

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 061 150 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.12.2000 Patentblatt 2000/51

(51) Int Cl.⁷: **C22C 19/05, C23C 30/00**

(21) Anmeldenummer: **00810410.1**

(22) Anmeldetag: **12.05.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **08.06.1999 DE 19926669**

(71) Anmelder: **ABB ALSTOM POWER (Schweiz) AG
5401 Baden (CH)**

(72) Erfinder:
• **Nazmy Mohamed, Dr.
5442 Fislisbach (CH)**
• **Schmutzler, Hans Joachim, Dr.
67487 Maikammer (DE)**

(74) Vertreter: **Pöpper, Evamaria, Dr. et al
ABB Business Services Ltd
Intellectual Property (SLE-I),
Haselstrasse 16 Bldg. 699
5401 Baden (CH)**

(54) NiAl-B-Phase enthaltende Beschichtung

(57) Die Erfindung betrifft eine grosse Volumenanteile, vorzugsweise 20 bis 90 Vol.%, an NiAl-β-Phase in einer γ-Matrix enthaltende Beschichtung. Sie ist durch folgende, die Duktilität der Beschichtung erhöhende Mikrolegierungselemente (Angaben in Gew.-%) gekenn-

zeichnet: 0.1-8 Fe und/oder 0,1-8 Mo und/oder 0,1-8 Ga, wobei der Gesamtanteil Fe, Mo und Ga maximal 10 % beträgt. Zusätzlich können geringe Anteile an Zr, C, und/oder B zugelegt sein, was die β/γ-Phasengrenzen festigt.

Beschreibung**Technisches Gebiet**

5 [0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Werkstofftechnik. Sie betrifft eine Beschichtung, welche grosse Volumenanteile, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 90 Vol%, an NiAl- β -Phase in einer γ -Matrix enthält.

Stand der Technik

10 [0002] Es sind eine Vielzahl von Legierungen bekannt, welche zur Beschichtung von z. B. Gasturbinenkomponenten eingesetzt werden. Die Gasturbinenkomponenten, beispielsweise Turbinenschaufeln, sind hohen Temperaturen ausgesetzt und sollen mittels der Beschichtungen vor Oxidation und Korrosion geschützt werden.

[0003] Um den Vorteil einer hohen Temperatur zur Steigerung des Wirkungsgrades der Turbine und der hervorragenden mechanischen Eigenschaften des Grundmaterials (beispielsweise Einkristalle oder gerichtet erstarrte Gefüge) 15 voll auszuschöpfen, ist es notwendig, dass das Beschichtungsmaterial das Grundmaterial nicht nur vor Oxidation und Korrosion schützt, sondern auch die mechanischen Eigenschaften des Grundmaterials nicht beeinträchtigt werden. Insbesondere soll eine niedrige Dukttil-Spröd-Übergangstemperatur (Ductile Brittle Transition Temperature — DBTT) und damit eine gewisse Duktilität bei niedrigen Temperaturen für das Beschichtungsmaterial erreicht werden.

[0004] Dies ist bei den bisher bekannten Beschichtungen leider nicht der Fall.

[0005] In US 5,943,138 wird beispielsweise eine Beschichtung beschrieben, welche eine typische Ni-Basis-Superlegierung (Einkristall-Legierung) ist mit Zusatz von Yttrium und Silizium. Diese Elemente verbessern zwar die Kriechfestigkeit und führen außerdem zu einer niedrigen Dukttil-Spröd-Übergangstemperatur, aber die außerdem enthaltenen Elemente W, Mo und die geringen Anteile an Cr und Co bewirken einen schädlichen Effekt auf den Oxidationswiderstand.

[0006] Die in den letzten Jahren entwickelten hochfesten NiAl-Legierungen können zwar in gewisser Weise mit den Ni-Basis-Superlegierungen konkurrieren, jedoch ist ein Nachteil ihre im Vergleich zu den duktilen hochzählen Ni-Basis-Superlegierungen niedrige Zähigkeit und ihre hohe DBT-Temperatur (R. Dariola: NiAl for Turbine Airfoil Application, Structural Intermetallics, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, S. 495-504), was sich in einer niedrigen Duktilität dieser Legierungen bei niedrigen Temperaturen widerspiegelt. Die β -Phase der NiAl-Legierungen weist eine geordnete kubische B2-Kristallstruktur (CsCl Prototyp) auf und besteht aus zwei einfachen sich durchdringenden kubischen Zellen, bei denen die Al-Atome die Würfelecken des einen Subgitters und die Ni-Atome die Würfelecken des anderen Subgitters besetzen. Die β -Phase ist grob und daher spröd.

[0007] Aus US 5,116,438 sind β -Phasen Ni-Aluminide bekannt, die mit Gallium mikrolegiert sind. Diese weisen bei etwa 0,25 Atom% Ga eine signifikante Verbesserung der Duktilität bei Raumtemperatur auf. Ein höherer Ga-Anteil 35 wirkt sich negativ aus.

[0008] Die Zugabe von geringen Anteilen an Bor, sowie Hf, Zr, Fe und Kombinationen dieser Elemente zu Ni₃Al-Legierungen zum Zwecke der Dukttilitätsverbesserung ist beispielsweise aus US 4,478,791 und US 4,612,165 bekannt.

