

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 805 223 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:

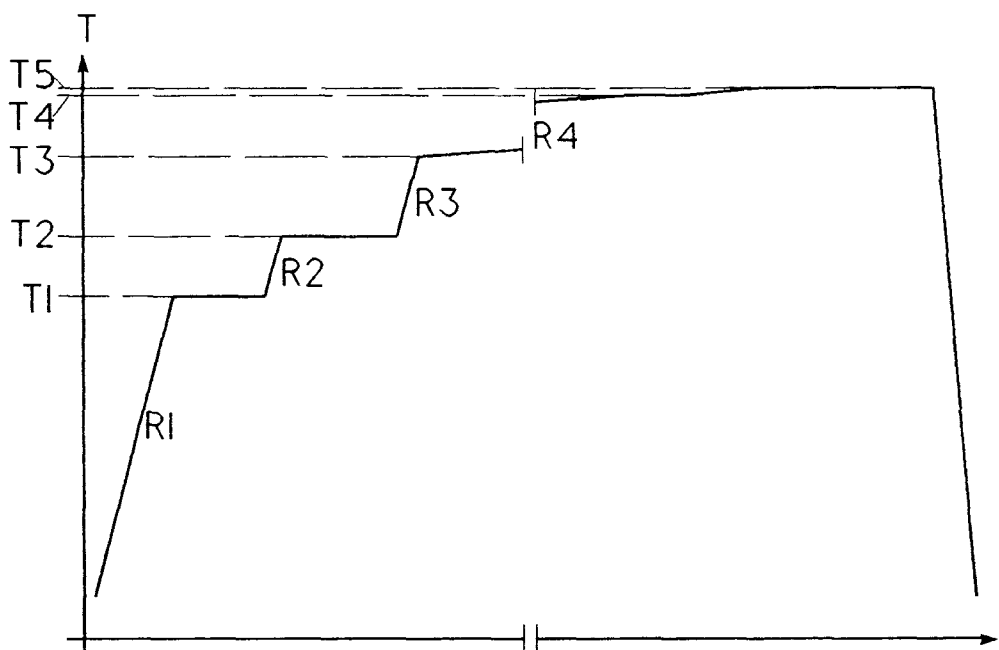
**05.11.1997 Patentblatt 1997/45**(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C30B 33/00, C22F 1/10**(21) Anmeldenummer: **97810201.0**(22) Anmeldetag: **07.04.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE DE ES FR GB SE**(30) Priorität: **29.04.1996 DE 19617093**(71) Anmelder: **ABB RESEARCH LTD.****8050 Zürich (CH)**(72) Erfinder: **Konter, Maxim****5417 Untersiggenthal (CH)**(74) Vertreter: **Klein, Ernest et al****Asea Brown Boveri AG****Immaterialgüterrecht(TEI)****Haselstrasse 16/699 I****5401 Baden (CH)****(54) Wärmebehandlungsverfahren für Werkstoffkörper aus Nickel-Basis-Superlegierungen**

(57) Bei einem Wärmebehandlungsverfahren für Werkstoffkörper aus Nickel-Basis-Superlegierungen, insbesondere für Einkristalle aus Nickel-Basis-Superlegierungen, umfasst das Wärmebehandlung des Werkstoffkörpers folgende Schritte: Glühen bei 850°C bis

1100°C, erwärmen auf 1200°C, erwärmen auf eine Temperatur  $1200^{\circ}\text{C} < T \leq 1300^{\circ}\text{C}$  mit einer Aufheizrate kleiner gleich  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , einen mehrstufigen Homogenisierungs- und Lösungsprozess bei einer Temperatur  $1300^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1315^{\circ}\text{C}$ .

**Fig. 4****EP 0 805 223 A1**

**Beschreibung****Technisches Gebiet**

5 Die Erfindung betrifft ein Wärmebehandlungsverfahren für Werkstoffkörper aus Nickel-Basis-Superlegierungen nach dem Oberbegriff des ersten Anspruchs.

