

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87112012.7**

51 Int. Cl. 4: **C22C 32/00**

22 Anmeldetag: **19.08.87**

30 Priorität: **08.09.86 CH 3593/86**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.03.88 Patentblatt 88/12

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI SE

71 Anmelder: **BBC Brown Boveri
Aktiengesellschaft**

CH-5401 Baden(CH)

72 Erfinder: **Jongenburger, Peter
Röthlerholzstrasse 6
CH-5406 Baden(CH)
Erfinder: Singer, Robert, Dr.
Höhenweg 35c
CH-5417 Untersiggenthal(CH)**

54 **Oxyddispersionsgehärtete Superlegierung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit auf der Basis von Nickel.**

57 **Oxyddispersionsgehärtete Superlegierung mit verbesserter Korrosions-und Oxydationsbeständigkeit auf der Basis von Nickel mit der nachfolgenden Zusammensetzung:**

Cr = 17 - 18 Gew.-%

Al = 6 - 7 Gew.-%

Mo = 2 - 2,5 Gew.-%

W = 3 - 3,5 Gew.-%

Ta = 2 - 2,5 Gew.-%

Zr < 0,2 Gew.-%

B < 0,02 Gew.-%

C < 0,1 Gew.-%

Y₂O₃ = 1 - 1,5 Gew.-%

Ni = Rest

EP 0 260 465 A1

Oxyddispersionsgehärtete Superlegierung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit auf der Basis von Nickel

Technisches Gebiet:

Oxyddispersionsgehärtete Superlegierungen auf der Basis von Nickel, welche dank ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen beim Bau thermisch und mechanisch hochbeanspruchter thermischer Maschinen Verwendung finden. Bevorzugte Verwendung als Schaufelwerkstoffe für Gasturbinen.

Die Erfindung bezieht sich auf die Weiterentwicklung von oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierungen mit insgesamt optimalen Eigenschaften bezüglich Hochtemperaturfestigkeit, Langzeitstabilität und Widerstand gegen Oxydation und Korrosion in aggressiver Atmosphäre.

Insbesondere betrifft sie eine oxyddispersionsgehärtete Superlegierung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit auf der Basis von Nickel.

Stand der Technik:

Zum Stand der Technik wird folgende Literatur zitiert:

-G.H. Gessinger, Powder Metallurgy of Superalloys, Butterworths, London, 1984

-R.F. Singer and E. Arzt, To be published in: Conf. Proc. "High Temperature Materials for Gas Turbines", Liège, Belgium, Oktober 1986

-J.S. Benjamin, Metall. Trans., 1970, 1, 2943 - 2951.

Im Verlauf der vergangenen Jahre ist eine neue Klasse von hochwarmfesten Superlegierungen, insbesondere für Bauteile thermischer Maschinen (Gasturbinenschaufeln) entwickelt worden. Es handelt sich um Nickelbasislegierungen, welche fein verteilte Dispersoide in Form von Oxyden enthalten. Meistens handelt es sich bei letzteren um Y_2O_3 -Partikel. Eine der bekanntesten derartigen oxyddispersionsgehärteten Legierungen ist die von INCO unter dem Handelsnamen MA 6000 erhältliche Nickelbasislegierung folgender Zusammensetzung:

Cr = 15,0 Gew.-%

Al = 4,5 Gew.-%

Ti = 2,5 Gew.-%

Mo = 2,0 Gew.-%

N = 4,0 Gew.-%

Ta = 2,0 Gew.-%

Zr = 0,15 Gew.-%

B = 0,01 Gew.-%

C = 0,05 Gew.-%

Y_2O_3 = 1,1 Gew.-%

Ni = Rest

(Vergl. H.F. Merrick, L.R. Curwick and Y.G. Kim, Nasa Report CR-135150, Contract NAS-3-19694, 1977, Cleveland, Ohio, USA und R.C. Benn, L.R. Curwick and G.A.J. Hack, Powder Met. 1981, No. 4, p. 191-195).

Obwohl diese Legierung bei hohen Temperaturen vorzügliche mechanische Eigenschaften hat, genügt sie im Hinblick auf Oxydations- und Sulfidationsbeständigkeit in zahlreichen Verwendungsfällen den Anforderungen des Betriebes nicht.

Um die Antikorrosionseigenschaften zu verbessern, hat INCO eine neue Legierung entwickelt. Sie hat folgende Zusammensetzung:

Cr = 20,0 Gew.-%

Al = 6,0 Gew.-%

Mo = 2,0 Gew.-%

W = 3,5 Gew.-%

Zr = 0,19 Gew.-%

B = 0,01 Gew.-%
 C = 0,05 Gew.-%
 Y_2O_3 = 1,1 Gew.-%
 Ni = Rest

- 5 Diese, gegenüber MA 6000 erhöhte Cr- und Al-Gehalte aufweisende Legierung hat zwar verbesserte Korrosionsbeständigkeit, neigt aber durch Bildung spröder Phasen in bestimmten Temperaturbereichen zu Instabilitäten, welche die mechanischen Eigenschaften verschlechtern.