Darstellung der Erfindung

40 [0009] Die Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Duktilität von NiAl-Beschichtungen, welche einen hohen Anteil an β -Phase in einer γ -Matrix aufweisen, zu verbessern. Die β -Phase kann dabei eine unterschiedliche Zusammensetzung haben, beispielsweise NiAl, NiAlCr, NiAlMo, NiAlTi.

[0010] Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, dass die NiAl- β -Phase enthaltende Beschichtung folgende 45 Mikrolegierungselemente aufweist (Angaben in Gew.-%) 0,1-8 Fe und/oder 0,1-8 Mo und/oder 0,1-8 Ga, wobei der Gesamtanteil Fe, Mo und Ga maximal 10 % beträgt.

[0011] Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, dass die Duktilität der Beschichtung wesentlich verbessert wird. Durch das Mikrolegieren mit Fe, Ga und Mo wird erreicht, dass die β -Phase verfeinert und damit die Duktilität erhöht wird, ohne dass der Oxidationswiderstand verringert wird. Werden die angegebenen Bereiche überschritten, so hat 50 das ungünstige Auswirkungen auf die Duktilität und den Widerstand gegen Oxidation und Korrosion.

[0012] Es ist besonders zweckmäßig, wenn die Beschichtung max. 4 Gew.-% Fe, Ga, Mo enthält.

[0013] Ferner ist es vorteilhaft, wenn zusätzlich geringe Mengen an B (0.0005-0.9, vorzugsweise 0.001-0.5 Gew.-%), Zr (0.0005-1.0, vorzugsweise 0.001-0.5 Gew.-%) und/oder C (0.0005-0.8, vorzugsweise max. 0.5 Gew.-%) zugegeben werden. B, Zr und C festigen die Korngrenzen und die β/γ -Phasengrenzen.

55

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0014] In der Zeichnung sind mehrere Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt.

[0015] Es zeigen:

- Fig. 1 ein Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für die Legierung VL 1 (Stand der Technik);
- Fig. 2 ein Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für die Legierung L 11 in einer ersten Ausführungsvariante der Erfindung;
- Fig. 3 ein Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für die Legierung L 12 in einer zweiten Ausführungsvariante der Erfindung;
- Fig. 4 ein Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für die Legierung L 13 in einer dritten Ausführungsvariante der Erfindung;
- Fig. 5 ein Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für die Legierung VL 2 (Stand der Technik);
- Fig. 6 ein Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für die Legierung L 21 in einer Ausführungsvariante der Erfindung;
- Fig. 7 ein Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für die Legierung VL 3 (Stand der Technik);
- Fig. 8 ein Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für die Legierung L 31 in einer Ausführungsvariante der Erfindung.

Weg zur Ausführung der Erfindung

[0016] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und der Fig. 1 bis 8 näher erläutert.

[0017] Der Duktilisierungseffekt der erfindungsgemässen Mikrolegerierung von Schichtmaterialien, welche grosse Anteile an NiAl- β -Phase in einer γ -Matrix enthalten, wurde an Proben nachgewiesen, die durch Schmelzen des Materials und anschliessendes Schmieden zu einem Streifen der Grösse $7 \times 2 \times 35 \text{ mm}^3$ hergestellt wurden und die etwa 40-70 Vol.% NiAl- β enthalten.

[0018] An diesen Proben wurden Drei-Punkt-Biegeversuche bei 200°C durchgeführt. Es wurde der Betrag der plastischen Deformation ermittelt, welcher ein Mass für die Duktilität der Beschichtungen darstellt.

[0019] Als Vergleichsmaterial dienten folgende Legierungen (Angabe in Gew.-%):

Tabelle 1:

Vergleichslegierungen									
	Ni	Cr	Co	Al	Y	Si	Hf	Ta	Re
VL 1	Rest	13	24	12	0.3	1.2	-	0.5	3
VL 2	Rest	13	30	11.5	0.3	1.2	-	0.5	-
VL 3	Rest	22	35	10	1	-	-	-	-

[0020] Erfindungsgemäss wurden die Vergleichslegierungen VL 1, VL 2 und VL 3 mikrolegiert mit Zr, B, und Fe. Im einzelnen wurden folgende Legierungen (Angaben in Gew.-%) hergestellt, an denen ebenfalls im Drei-Punkt-Biegeversuch bei 200°C die plastische Deformation ermittelt wurde:

Tabelle 2:

Erfindungsgemäss Legierungen (modifizierte Vergleichslegierungen)				
	Gemäss Tabelle 1	Zr	B	Fe
L 11	VL 1	0.2	0.05	4
L 12	VL 1	0.2	-	3
L 13	VL 1	0.2	-	4
L 21	VL 2	0.2	-	3
L 31	VL 3	0.2	-	3

[0021] Fig. 1 zeigt das Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für die aus dem Stand der Technik bekannte Vergleichsle-

gierung VL 1. Die Probe zeigte nur eine geringe plastische Durchbiegung und ging bei einer Krafteinwirkung von ca. 1 kN zu Bruch.