**Stand der Technik**

10 Derartige Wärmebehandlungsverfahren für Werkstoffkörper aus Nickel-Basis-Superlegierungen sind bekannt aus US 4,643,782. Dort werden Nickel-Basis-Superlegierungen mit dem Handelsnamen "CMSX" beschrieben, aus denen im Gussverfahren Einkristall-Komponenten hergestellt werden können, insbesondere Schaufeln für Gasturbinen. Eine solche Nickel-Basis-Superlegierungen mit der Bezeichnung "CMSX-4" setzt sich im wesentlichen zusammen aus (in Gew.-%): 9.3-10.0 Co, 6.4-6.8 Cr, 0.5-0.7 Mo, 6.2-6.6 W, 6.3-6.7 Ta, 5.45-5.75 Al, 0.8-1.2 Ti, 0.07-0.12 Hf, 2.8-3.2 Re, Rest Nickel.

15 Diese Nickel-Basis-Superlegierungen werden gemäss der US 4,643,782 einer Wärmebehandlung unterworfen um die  $\gamma'$ -Phase und das  $\gamma/\gamma'$ -Eutektikum zu lösen und in einen Alterungsprozess reguläre  $\gamma'$ -Ausscheidungen zu erzeugen.

20 Durch zu hohe Spannungen beim Gussprozess zwischen Form und Gussteil kann es jedoch nach dem Lösungs-glühen der Gussteile zu unkontrollierbaren Rekristallisationen kommen, was bei der Produktion zu hohen Ausschuss-raten führt. Weiter entsteht aufgrund der geringen Abkühlraten im Einkristall-Gussverfahren eine grobe  $\gamma'$ -Struktur im Gussteil, verglichen mit herkömmlichen Gussteilen. Die dendritische Segregation im Einkristall-Gussverfahren ist zu-dem stärker, was zu einer tieferen Phasenstabilität führt. Deshalb wird eine gute Diffusions-Glühbehandlung benötigt, damit während der Benutzung, d.h der Alterung, des Einkristall-Gussteiles keine spröden Phasen ausgeschieden wer-  
25 den.

**Darstellung der Erfindung**

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem Wärmebehandlungsverfahren für Werkstoffkörper aus Nickel-Basis-Superlegierungen der eingangs genannten Art eine homogene, stabile Struktur zu erzeugen die eine hohe Kriech-, Ermüdungsfestigkeit und gute Alterungseigenschaften aufweist.

Erfindungsgemäss wird dies durch die Merkmale des ersten Anspruchs erreicht.

35 Kern der Erfindung ist es also, dass die Wärmebehandlung des Werkstoffkörpers folgende Schritte umfasst: Glühen bei 850°C bis 1100°C, erwärmen auf 1200°C, erwärmen auf eine Temperatur  $1200^{\circ}\text{C} < T \leq 1300^{\circ}\text{C}$  mit einer Aufheizrate kleiner gleich 1°C/min, einem mehrstufigen Homogenisierungs- und Lösungsprozess bei einer Temperatur  $1300^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1315^{\circ}\text{C}$ .

40 Die Vorteile der Erfindung sind unter anderem darin zu sehen, dass durch das Verfahren Versetzungsquellen geschlossen und damit die Erzeugung weiterer Versetzungen verhindert wird. Weiter wird eine Rekristallisation während dem Aufheizprozess vermieden und die Annihilation des Versetzungs-Netzwerkes forciert. Durch den mehrstufigen Homogenisierungs- und Lösungsprozess entsteht eine sehr gute Homogenisierung der Werkstoffkörper. Das verbleibende Eutektikum von 1 bis 4 Vol.-% reicht aus um die Korngrenzen von Rekristallisationskörner zu pinnen.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

