

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 774 526 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

21.05.1997 Patentblatt 1997/21

(51) Int Cl.⁶: **C22C 19/05, C22F 1/10**

(21) Anmeldenummer: **96810754.0**

(22) Anmeldetag: **07.11.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE FR GB

(30) Priorität: **17.11.1995 DE 19542920**

(71) Anmelder: **ASEA BROWN BOVERI AG**

5400 Baden (CH)

(72) Erfinder:

- **Nazmy, Mohamed, Dr.**
5442 Fislisbach (CH)

- **Nosedà, Corrado**

5453 Remetschwil (CH)

- **Rösler, Joachim, Dr.**

D-38116 Braunschweig (DE)

- **Staubli, Markus**

5605 Dottiken (CH)

(74) Vertreter: **Kaiser, Helmut, Dr. et al**

Asea Brown Boveri AG

Immaterialgüterrecht (TEI)

Haselstrasse 16/699 I

5401 Baden (CH)

(54) **Eisen-Nickel-Superlegierung vom Typ IN 706**

(57) Die Eisen-Nickel-Superlegierung vom Typ IN 706 weist einen Zusatz von 0,02 bis 0,3 Gewichtsprozent Bor und/oder 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent Hafnium auf. Durch diesen Zusatz wird gegenüber einer zuzatzfreien Eisen-Nickel-Superlegierung vom Typ IN 706 bei nur geringfügig herabgesetzter Warmfestigkeit prak-

tisch eine Verdoppelung der Duktilität erreicht.

Diese Legierung eignet sich besonders als Werkstoff für Rotoren grosser Gasturbinen. Sie verfügt über eine ausreichend hohe Warmfestigkeit. Beim Auftreten von lokal wirkenden Temperaturgradienten können sich wegen der hohen Duktilität der Legierung unerwünschte Spannungen nur sehr schwach ausbilden.

EP 0 774 526 A1

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

Bei der Erfindung wird ausgegangen von einer Eisen-Nickel-Superlegierung vom Typ IN 706. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines hochtemperaturbeständigen Werkstoffkörpers aus einem von dieser Legierung gebildeten Ausgangskörpers. Eisen-Nickel-Superlegierungen von Typ IN 706 zeichnen sich bei Temperaturen um 700°C durch hohe Festigkeit aus und werden daher in thermischen Maschinen, wie insbesondere Gasturbinen, mit Vorteil eingesetzt. Die Zusammensetzung der Legierung IN 706 kann innerhalb der nachfolgend angegebenen Grenzbereiche schwanken:

max. 0,02	Kohlenstoff
max. 0,10	Silicium
max. 0,20	Mangan
max. 0,002	Schwefel
max. 0,015	Phosphor
15 bis 18	Chrom
40 bis 43	Nickel
0,1 bis 0,3	Aluminium
max. 0,30	Kobalt
1,5 bis 1,8	Titan
max. 0,30	Kupfer
2,8 bis 3,2	Niob
Rest	Eisen.

STAND DER TECHNIK

Die Erfindung nimmt Bezug auf einen Stand der Technik von Eisen-Nickel-Superlegierungen von Typ IN 706 wie er etwa von J.H.Moll et al. "The Microstructure of 706, a New Fe-Ni-Base Superalloy" Met. Trans. 1971, vol.2, pp. 2143-2151, und "Heat Treatment of 706 Alloy for Optimum 1200°F Stress-Rupture Properties" Met. Trans. 1971, vol. 2, pp.2153-2160, beschrieben ist.

In diesem Stand der Technik wird darauf hingewiesen, dass die Duktilität der Legierung IN 706 bei Temperaturen um 650°C relativ gering ist, und dass es durch bestimmte Wärmebehandlungsverfahren möglich ist, die Duktilität von Schmiedeteilen aus der Legierung IN 706 zu erhöhen. Typische Wärmebehandlungsverfahren umfassen je nach Gefügestruktur eines aus der Legierung IN 706 geschmiedeten Ausgangskörpers folgende Verfahrensschritte:

Lösungsglühen des Ausgangskörpers bei einer Temperatur von 980°C über einen Zeitraum von 1h,
 Abkühlen des lösungsgeglühten Ausgangskörpers mit Luft,
 Ausscheidungshärten bei einer Temperatur von 840 über einen Zeitraum von 3h,
 Abkühlen mit Luft,
 Ausscheidungshärten bei einer Temperatur von 720°C, über einen Zeitraum von 8h,
 Abkühlen mit einer Abkühlrate von ca. 55°C/h auf 620°C,
 Ausscheidungshärten bei einer Temperatur von 620°C über einen Zeitraum von 8h, und
 Abkühlen mit Luft, bzw.
 Lösungsglühen des Ausgangskörpers bei Temperaturen um 900°C über 1h,
 Abkühlen mit Luft,
 Ausscheidungshärten bei 720°C über einen Zeitraum von 8h,
 Abkühlen mit einer Abkühlrate von ca. 55°C/h auf 620°C,
 Ausscheidungshärten bei 620°C über 8h, und
 Abkühlen mit Luft.

Aus dem Aufsatz von D.A. Woodford "Environmental Damage of a Cast Nickel Base Superalloy" Met.Trans.A, Feb. 1981, vol. 12A, pp.299-307, ist es ferner bekannt, dass durch Zusätze von Bor und Hafnium zur Nickelbasis-Superlegierung vom Typ IN 738 die Anfälligkeit gegenüber Schäden vermindert wird, die durch Sauerstoffzutritt bedingt sind. Durch diese Zusätze wird eine unerwünschte Materialversprödung vermindert.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Der Erfindung, wie sie in den Patentansprüchen 1 und 4 definiert ist, liegt die Aufgabe zugrunde, eine Eisen-Nickel-Superlegierung vom Typ IN 706 zu schaffen, welche sich bei hoher Warmfestigkeit durch grosse Duktilität auszeichnet, und zugleich ein Verfahren anzugeben, mit dem die Duktilität eines aus dieser Legierung gebildeten Werkstoffkörpers zusätzlich verbessert werden kann.

Die erfindungsgemässe Legierung zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass sie gegenüber einer zusatzfreien Eisen-Nickel-Superlegierung vom Typ IN 706 bei nur geringfügig herabgesetzter Warmfestigkeit praktisch eine doppelt so grosse Langzeitduktilität aufweist. Durch geeignet bemessene Zusätze an Bor und/oder Hafnium wird die durch Spannungskräfte unterstützte Oxidation der Korngrenzen des Legierungsgefüges vermindert. Unerwünschte Materialermüdungsphänomene, wie Kerbversprödung und Spannungsrisswachstum, werden so ganz wesentlich reduziert. Daher eignet sich diese Legierung besonders als Werkstoff für Rotoren grosser Gasturbinen. Die Legierung verfügt über eine ausreichend hohe Warmfestigkeit. Beim Auftreten von lokal wirkenden Temperaturgradienten wirken sich wegen der hohen Duktilität der Legierung unerwünschte Spannungskräfte nur sehr gering in der Gefügestruktur aus. Durch geeignete Wärmebehandlungsschritte, die Lösungsglühen, Abkühlen und Ausscheidungshärten umfassen, kann die Duktilität der erfindungsgemässen Legierung zusätzlich noch weiter verbessert werden.

Bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung und die damit erzielbaren weiteren Vorteile werden nachfolgend näher erläutert.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

In einem Vakuumofen wurden drei Eisen-Nickel-Superlegierungen A, B und C vom Typ IN 706 erschmolzen. Die Zusammensetzungen dieser Legierungen sind nachfolgend tabellarisch zusammengestellt:

Legierung	A	B	C
Kohlenstoff	0,01	0,01	0,01
Silicium	0,04	0,04	0,04
Mangan	0,12	0,12	0,12
Schwefel	<0,001	<0,001	<0,001
Phosphor	0,005	0,005	0,005
Chrom	16,03	16,03	16,03
Nickel	41,9	41,9	41,9
Aluminium	0,19	0,19	0,19
Kobalt	0,01	0,01	0,01
Titan	1,67	1,67	1,67
Kupfer	<0,01	<0,01	<0,01
Niob	2,95	2,95	2,95
Bor	-	0,2	-
Hafnium	-	-	1,0
Eisen	Rest	Rest	Rest