[0022] Fig. 2 zeigt das Kraft-Durchbiegungs-Diagramm der erfindungsgemässen Legierung L 11 (Vergleichslegierung VL1, mikrolegiert mit 0.2 Gew.-% Zr, 0.05% Gew.-% B und 4 Gew.-% Fe). Die Probe zeigte im Vergleich zu VL 1 eine wesentlich grössere plastische Durchbiegung und ging erst bei etwa 1.2 kN zu Bruch.

[0023] Während die VL 1 eine Dukttil-Spröd-Übergangstemperatur von grösser 300 °C aufweist, hat die Legierung L 11 eine wesentlich niedrigere Dukttil-Spröd-Übergangstemperatur (200 °C).

[0024] Wird die Legierung L 12 verwendet (Zusammensetzung wie L 11, aber ohne Bor-Zusatz und mit nur 3 Gew.-% Fe), so zeigt das Kraft-Durchbiegungs-Diagramm gemäss Fig. 3, dass im Vergleich zu Fig. 2 die plastische Durchbiegung etwas geringer war, dafür aber die Kraft, bei welcher die Probe zu Bruch ging, mit ca. 1.3 kN etwas höher war.

[0025] Fig. 4 zeigt das Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für die Legierung L 13 (Zusammensetzung wie L 12, aber 4 Gew.-% Fe). Die plastische Durchbiegung ist hier wieder etwas höher, die Kraft bis zum Bruch betrug ca. 1.8 kN.

[0026] Durch Mikrolegieren mit Fe, Zr und B kann somit die Dukttilität der NiAl-β-Phase enthaltenen Beschichtungen erhöht werden. Die Mikrolegierungselemente verfeinern die grobe β-Phase. B, Zr und C festigen die Korngrenzen und die β/γ-Phasengrenzen.

[0027] Noch gravierender zeigt sich der Einfluss der Mikrolegierungselemente Zr und Fe auf die Dukttilität der Vergleichslegierung VL 2.

[0028] Gemäss Fig. 5 kam es bei der Drei-Punkt-Biege-Probe bei einer Krafteinwirkung von etwa 0.9 kN und einer Durchbiegung von etwa 1.65 mm zum Bruch.

[0029] Wird dagegen die erfindungsgemässen Legierung L 21 (= VL 2 + 0.2 Gew.-% Zr + 3 Gew.-% Fe) im Drei-Punkt-Biegeversuch untersucht (Fig. 6), so kann die plastische Durchbiegung wesentlich erhöht werden. Der Bruch trat erst bei einer Kraft von ca. 1.4 kN ein, wobei die Durchbiegung der Probe ca. 2,5 mm betrug.

[0030] Ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in den Fig. 7 und 8 verdeutlicht. Die Vergleichslegierung VL 3 ging bei einer Krafteinwirkung von ca. 2 kN und einer Durchbiegung von 1,7 mm zu Bruch, während die erfindungsgemässen Legierung L 31, welche sich von VL 3 dadurch unterscheidet, dass sie zusätzlich mit 3 Gew.-% Fe und 0.2 Gew.-% Zr mikrolegiert ist, beim Bruch eine Durchbiegung von ca. 2,2 mm aufwies. Die plastische Deformation und damit die Dukttilität der Beschichtungslegierung konnte somit entscheidend durch die Zugabe dieser zusätzlichen Elementen erhöht werden. Durch die Dukttilisierung der NiAl-Phase wird die Rissausbreitung verlangsamt, d. h. die Risszähigkeit wird erhöht, was sich positiv auf das Beanspruchungsverhalten der Beschichtungen auswirkt.

[0031] Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt. Sie kann auf alle β-Phase-NiAl enthaltende Beschichtungen angewendet werden. Fe, Mo und Ga können dabei jeweils im Bereich von 0.1 bis 8, vorzugsweise 4 Gew.-%, zulegiert werden. Die Elemente können sowohl einzeln, als auch in Kombination zugegeben werden, wobei ein Gesamtanteil von max. 10 Gew.-% nicht überschritten werden sollte. Die genannten Elemente verfeinern die β-Phase und erhöhen damit die Dukttilität, ohne den Oxidationswiderstand zu verringern. Werden die angegebenen Bereiche überschritten, so hat das ungünstige Auswirkungen auf die Dukttilität und den Widerstand gegen Oxidation und Korrosion.

[0032] Ausser der in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Zugabe von Zr und B kann als ein β/γ-Phasengrenzenfestiger auch C zulegiert werden. Es ist die Zugabe von 0.0005 bis 0.9, vorzugsweise 0.001 bis 0.5 Gew.-% B, 0.0005 bis 1.0, vorzugsweise 0.001 bis 0.5 Gew.-% Zr und 0.0005 bis 0.8 Gew.-% C vorgesehen. Die Phasengrenzenverfestiger B, C und Zr können einzeln oder in Kombination zugegeben werden.