**Kurze Beschreibung der Zeichnung**

45 In den Zeichnungen sind Schliffbilder von wärmebehandelten Proben der Legierung "CMSX-4" sowie ein Wärme-behandlungsverfahren dargestellt. Es zeigen:

- 50 Fig. 1 eine Legierungsstruktur nach dem Homogenisierungs- und Lösungsprozess entsprechend dem erfindungs-gemässen Wärmebehandlungsverfahren;
- Fig. 2 durch Partikel des Resteutektikums gepinnte Rekristallisations-Korngrenzen;
- Fig. 3 nadelförmige Ausscheidungen einer spröden, Re-Cr-reichen Phase, die Probe wurde bei Temperaturen un-terhalb 1300°C lösungsgeglüht;
- 55 Fig. 4 eine schematische Darstellung eines erfindungsgemässen Wärmebehandlungsverfahren für eine einkristal-line Schaufel.

## Weg zur Ausführung der Erfindung

Aus der obengenannten Legierung "CMSX-4" wurden einkristalline Gussteile, insbesondere Schaufeln, für Gasturbinen hergestellt. Die Gussteile wurden dem folgenden Wärmebehandlungsverfahren unterworfen:

a) Die einkristalline Schaufel wurde während mindestens 2 Stunden bei 850 bis 1100°C spannungsarm geglüht, vorzugsweise während 1 bis 4 Stunden bei 930 bis 970°C, insbesondere bei etwa 950°C, und während 2 bis 20 Stunden bei 1030 bis 1070°C, insbesondere bei etwa 1050°C.

Die treibende Kraft von Rekristallisationsvorgängen sind Versetzungen, falls die Versetzungsdichte den kritischen Wert überschreitet. Das obenbeschriebene Spannungsarmglühen hat zum Ziel, Versetzungsquellen (wie beispielsweise Frank-Read-Quellen oder Eigenspannungskonzentrationen) zu schliessen, um die Erzeugung von weiteren Versetzungen zu verhindern. Dies ist nötig, um eine Annihilation des Versetzungs-Netzwerkes im nachfolgenden Wärmebehandlungsschritt c) zu ermöglichen.

Das Spannungsarmglühen alleine reicht jedoch nicht aus, um eine Rekristallisation zu vermeiden, wenn die lokale Verformung im Material 3% überschreitet (Tabelle 1).

b) Danach wurde die einkristalline Schaufel auf 1200°C, mit einer Aufheizrate von 2 bis 20°C/min erhitzt, vorzugsweise beträgt die Aufheizrate 5°C/min.

c) Nachfolgend wurde die einkristalline Schaufel über die  $\gamma'$  Soliduskurve, d.h. auf 1200 bis 1300°C mit einer Aufheizrate von weniger als 1°C/min erhitzt, vorzugsweise beträgt die Aufheizrate 0.5°C/min, mit dem Ziel einer Annihilation des Versetzungs-Netzwerkes bevor die  $\gamma'$ -Phase aufgelöst wird.

Unterhalb einer Temperatur von 1200°C wird die Versetzungsbewegung durch die  $\gamma'$ -Partikel behindert und eine Rekristallisation ist unmöglich. Bei höheren Temperaturen, wenn die  $\gamma'$ -Phase gelöst wird, d.h. bei 1200 bis 1300°C für CMSX-4, stehen sich Rekristallisation von Körnern in den Gebieten mit den grössten Versetzungsdichten und Annihilation des Versetzungs-Netzwerkes aufgrund der Bewegung der Versetzungen in Konkurrenz gegenüber. Mit einer geringen Aufheizrate von weniger als 1°C/min gewinnt die Annihilation des Versetzungs-Netzwerkes aufgrund der Versetzungsbewegung Oberhand. Die Versuche haben gezeigt, dass bei höheren Aufheizraten die Rekristallisation bereits während des Aufheizprozesses beginnt.