Diese Legierungen wurden bei einer Temperatur von 980°C während 1h lösungsgeglüht, anschliessend mit Luft auf Raumtemperatur abgekühlt und sodann einer Ausscheidungshärtung unterzogen, welche in einer 10-stündigen Wärmebehandlung bei 730°C, einer nachfolgenden Abkühlung im Ofen auf 620°C und einer sich anschliessenden 16-stündigen Wärmebehandlung bei 620°C bestand. Die hierbei gebildeten Werkstoffkörper A', B', C' wurden mit Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus dem Werkstoffkörpern wurden rotationssymmetrische Probekörper für Zugversuche gedreht. Diese Versuchskörper waren an ihren beiden Enden jeweils mit einem in eine Prüfmaschine einsetzbaren Gewinde versehen und wiesen jeweils einen zwischen zwei Messmarken verlaufenden rundstabförmigen Abschnitt von 5 mm Durchmesser und ca. 24,48 mm Länge auf. Bei einer Temperatur von 705°C wurden die Probekörper mit Dehnungsraten von $7,09 \cdot 10^{-5} [s^{-1}]$ und $7,09 \cdot 10^{-7} [s^{-1}]$ bis zum Bruch gedehnt. Die hierbei ermittelten Werte von Zugfestigkeit und Bruchdehnung sind nachfolgend tabellarisch zusammengestellt.

Werkstoffkörper	Dehnungsrate [s ⁻¹]		Zugfestigkeit [MPa] bei 705°C	Bruchdehnung [%] bei 705°C
	7,09·10 ⁻⁵	7,09·10 ⁻⁷		
A'	x		705	16,4
A'		x	597	6,7
B'	x		765	13,6
B'	x		752	11,1
B'		x	541	12,0
C'	x		708	14,4
C'		x	570	10,6

Aus den ermittelten Werten ist ersichtlich, dass bei einer Temperatur von 705°C und bei langsamer Dehnung die Bruchdehnungen bei den von den erfindungsgemässen Legierungen gebildeten Werkstoffkörpern B' und C' ca. 50 bis 80% höher sind als die Bruchdehnung bei dem von der Legierung nach dem Stand der Technik gebildeten Werkstoffkörper A'. Entsprechend sind bei einer Temperatur von 705°C und bei schneller Dehnung die Zugfestigkeiten bei den von den erfindungsgemässen Legierungen gebildeten Werkstoffkörpern B' und C' mindestens ebenso gut wie die Zugfestigkeit bei dem von der Legierung nach dem Stand der Technik gebildeten Werkstoffkörper A'.

Bei der langsamen Dehnungsrate hat der Werkstoff ausreichend Zeit zu relaxieren. Daher sind die hierbei ermittelten Festigkeitswerte nicht so aussagekräftig wie die bei der schnelleren Dehnungsrate ermittelten. Bei der langsamen Dehnungsrate hat der in der Umgebung enthaltene Sauerstoff hingegen ausreichend Zeit, um versprödet wirkende Korngrenzen effekte zu verursachen. Daher sind die bei der langsamen Dehnungsrate ermittelten Bruchdehnungswerte aussagekräftiger als die bei der schnellen Dehnungsrate ermittelten. Die von den erfindungsgemässen Legierungen gebildeten Werkstoffkörper B' und C' übertreffen daher bei 705°C hinsichtlich ihrer Duktilität den von der Legierung nach dem Stand der Technik hergestellten Werkstoffkörper A' bei weitem und sind ihm hinsichtlich seiner Warmfestigkeit mindestens ebenbürtig. Von den erfindungsgemässen Legierungen gebildete Werkstoffkörper können mit grossem Vorteil als Rotoren grosser Gasturbinen verwendet werden, da sie über eine ausreichend hohe Warmfestigkeit verfügen, und da wegen der hohen Duktilität des Materials nicht zu vermeidende lokale Temperaturgradienten lokal nur geringe Spannungen aufbauen können.

Die vorgenannten Eigenschaften werden mit den erfindungsgemässen Legierungen erreicht, wenn der Anteil an Bor 0,02 bis 0,3 Gewichtsprozent und derjenige an Hafnium 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent beträgt. Bei einem geringeren Anteil an Bor bzw. Hafnium werden die Korngrenzen der Legierungen nicht mehr beeinflusst und tritt Versprödung ein. Bei einem zu grossen Anteil an Bor bzw. Hafnium wird die Warmverformbarkeit der Legierungen verschlechtert.

Für viele Anwendungen ausreichend gute Werkstoffkörper lassen sich erreichen, wenn bei Temperaturen zwischen 900°C und 1000°C lösungsgeglüht und anschliessend in einer ersten Stufe bei Temperaturen zwischen 700°C und 760°C und in einer zweiten Stufe bei Temperaturen zwischen 600°C und 650°C ausscheidungsgehärtet wird.