Patentansprüche

- 45 1. NiAl-β-Phase enthaltende Beschichtung mit einem Anteil an NiAl-β im Bereich von 20 bis 90 Vol.% in einer γ-Matrix, gekennzeichnet durch folgende Mikrolegierungselemente (Angaben in Gew.-%) 0.1-8 Fe und/oder 0,1-8 Mo und/oder 0,1-8 Ga, wobei der Gesamtanteil Fe, Mo und Ga maximal 10% beträgt.
- 50 2. NiAl-β-Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch (Angaben in Gew.-%) max. 4 Fe und/oder max. 4 Mo und/oder max. 4 Ga.
3. NiAl-β-Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch 0.0005-1.0 Gew.-% Zr.
4. NiAl-β-Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch 0.001-0.5 Gew.-% Zr.
- 55 5. NiAl-β-Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch 0.2 Gew.-% Zr.
6. NiAl-β-Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch 0.0005-0.9 Gew.-% B.

EP 1 061 150 A2

7. NiAl- β -Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch 0.001-0.5 Gew.-% B.
8. NiAl- β -Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch 0.2 Gew.-% B.
- 5 9. NiAl- β -Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch 0.0005-0.8 Gew.-% C.
- 10 10. NiAl- β -Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch 0.5 Gew.-% C.
11. NiAl- β -Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 3 und 6, gekennzeichnet durch (Angaben in Gew.%) 13 Cr, 24 Co, 12 Al, 0.3 Y, 1.2 Si, 0.5 Ta, 3 Re, 0.2 Zr, 0.05 B, 4 Fe, Rest Ni.
12. NiAl- β -Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch (Angaben in Gew.%) 13 Cr, 24 Co, 12 Al, 0.3 Y, 1.2 Si, 0.5 Ta, 3 Re, 0.2 Zr, 4 Fe, Rest Ni.
- 15 13. NiAl- β -Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch (Angaben in Gew.%) 13 Cr, 24 Co, 12 Al, 0.3 Y, 1.2 Si, 0.5 Ta, 3 Re, 0.2 Zr, 3 Fe, Rest Ni.
14. NiAl- β -Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch (Angaben in Gew.%) 13 Cr, 30 Co, 11,5 Al, 0.3 Y, 1.2 Si, 0.5 Ta, 0.2 Zr, 3 Fe, Rest Ni.
- 20 15. NiAl- β -Phase enthaltende Beschichtung nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch (Angaben in Gew.%) 22 Cr, 35 Co, 10 Al, 1 Y, 0.2 Zr, 3 Fe, Rest Ni.