Wird nur eine geringe Aufheizrate angewendet, d.h. wird das Spannungsarmglühen nach a) und der nachfolgende Wärmebehandlungsschritt d) weggelassen, tritt jedoch Rekristallisation auf, wenn die lokale Verformung im Material 3.5% überschreitet (Tabelle 1).

d) Danach folgt ein mehrstufiger Prozess im Temperaturbereich von  $1300^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1315^{\circ}\text{C}$  um die roh gegossene  $\gamma'$ -Phase zu homogenisieren und lösen, kombiniert mit einem Rest-Eutektikum von 1 bis 4 Vol.-%. In Fig. 1 ist die homogenisierte und gelöste  $\gamma'$ -Phase mit Partikeln aus Resteutektikum abgebildet.

Dieser Homogenisierungs- und Lösungsprozess erfolgt vorzugsweise mit zwei Schritten: Glühen bei etwa 1300°C während etwa 2 Stunden und anschliessend bei etwa 1310°C während 6 bis 12 Stunden.

Das Wachstum von neuen Körnern während dem Lösungsglühen kann durch Partikel des verbleibenden Eutektikums, durch die Temperatur und die Lösungszeit behindert werden. In der Fig. 2 ist eine durch das Resteutektikum gepinnte Korngrenze eines Rekristallisationskornes abgebildet. In der Tabelle 2 ist das erfindungsgemässe Wärmebehandlungsverfahren dem Verfahren nach US 4,643,782 gegenübergestellt.

In den nach der US 4,643,782 hergestellten Proben entsteht ein verbleibendes Eutektikum von 7 bis 8% und Rekristallisationskörnern von sehr kleinem Durchmesser ( $\approx 0.5\text{mm}$ ). Durch das Lösungsglühen bei Temperaturen unterhalb 1300°C entsteht bei der Alterung oder der Benützung dieser Proben bei 1050°C jedoch eine spröde, Re-Cr-reiche Ausscheidung. In der Fig. 3 sind diese nadelförmigen, Re-Cr-reichen Ausscheidungen dargestellt. Diese spröde Ausscheidung hat schlechte Kriech- sowie Ermüdungseigenschaften zur Folge. Durch die Partikel des verbleibenden Eutektikums werden die Korngrenzen der Rekristallisationskörner gepinnt und so am Wachstum gehindert. Die üblicherweise an der Oberfläche der Probekörper entstehenden Rekristallisations-Körner können während der Bearbeitung der Schaufeln abgetragen werden. Bei Schaufeln können die innerhalb der Schaufel, beispielsweise an den Kühlkanälen, auftretenden Rekristallisations-Körner vernachlässigt werden, da dort keine hohen Spannungen auftreten.

Mit der erfindungsgemässen Wärmebehandlung zwischen  $1300^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1315^{\circ}\text{C}$  wird eine geringe Versetzungsdichte, erzeugt durch das Spannungsarmglühen sowie den Annihilations-Prozess, viel weniger verbleibendes Eutektikum von 1 bis 4 Vol.-% und eine viel bessere Homogenisierung erreicht. Aufgrund des vorgenannten kann durch viel weniger verbleibendes Eutektikum von 1 bis 4 Vol.-% der gleiche Pinning-Effekt der Korngrenzen der Rekristallisationskörner erzielt werden, bei einer viel besseren Homogenisation des Restkörpers.

Bei einem Lösungsglühprozess oberhalb 1315°C würde das gesamte  $\gamma'$ -Eutektikum gelöst, gefolgt von einer

Rekristallisation der Komponenten, ohne einer Behinderung des Kornwachstumes.

e) Danach wird die einkristalline Schaufel mit einem Strom aus Argon abgeschreckt.