Durch geeignetes Abkühlen kann die Duktilität der erfindungsgemässen Legierung noch erheblich verbessert werden. Zu bevorzugen ist hierbei eine zwischen 0,5 und 20 [°C/min] liegenden Abkühlrate, mit der das Material von der beim Lösungsgeglühen vorgesehenen Glüh Temperatur auf die bei der Ausscheidungshärtung vorgesehene Temperatur geführt wird.

zu empfehlen ist es, dass auch der Übergang von der ersten auf die zweiten Stufe beim Ausscheidungshärten durch Abkühlen im Ofen ausgeführt wird.

Das Lösungsgeglühen sollte je nach Grösse des Ausgangskörpers über einen Zeitraum von höchstens 15h bei Temperaturen zwischen 900 und 1000°C ausgeführt werden.

Das durch Halten bei bestimmten Temperaturen bewirkte Ausscheidungshärten sollte bevorzugt über einen Zeitraum von mindestens 10h und höchstens 70h ausgeführt werden. Beim Ausscheidungshärten sollte der lösungsgeglühte Ausgangskörper in der ersten Stufe über einen Zeitraum von mindestens 10h und höchstens 50h und in der zweiten Stufe über einen Zeitraum von mindestens 5h und höchstens 20h auf Temperatur gehalten werden.

Patentansprüche

1. Eisen-Nickel-Superlegierung vom Typ IN 706 mit einem Zusatz von 0,02 bis 0,3 Gewichtsprozent Bor und/oder 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent Hafnium.
2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Borgehalt ca. 0,2 Gewichtsprozent beträgt.

EP 0 774 526 A1

3. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hafniumgehalt ca. 1 Gewichtsprozent beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung eines hochtemperaturbeständigen Werkstoffkörpers aus einem von der Legierung gemäss Patentanspruch 1 gebildeten Ausgangskörper, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausgangskörper in einem Ofen bei Temperaturen zwischen 900°C und 1000°C lösungsgeglüht und anschliessend in einer ersten Stufe bei Temperaturen zwischen 700°C und 760°C und in einer zweiten Stufe bei Temperaturen zwischen 600°C und 650°C ausscheidungsgehärtet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der lösungsgeglühte Ausgangskörper vor dem Ausscheidungshärten mit Luft auf Raumtemperatur abgekühlt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der lösungsgeglühte Ausgangskörper mit einer zwischen 0,5 und 20 [°C/min] liegenden Abkühlrate von der beim Lösungsglühen vorgesehenen Glühtemperatur auf die bei der Ausscheidungshärtung vorgesehene Temperatur geführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Übergang von der ersten auf die zweiten Stufe durch Abkühlen im Ofen ausgeführt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 81 0754

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	METALLURGICAL TRANSACTIONS, Bd. 2, August 1971, NEW YORK, US, Seiten 2143-2151, XP000615561 MOLL J H ET AL: "THE MICROSTRUCTURE OF 706, A NEW FE-NI-BASE SUPERALLOY" ---	1	C22C19/05 C22F1/10
A,D	METALLURGICAL TRANSACTIONS, Bd. 2, August 1971, NEW YORK, US, Seiten 2153-2160, XP000615562 MOLL J H ET AL: "HEAT TREATMENT OF 706 ALLOY FOR OPTIMUM 1200 F STRESS-RUPTURE PROPERTIES" ---	1	
A,D	METALLURGICAL TRANSACTIONS A, Bd. 12A, Februar 1981, NEW YORK, US, Seiten 299-308, XP000615565 WOODFORD D A: "ENVIRONMENTAL DAMAGE OF A CAST NICKEL BASE SUPERALLOY" ---	1	
A	US 5 415 712 A (S. V. THAMBOO) * Spalte 1; Anspruch 1 *	1	
A	DE 21 05 745 A (HENRY WIGGIN & CO. LTD.) * Anspruch 1 *	1	
A	DE 22 23 114 A (CARPENTER TECHNOLOGY CORP.) * Anspruch 2 *	1	
A	GB 999 439 A (ALLEGHENY LUDLUM STEEL CORPORATION) * Anspruch 1 *	1	
A	GB 2 023 649 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION) * Ansprüche 1,2 * -----	1,4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	23. Januar 1997	Sutor, W	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1501 03/82 (P04C03)