25

30

35

40

45

50

55

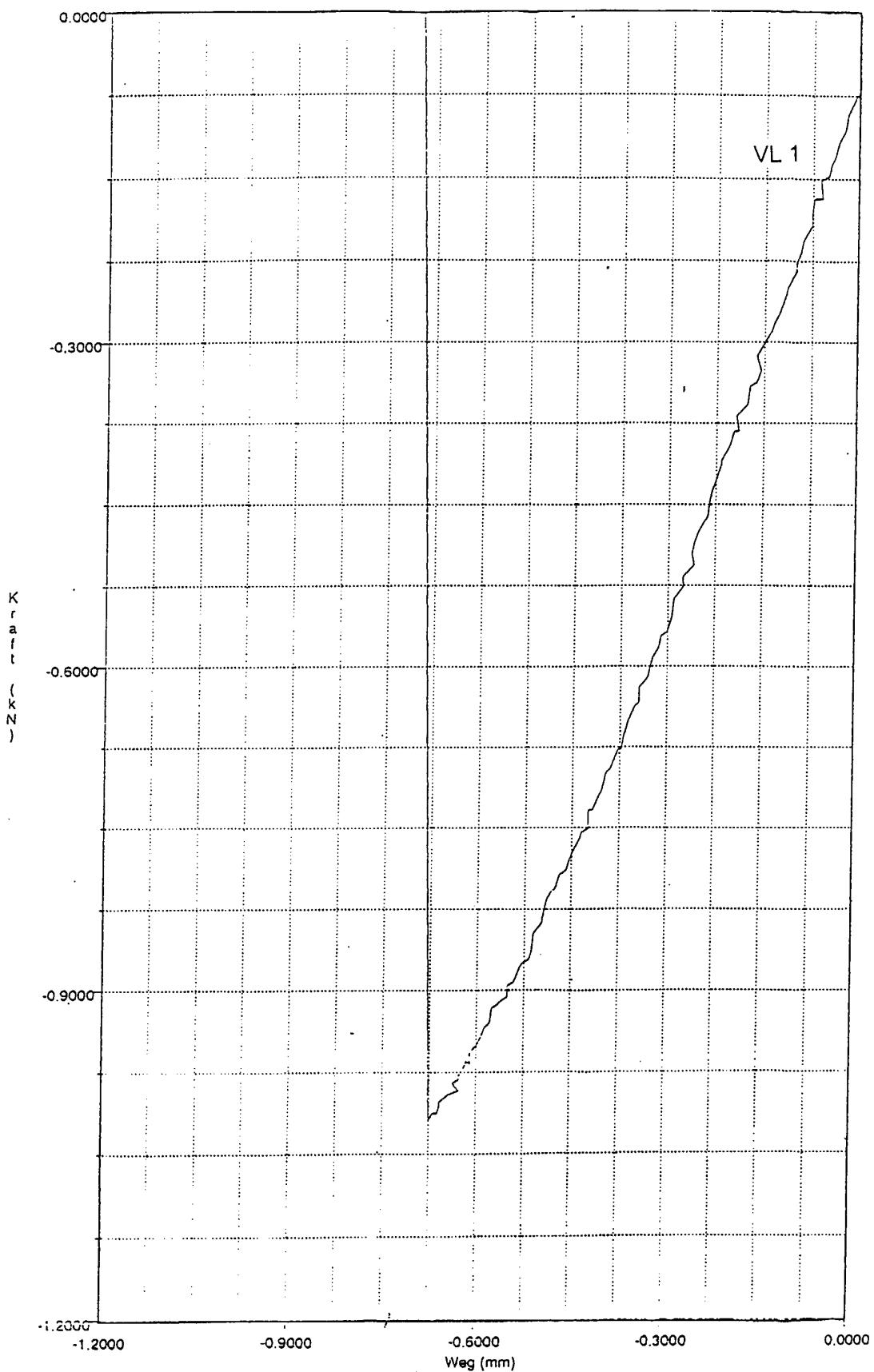


Fig. 1

EP 1 061 150 A2