In der Fig. 4 ist schematisch eine besonders vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemässen Wärmebehandlungsverfahren dargestellt, indem die Zeit  $t$  gegen die Temperatur  $T$  aufgetragen ist. Die einkristalline Schaufel wird mit einer Aufheizgeschwindigkeit  $R1 = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur  $T1 = 950^\circ\text{C}$  aufgeheizt und bei  $T1$  während 1 - 4 Stunden gehalten. Danach wird die einkristalline Schaufel mit einer Aufheizgeschwindigkeit  $R2 = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur  $T2 = 1050^\circ\text{C}$  aufgeheizt und bei  $T2$  während 2 - 20 Stunden gehalten. Anschliessend wird die einkristalline Schaufel mit einer Aufheizgeschwindigkeit  $R3 = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur  $T3 = 1200^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die einkristalline Schaufel wird nun mit einer Aufheizgeschwindigkeit  $R4 = 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur  $T4 = 1300^\circ\text{C}$  aufgeheizt und bei  $T4$  während 2 Stunden gehalten. Danach wird die einkristalline Schaufel auf eine Temperatur  $T5 = 1310^\circ\text{C}$  aufgeheizt und bei  $T5$  während 6 - 12 Stunden gehalten und anschliessend mit einem Argonstrom abgeschreckt.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf das gezeigte und beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt. Das obenbeschriebene Wärmebehandlungsverfahren kann auch auf andere Nickel-Basis-Superlegierungen mit einer ähnlichen Soliduslinie, Schmelztemperatur und  $\gamma$ -Lösungs-Temperatur angewendet werden.

Wärmebehandlung	Lösungsglügen bei	2h bei $950^\circ\text{C}$ + 2h bei $1050^\circ\text{C}$ nach a); Lösungsglügen bei $1320 \pm 4^\circ\text{C}$	Heizrate von $0.5^\circ\text{C}$ zwischen 1200 bis $1300^\circ\text{C}$ nach c); Lösungsglügen bei $1320 \pm 4^\circ\text{C}$	Erfindungsgemäss, entsprechend Fig. 4
Dehnung in %	$1320 \pm 4^\circ\text{C}$ ; Resteutektikum < 0.5%			
1.0	Keine Rx	Keine Rx	Keine Rx	Keine Rx
2.0	Keine Rx	Keine Rx	Keine Rx	Keine Rx
3.0	Rx	Keine Rx	Keine Rx	Keine Rx
3.5	Rx	Rx	Keine Rx	Keine Rx
4.0	Rx	Rx	Rx	Keine Rx
5.0	Rx	Rx	Rx	entfernbarer Rx-Körner

Tabelle 1 Rekristallisation (Rx) von vorverformten CMSX-4 Proben

Tabelle 2:

Eigenschaften von sandgestrahlten Proben nach verschiedenen Lösungsbehandlungen und Alterung bei $1050^\circ\text{C}$		
Wärmebehandlung von CMSX-4 Proben	Nach US 4,643,782 bei $T < 1300^\circ\text{C}$	Erfindungsgemäss bei $T > 1300^\circ\text{C}$
Rekristallisation	keine	keine
spröde Ausscheidungen nach 1000h bei $1050^\circ\text{C}$	Nadeln (Re-Cr-reich) > 3 Vol.-%	keine
Zeit bis 1% Kriechen bei $1000^\circ\text{C}/260\text{ MPa}$ in h	34	51

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Eigenschaften von sandgestrahlten Proben nach verschiedenen Lösungsbehandlungen und Alterung bei 1050°C		
LCF Test (Ermüdung bei niedriger Lastspielzahl): Totale Dehnungsamplitude in % bei 1000°C, 6%/min, $N_{2\%}=3000$ Zyklen	$\Delta\epsilon_{\text{tot}} = 0.8$	$\Delta\epsilon_{\text{tot}} = 1.0$