10 Darstellung der Erfindung:

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine oxyddispersionsgehärtete Superlegierung auf der Basis von Nickel anzugeben, die bei Wahrung höchstmöglicher Warmfestigkeit, insbesondere Kriechgrenze, unter Vermeidung der Bildung von spröden Phasen eine erhöhte Beständigkeit gegen Sulfidation aufweist. Die Legierung soll langfristig stabil sein und sich auch im Verlaufe längerer Betriebsdauer nicht verändern.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die eingangs erwähnte Superlegierung auf Nickelbasis die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

- 20 Cr = 17,0 Gew.-%
 Al = 6,0 Gew.-%
 Mo = 2,0 Gew.-%
 W = 3,5 Gew.-%
 Ta = 2,0 Gew.-%
 Zr = 0,15 Gew.-%
 25 B = 0,01 Gew.-%
 C = 0,05 Gew.-%
 Y_2O_3 = 1,1 Gew.-%
 Ni = Rest

30

Weg zur Ausführung der Erfindung:

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutert.

35

Ausführungsbeispiel I:

Es wurde eine Legierung der nachfolgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 40 Cr = 17,0 Gew.-%
 Al = 6,0 Gew.-%
 Mo = 2,0 Gew.-%
 W = 3,5 Gew.-%
 Ta = 2,0 Gew.-%
 45 Zr = 0,15 Gew.-%
 B = 0,01 Gew.-%
 C = 0,05 Gew.-%
 Y_2O_3 = 1,1 Gew.-%
 Ni = Rest

- 50 Zunächst wurde eine Schmelze obiger Zusammensetzung, jedoch ohne Y_2O_3 hergestellt und durch Gaszerstäubung mittels Argon unter hohem Druck in ein Pulver übergeführt. Das Pulver war vergleichsweise grobkörnig. Partikel von über 300 μm Durchmesser wurden mittels Sieb zurückgehalten. Die darunter liegenden Fraktionen wurden weiter verwendet. Das Legierungspulver wurde mit feinem Y_2O_3 -Pulver mit maximalem Partikeldurchmesser von 1 μm bei maximalem Kristallitdurchmesser von 100 nm gemischt.
- 55 Dann wurde die Pulvermischung während 36 h unter Argonatmosphäre im Attritor mechanisch legiert. Der Attritor S-1, Fa. Netzsch, Bundesrepublik Deutschland hatte 3 Liter Inhalt und eine Füllung von 12 kg Stahlkugeln. Die Kapazität für das Pulver betrug 1 kg.

Das mechanisch legierte Pulver wurde nun in eine Dose aus weichem Stahl von 73 mm Aussendurchmesser und 75 mm Höhe abgefüllt. Das Ganze wurde unter Vakuum auf 300°C erhitzt und die Dose luftdicht verschweisst. Nun wurde das eingekapselte Pulver in einer Strangpresse bei einer Temperatur von 975°C zu einer Stange verpresst. Diese hatte einen Durchmesser von ca. 19,5 mm (Reduktionsverhältnis der Strangpresse = 14:1). Die Stahloberflächenschicht wurde durch Abdrehen entfernt, so dass die Stange schliesslich einen Durchmesser von 18 mm aufwies. Die Stange wurde nun einem Zonenglühprozess unterworfen.

Mit einem Temperaturgradienten, welcher den Wert von 8°C/mm überstieg, wurden längsgerichtete Körner mit einem Längen-zu Breitenverhältnis von mehr als 10 erreicht.

Die mechanischen Eigenschaften wurden untersucht. Insbesondere wurde die Zeitstandfestigkeit (Kriechgrenze) für eine Zeitdauer von $5 \cdot 10^4$ h bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Werte betrugen:

Temperatur (°C)	Zeitstandfestigkeit (MPa)
800	215
900	158
1000	138

Der Oxydations- und Korrosionswiderstand war besser als derjenige der bekannten Legierung mit dem Handelsnamen MA 6000.

Es wurden Proben mit glatter Oberfläche einem Temperaturzyklus in Luft unterworfen und die spezifische Gewichtsveränderung per Flächeneinheit nach 1000 Zyklen bestimmt. Ein Zyklus dauerte ungefähr eine Stunde: Der Probekörper wurde auf eine Temperatur von 1000 °C aufgeheizt und während 1h bei dieser Temperatur belassen. Dann wurde er mit einer Geschwindigkeit von 500 °C/min abgekühlt und wieder erhitzt, und so fort. Die Gewichtsveränderung ist ein Mass für die Oxydationsbeständigkeit.