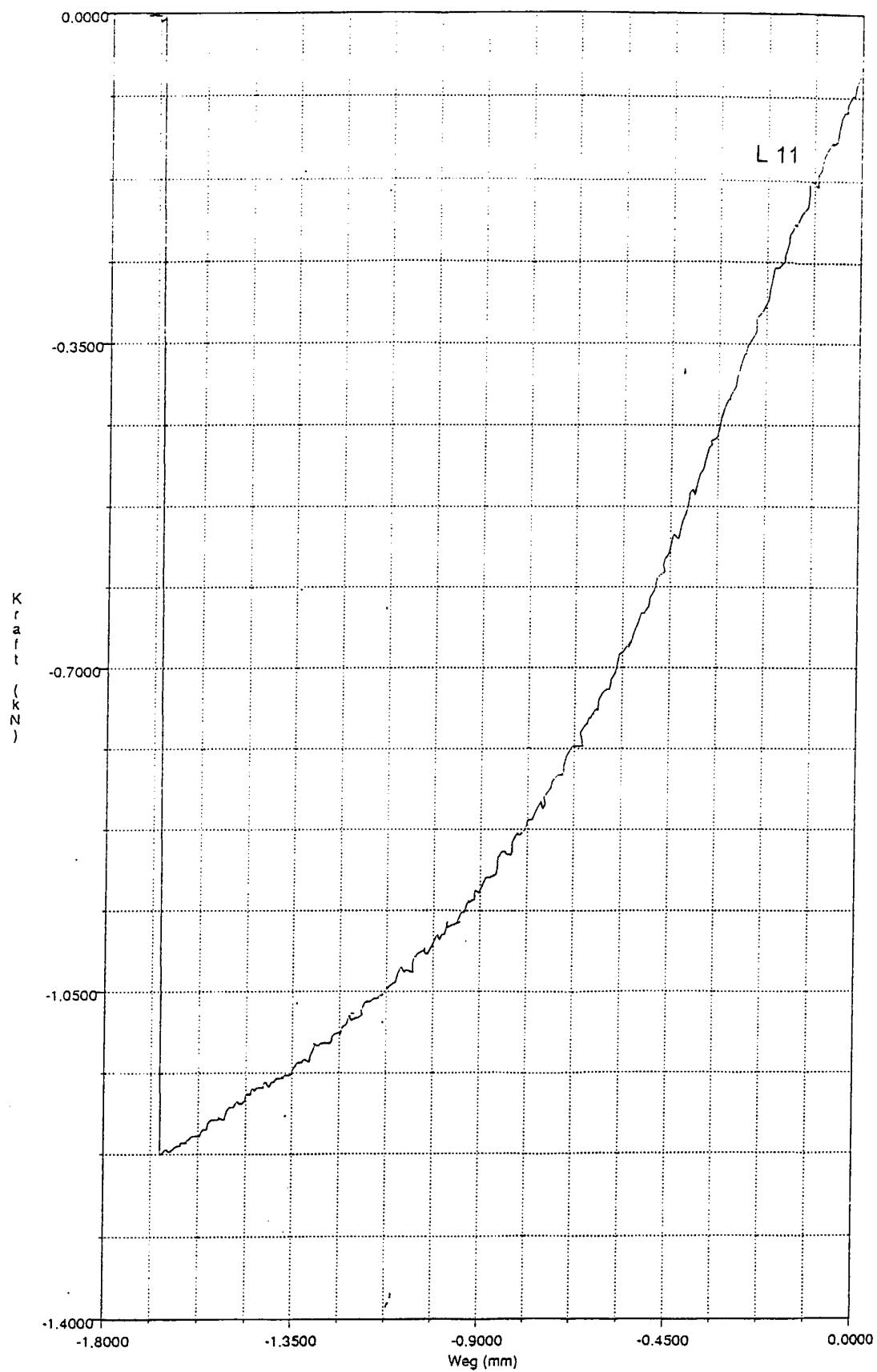


Fig. 2

EP 1 061 150 A2

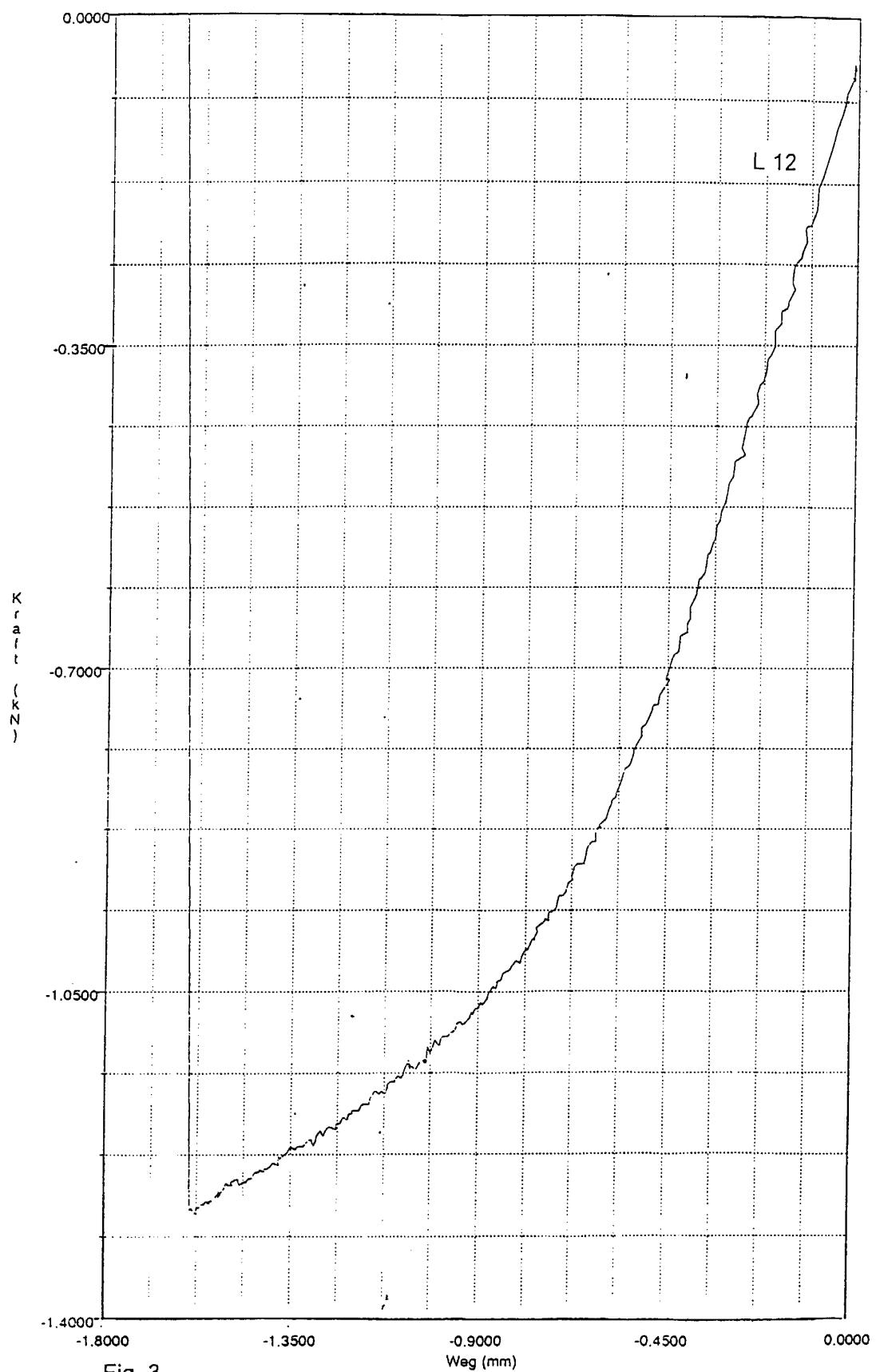