## Patentansprüche

1. Wärmebehandlungsverfahren für Werkstoffkörper aus Nickel-Basis-Superlegierungen, insbesondere für Einkristalle aus Nickel-Basis-Superlegierungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung des Werkstoffkörpers folgende Schritte umfasst: Glühen bei 850°C bis 1100°C, erwärmen auf 1200°C, erwärmen auf eine Temperatur  $1200^{\circ}\text{C} < T \leq 1300^{\circ}\text{C}$  mit einer Aufheizrate kleiner gleich  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , einen mehrstufigen Homogenisierungs- und Lösungsprozess bei einer Temperatur  $1300^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1315^{\circ}\text{C}$ .
2. Wärmebehandlungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Temperatur  $930^{\circ}\text{C} \leq T \leq 970^{\circ}\text{C}$  während 1 bis 4 Stunden und bei einer Temperatur  $1030^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1070^{\circ}\text{C}$  während 2 bis 20 Stunden geglüht wird.
3. Wärmebehandlungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Temperatur von etwa 950°C während 1 bis 4 Stunden und bei einer Temperatur von etwa 1050°C während 2 bis 20 Stunden geglüht wird.
4. Wärmebehandlungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Körper auf eine Temperatur  $1200^{\circ}\text{C} < T \leq 1300^{\circ}\text{C}$  mit einer Aufheizrate von etwa  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  erwärmt wird.
5. Wärmebehandlungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Homogenisierungs- und Lösungsprozess umfasst: Glühen bei etwa 1300°C während etwa 2 Stunden und anschliessend bei etwa 1310°C während 6 bis 12 Stunden.
6. Wärmebehandlungsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Werkstoffkörper wärmebehandelt wird, der sich im wesentlichen zusammensetzt aus (in Gew.-%): 9.3-10.0 Co, 6.4-6.8 Cr, 0.5-0.7 Mo, 6.2-6.6 W, 6.3-6.7 Ta, 5.45-5.75 Al, 0.8-1.2 Ti, 0.07-0.12 Hf, 2.8-3.2 Re, Rest Nickel.
7. Wärmebehandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Werkstoffkörper wärmebehandelt wird, der eine annähernd gleiche Soliduslinie, Schmelztemperatur und  $\gamma'$ -Lösungs-Temperatur aufweist wie ein Werkstoffkörper welcher sich im wesentlichen zusammensetzt aus (in Gew.-%): 9.3-10.0 Co, 6.4-6.8 Cr, 0.5-0.7 Mo, 6.2-6.6 W, 6.3-6.7 Ta, 5.45-5.75 Al, 0.8-1.2 Ti, 0.07-0.12 Hf, 2.8-3.2 Re, Rest Nickel.