Im vorliegenden Fall betrug die Gewichtsveränderung
+ 0,5 mg/cm² Oberfläche

Im Vergleich die Legierung MA 6000
-10,5 mg/cm²

Ausführungsbeispiel II:

Es wurde eine Legierung der nachfolgenden Zusammensetzung hergestellt.

Cr = 17,0 Gew.-%
Al = 6,0 Gew.-%
Mo = 2,0 Gew.-%
W = 3,5 Gew.-%
Ta = 2,0 Gew.-%
Hf = 1,0 Gew.-%
Zr = 0,15 Gew.-%
B = 0,01 Gew.-%
C = 0,05 Gew.-%
Y₂O₃ = 1,1 Gew.-%
Ni = Rest

Die Pulverherstellung und die Weiterverarbeitung erfolgte nach den unter Beispiel I angegebenen Verfahrensschritten.

Die an Proben gemessene Zeitstandfestigkeit (Kriechgrenze) für eine Zeitdauer von $5 \cdot 10^4$ h betrug in Funktion der Temperatur:

	Temperatur (°C)	Zeitstandfestigkeit (MPa)
	800	221
5	900	165
	1000	140

Die Oxydationsbeständigkeit wurde durch Gewichtsveränderung gemäss Definition in Beispiel I bestimmt und betrug
 + 0,5 mg/cm² Oberfläche.

Ausführungsbeispiel III:

Es wurde eine Legierung der nachfolgenden Zusammensetzung hergestellt:

Cr = 17,0 Gew.-%
 Al = 6,0 Gew.-%
 Co = 10,0 Gew.-%
 Ta = 5,0 Gew.-%
 Zr = 0,15 Gew.-%
 B = 0,01 Gew.-%
 C = 0,05 Gew.-%
 Y₂O₃ = 1,1 Gew.-%
 Ni = Rest

Die Pulverherstellung und die Weiterverarbeitung erfolgte nach den unter Beispiel I angegebenen Verfahrensschritten.

Die an Proben gemessene Zeitstandfestigkeit (Kriechgrenze) für eine Zeitdauer von 5•10⁴ h betrug in
 Funktion der Temperatur:

	Temperatur (°C)	Zeitstandfestigkeit (MPa)
35	800	205
	900	145
	1000	115

Die Oxydationsbeständigkeit wurde durch Gewichtsveränderung gemäss Definition in Beispiel I bestimmt und betrug
 + 0,4 mg/cm² Oberfläche.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Vorzugsweise können die Legierungen im Rahmen der nachfolgenden Zusammensetzungsgrenzen liegen:

Cr = 17 - 18 Gew.-%
 Al = 6 - 7 Gew.-%
 Mo = 2 - 2,5 Gew.-%
 W = 3 - 3,5 Gew.-%
 Ta = 2 - 2,5 Gew.-%
 Zr < 0,2 Gew.-%
 B < 0,02 Gew.-%
 C < 0,1 Gew.-%
 Y₂O₃ = 1 - 1,5 Gew.-%
 Ni = Rest

Eine weitere vorteilhafte Gruppe mit Hafniumzusatz hat die nachfolgende Zusammensetzung:

Cr = 17 - 18 Gew.-%
 Al = 6 - 7 Gew.-%

- Mo = 2 - 2,5 Gew.-%
W = 3 - 3,5 Gew.-%
Ta = 2 - 2,5 Gew.-%
Hf = 0,5 - 1,5 Gew.-%
5 Zr < 0,2 Gew.-%
B < 0,02 Gew.-%
C < 0,1 Gew.-%
Y₂O₃ = 1 - 1,5 Gew.-%
Ni = Rest
- 10 Das Hafnium verbessert insbesondere die Querfestigkeit.
Die Legierungen können gemäss nachfolgender Darstellung auch Kobalt als Legierungselement enthalten:
- Cr = 16 - 18 Gew.-%
Al = 6 - 7 Gew.-%
15 Co = 8 - 10 Gew.-%
Ta = 5 - 7 Gew.-%
Zr < 0,2 Gew.-%
B < 0,02 Gew.-%
C < 0,1 Gew.-%
20 Y₂O₃ = 1 - 1,5 Gew.-%
Ni = Rest
- Kobalt steigert die Festigkeit und verbessert die Verarbeitbarkeit.
Insbesondere erweist sich auch die nachfolgende Zusammensetzung als vorteilhaft:
- Cr = 17,0 Gew.-%
25 Al = 6,0 Gew.-%
Co = 8,0 Gew.-%
Ta = 6,5 Gew.-%
Zr = 0,15 Gew.-%
B = 0,01 Gew.-%
30 C = 0,05 Gew.-%
Y₂O₃ = 1,1 Gew.-%
Ni = Rest

