaft durch eigene SX-Legierung.

Patentansprüche

1. Nickelbasierte Legierung,
5 zumindest aufweisend (in Gew.-%):
- | | | |
|--------------------|------------------|-----------------------|
| Chrom (Cr) | 7,0% - 9,0%, | insbesondere 8,0%, |
| Kobalt (Co) | 9,0% - 11%, | insbesondere 10%, |
| Molybdän (Mo) | 0,4% - 0,8%, | insbesondere 0,6%, |
| Tantal (Ta) | 7,0% - 9,0%, | insbesondere 8,0%, |
| 10 Rhenium (Re) | 1,0% - 1,25%, | insbesondere 1,25%, |
| Aluminium (Al) | 5,0% - 6,5%, | insbesondere 5,7%, |
| Hafnium (Hf) | 0,08% - 0,12%, | insbesondere 0,1%, |
| Silizium (Si) | 0,018% - 0,32%, | insbesondere 0,25%, |
| Bor (B) | 0,017% - 0,023%, | insbesondere 0,008%, |
| 15 Kohlenstoff (C) | 0,006% - 0,10%, | insbesondere 0,0207%, |
| Yttrium (Y) | 0,017% - 0,023%, | insbesondere 0,02%, |
- insbesondere bestehend aus diesen Elementen.
- 20 2. Rohmaterial,
insbesondere Pulver,
zumindest aufweisend eine Legierung gemäß Anspruch 1.
- 25 3. Bauteil,
zumindest aufweisend eine Legierung gemäß Anspruch 1 oder
hergestellt aus einem Rohmaterial gemäß Anspruch 2.
- 30 4. Bauteil nach Anspruch,
das ein Turbinenbauteil darstellt,
insbesondere eine Turbinenschaufel.
- 35 5. Legierung, Rohmaterial oder Bauteil nach einem der vor-
hergehenden Ansprüche,
die/das kein Titan (Ti) aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/051630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22C19/05
ADD.

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)
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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/083101 A1 (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]; SINGER ROBERT F [DE]; AFFELDT ERNST [DE];) 13 June 2013 (2013-06-13) claims 5,10 -----	1-5
A	EP 1 262 569 A1 (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND [JP]; NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE [JP] 4 December 2002 (2002-12-04) paragraphs [0008], [0010], [0047] -----	1-5
A	WO 2015/051952 A1 (SIEMENS AG [DE]) 16 April 2015 (2015-04-16) table 1 -----	1-5
A	EP 2 071 128 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 17 June 2009 (2009-06-17) claims 3,4; tables 1,2 -----	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 20 March 2017	Date of mailing of the international search report 04/04/2017
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rolle, Susett
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/051630

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013083101	A1	13-06-2013	EP 2788518 A1 15-10-2014
			US 2014356183 A1 04-12-2014
			WO 2013083101 A1 13-06-2013

EP 1262569	A1	04-12-2002	CA 2387828 A1 30-11-2002
			DE 60203562 D1 12-05-2005
			DE 60203562 T2 09-02-2006
			EP 1262569 A1 04-12-2002
			JP 3840555 B2 01-11-2006
			JP 2003049231 A 21-02-2003
			US 2003075247 A1 24-04-2003

WO 2015051952	A1	16-04-2015	EP 2859979 A1 15-04-2015
			WO 2015051952 A1 16-04-2015

EP 2071128	A2	17-06-2009	CA 2645380 A1 13-06-2009
			EP 2071128 A2 17-06-2009
			JP 5419433 B2 19-02-2014
			JP 2009144717 A 02-07-2009
			US 2010008778 A1 14-01-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C22C19/05
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 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)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2013/083101 A1 (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]; SINGER ROBERT F [DE]; AFFELDT ERNST [DE];) 13. Juni 2013 (2013-06-13) Ansprüche 5,10 -----	1-5
A	EP 1 262 569 A1 (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND [JP]; NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE [JP] 4. Dezember 2002 (2002-12-04) Absätze [0008], [0010], [0047] -----	1-5
A	WO 2015/051952 A1 (SIEMENS AG [DE]) 16. April 2015 (2015-04-16) Tabelle 1 -----	1-5
A	EP 2 071 128 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 17. Juni 2009 (2009-06-17) Ansprüche 3,4; Tabellen 1,2 -----	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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

20. März 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/04/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rolle, Susett

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/051630

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013083101 A1	13-06-2013	EP 2788518 A1	15-10-2014
		US 2014356183 A1	04-12-2014
		WO 2013083101 A1	13-06-2013

EP 1262569 A1	04-12-2002	CA 2387828 A1	30-11-2002
		DE 60203562 D1	12-05-2005
		DE 60203562 T2	09-02-2006
		EP 1262569 A1	04-12-2002
		JP 3840555 B2	01-11-2006
		JP 2003049231 A	21-02-2003
		US 2003075247 A1	24-04-2003

WO 2015051952 A1	16-04-2015	EP 2859979 A1	15-04-2015
		WO 2015051952 A1	16-04-2015

EP 2071128 A2	17-06-2009	CA 2645380 A1	13-06-2009
		EP 2071128 A2	17-06-2009
		JP 5419433 B2	19-02-2014
		JP 2009144717 A	02-07-2009
		US 2010008778 A1	14-01-2010