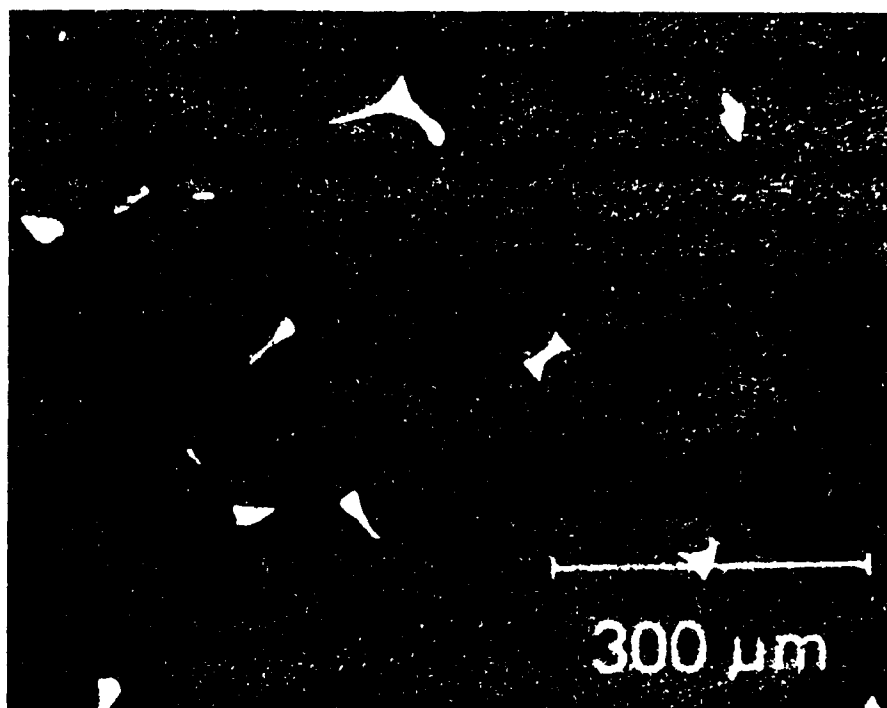


Fig.1

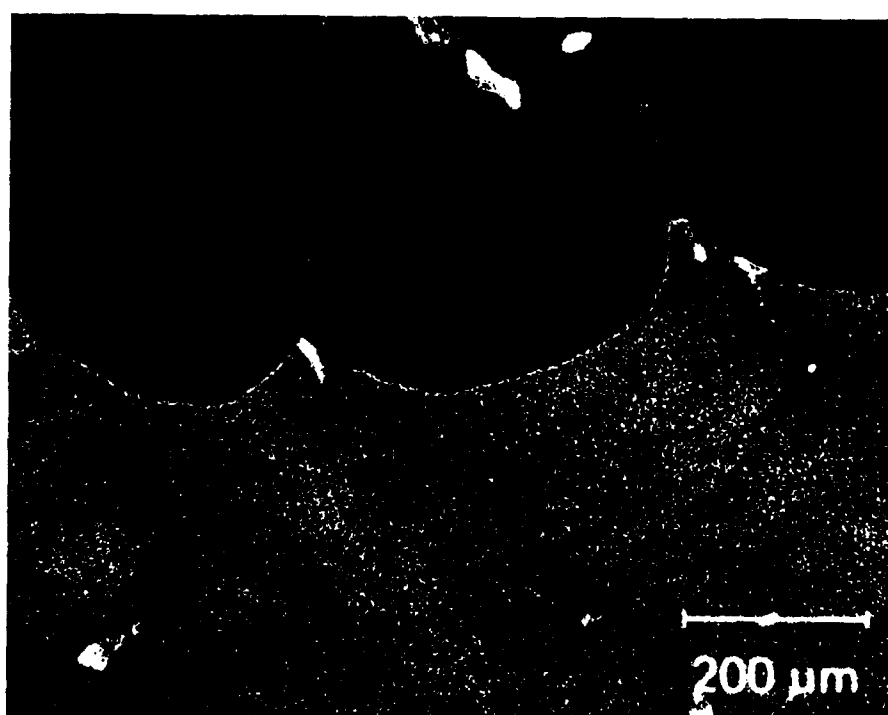


Fig.2

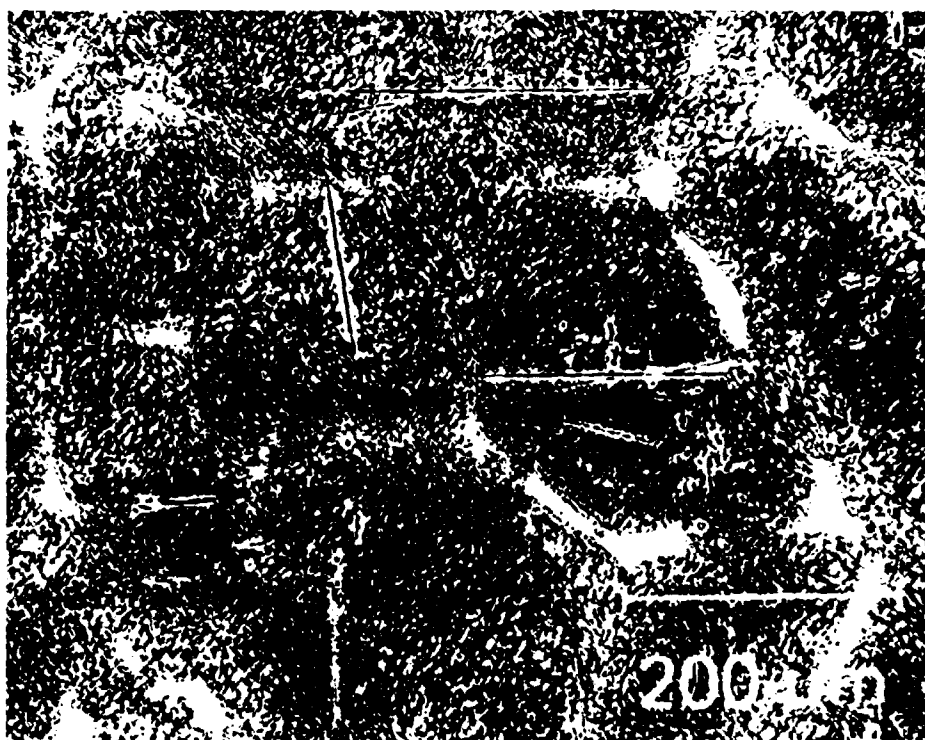


Fig.3

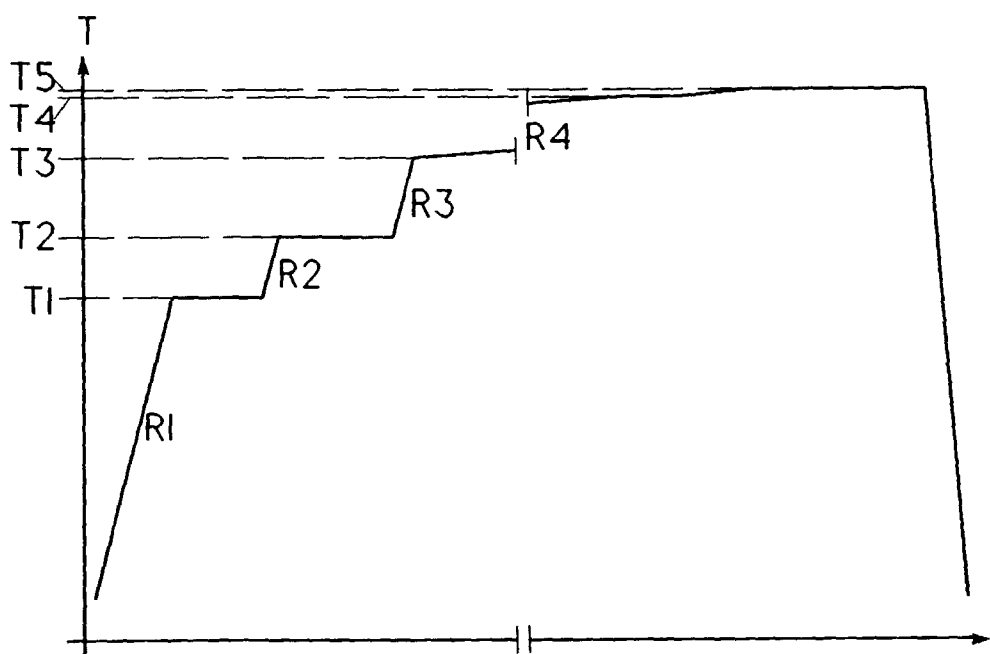


Fig.4



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 81 0201

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	US 4 643 782 A (HARRIS KENNETH ET AL) 17. Februar 1987 * Ansprüche 10-13 *	1	C30B33/00 C22F1/10
A	EP 0 434 996 A (GEN ELECTRIC) 3. Juli 1991 * Anspruch 35 *	1	
A	EP 0 241 405 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 14. Oktober 1987		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C30B C22F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19. Juni 1997	Prüfer Gregg, N
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet V : 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 Patentedokument, 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			

EPO FORM 1503 01.82 (P04C01)