35 Ansprüche

1. Oxyddispersionsgehärtete Superlegierung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit auf der Basis von Nickel, dadurch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:
40 Cr = 17 - 18 Gew.-%
Al = 6 - 7 Gew.-%
Mo = 2 - 2,5 Gew.-%
W = 3 - 3,5 Gew.-%
Ta = 2 - 2,5 Gew.-%
45 Zr < 0,2 Gew.-%
B < 0,02 Gew.-%
C < 0,1 Gew.-%
Y₂O₃ = 1 - 1,5 Gew.-%
Ni = Rest
2. Oxyddispersionsgehärtete Superlegierung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit auf der Basis von Nickel, dadurch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:
50 Cr = 17,0 Gew.-%
Al = 6,0 Gew.-%
Mo = 2,0 Gew.-%
W = 3,5 Gew.-%
55 Ta = 2,0 Gew.-%
Zr = 0,15 Gew.-%
B = 0,01 Gew.-%

C = 0,05 Gew.-%
 Y_2O_3 = 1,1 Gew.-%
 Ni = Rest

3. Oxyddispersionsgehärtete Superlegierung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit auf der Basis von Nickel, dadurch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

Cr = 17 - 18 Gew.-%
 Al = 6 - 7 Gew.-%
 Mo = 2 - 2,5 Gew.-%
 W = 3 - 3,5 Gew.-%
 Ta = 2 - 2,5 Gew.-%
 Hf = 0,5 - 1,5 Gew.-%
 Zr < 0,2 Gew.-%
 B < 0,02 Gew.-%
 C < 0,1 Gew.-%
 Y_2O_3 = 1 - 1,5 Gew.-%
 Ni = Rest

4. Oxyddispersionsgehärtete Superlegierung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit auf der Basis von Nickel, dadurch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

Cr = 17,0 Gew.-%
 Al = 6,0 Gew.-%
 Mo = 2,0 Gew.-%
 W = 3,5 Gew.-%
 Ta = 2,0 Gew.-%
 Hf = 1,0 Gew.-%
 Zr = 0,15 Gew.-%
 B = 0,01 Gew.-%
 C = 0,05 Gew.-%
 Y_2O_3 = 1,1 Gew.-%
 Ni = Rest

5. Oxyddispersionsgehärtete Superlegierung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit auf der Basis von Nickel, dadurch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

Cr = 16 - 18 Gew.-%
 Al = 6 - 7 Gew.-%
 Co = 8 - 10 Gew.-%
 Ta = 5 - 7 Gew.-%
 Zr < 0,2 Gew.-%
 B < 0,02 Gew.-%
 C < 0,1 Gew.-%
 Y_2O_3 = 1 - 1,5 Gew.-%
 Ni = Rest

6. Oxyddispersionsgehärtete Superlegierung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit auf der Basis von Nickel, dadurch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

Cr = 17,0 Gew.-%
 Al = 6,0 Gew.-%
 Co = 10,0 Gew.-%
 Ta = 5,0 Gew.-%
 Zr = 0,15 Gew.-%
 B = 0,01 Gew.-%
 C = 0,05 Gew.-%
 Y_2O_3 = 1,1 Gew.-%
 Ni = Rest

7. Oxyddispersionsgehärtete Superlegierung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit auf der Basis von Nickel, dadurch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

Cr = 17,0 Gew.-%
 Al = 6,0 Gew.-%
 Co = 8,0 Gew.-%
 Ta = 6,5 Gew.-%
 Zr = 0,15 Gew.-%

B = 0,01 Gew.-%
 C = 0,05 Gew.-%
 Y_2O_3 = 1,1 Gew.-%
 Ni = Rest

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 2012

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	US-A-3 926 568 (BENJAMIN et al.) * Patentansprüche 1-12 * ---	1-7	C 22 C 32/00
A	US-A-3 754 902 (BOONE et al.) * Patentansprüche 1,2; Spalte 3, Zeilen 1-19 * ---	1-7	
A	US-A-4 386 976 (BENN et al.) * Patentansprüche 1-6 * ---	1-7	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 100, Nr. 12, 19. März 1984, Seite 266, Zusammenfassung Nr. 90013s, Columbus, Ohio, US; & JP-A-58 193 335 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 11.11.1983 * Zusammenfassung * -----	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 22 C 32/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-12-1987	Prüfer LIPPENS M.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	