Fig. 3

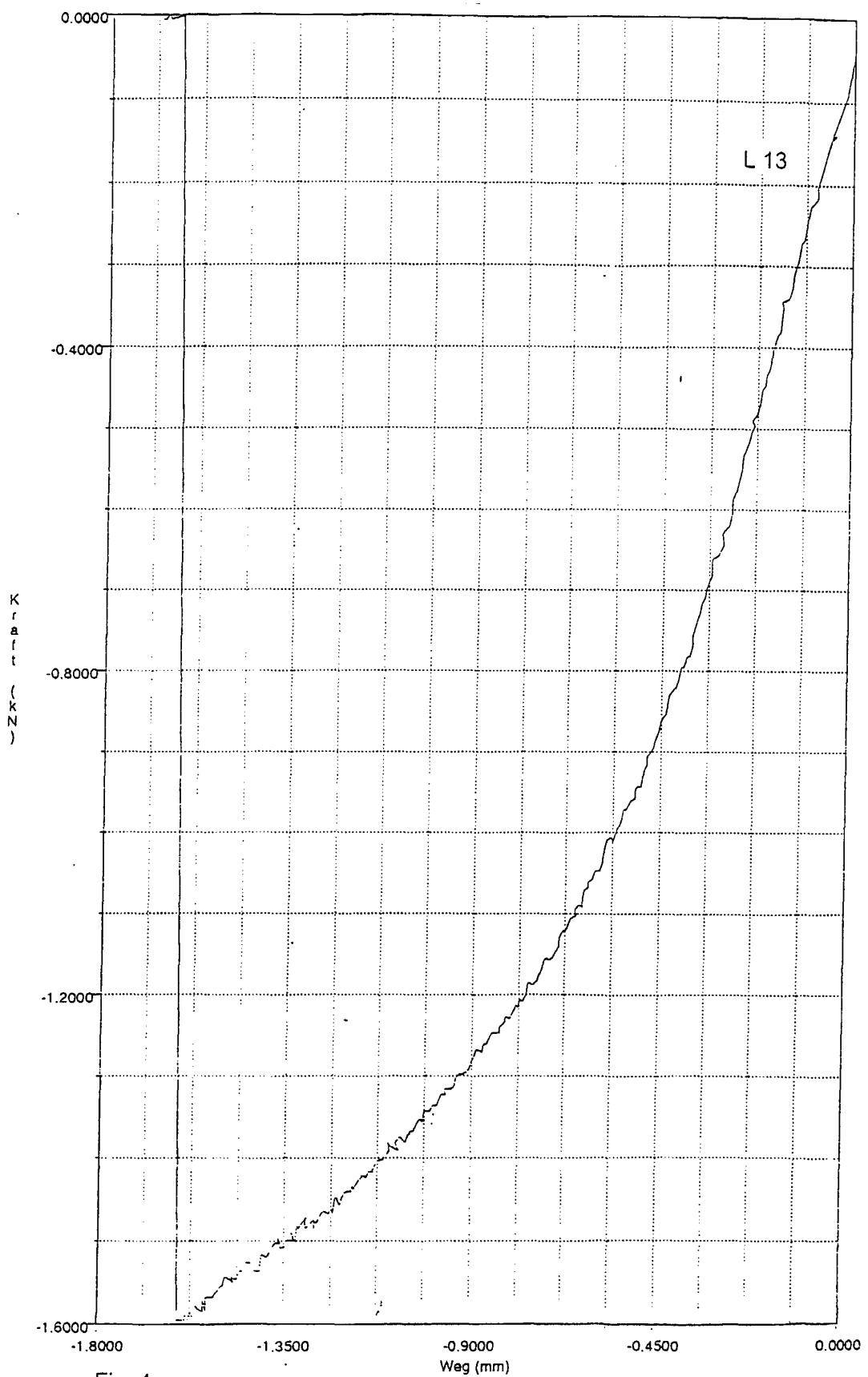


Fig. 4

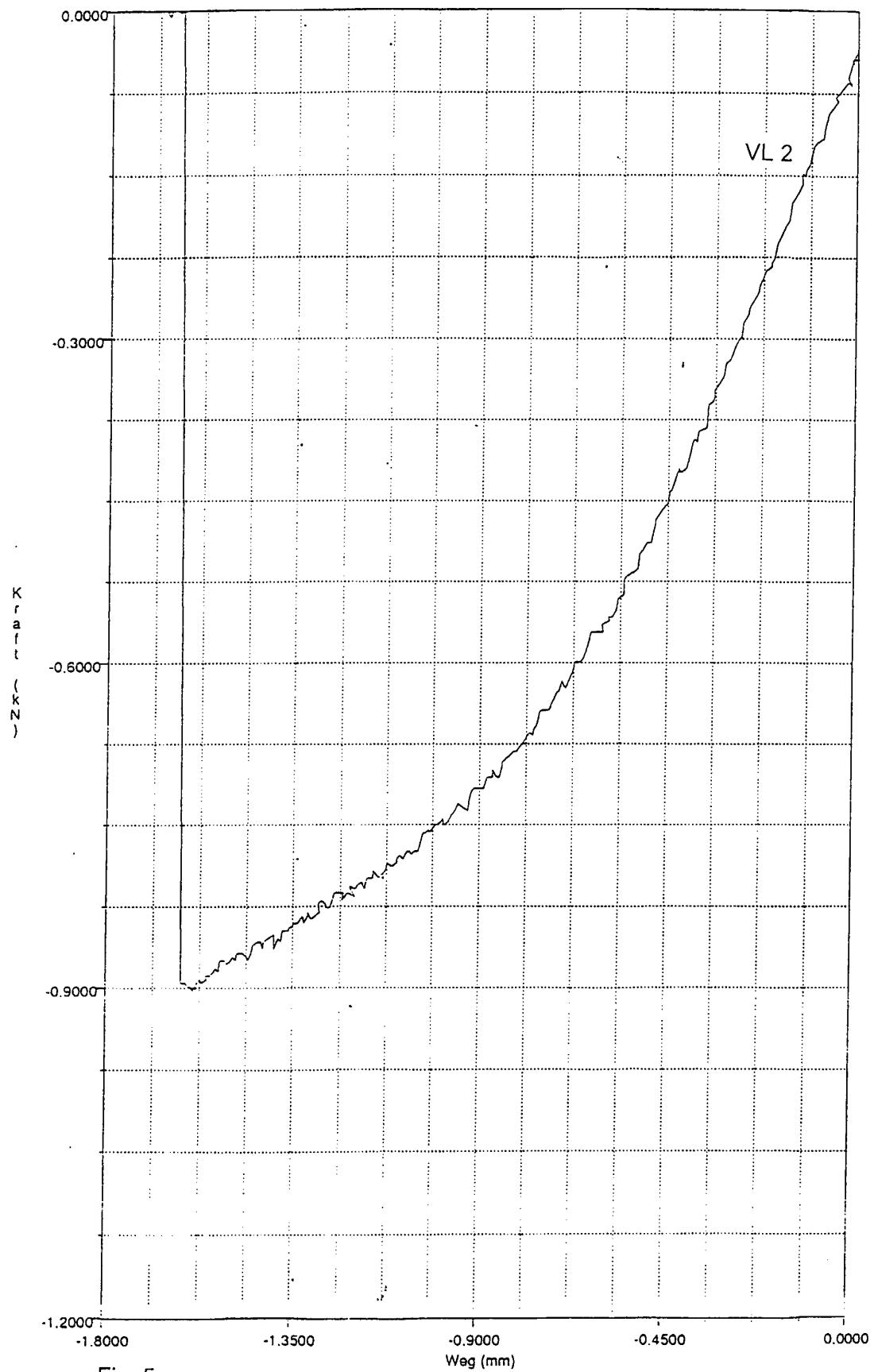


Fig. 5

EP 1 061 150 A2

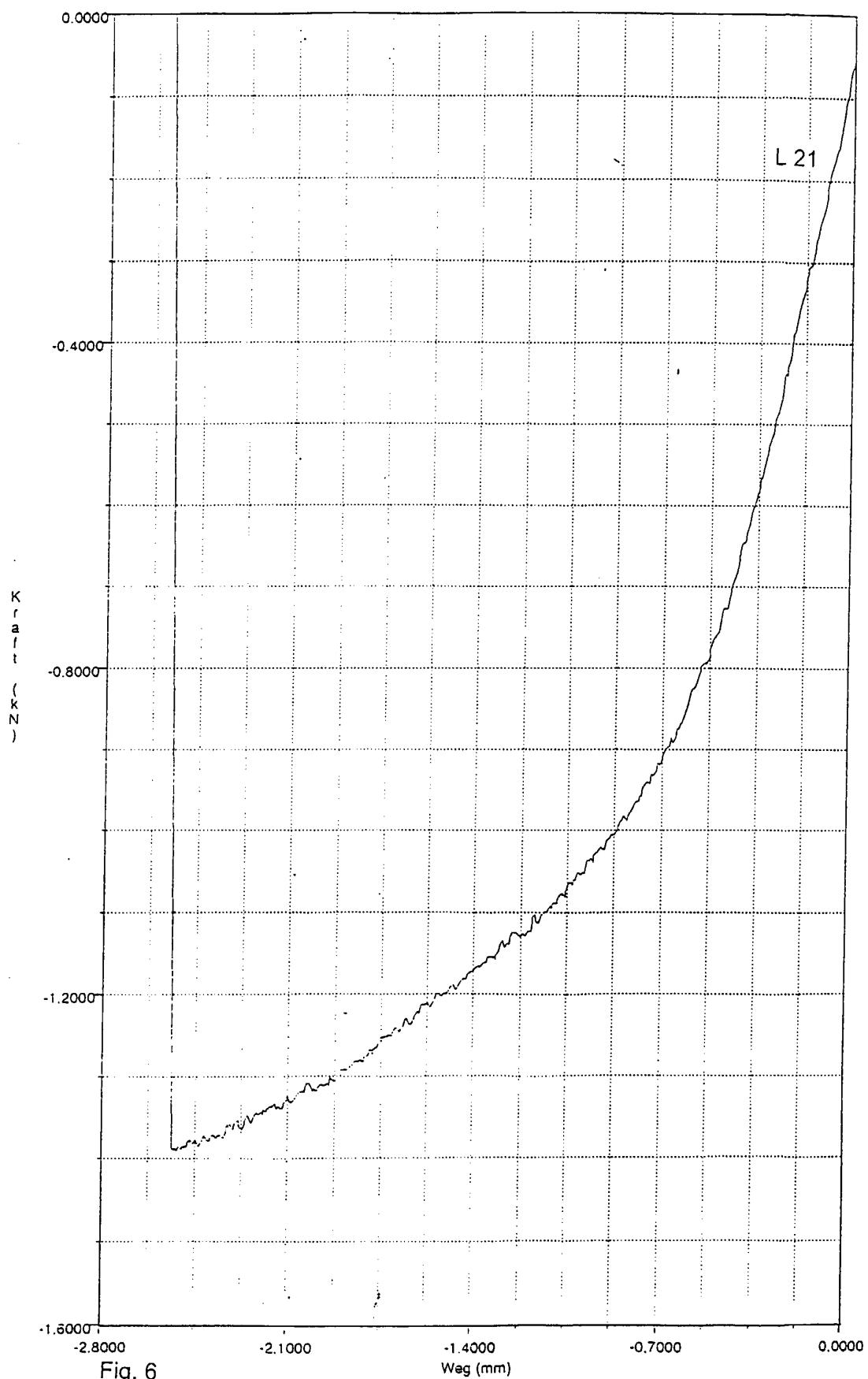


Fig. 6

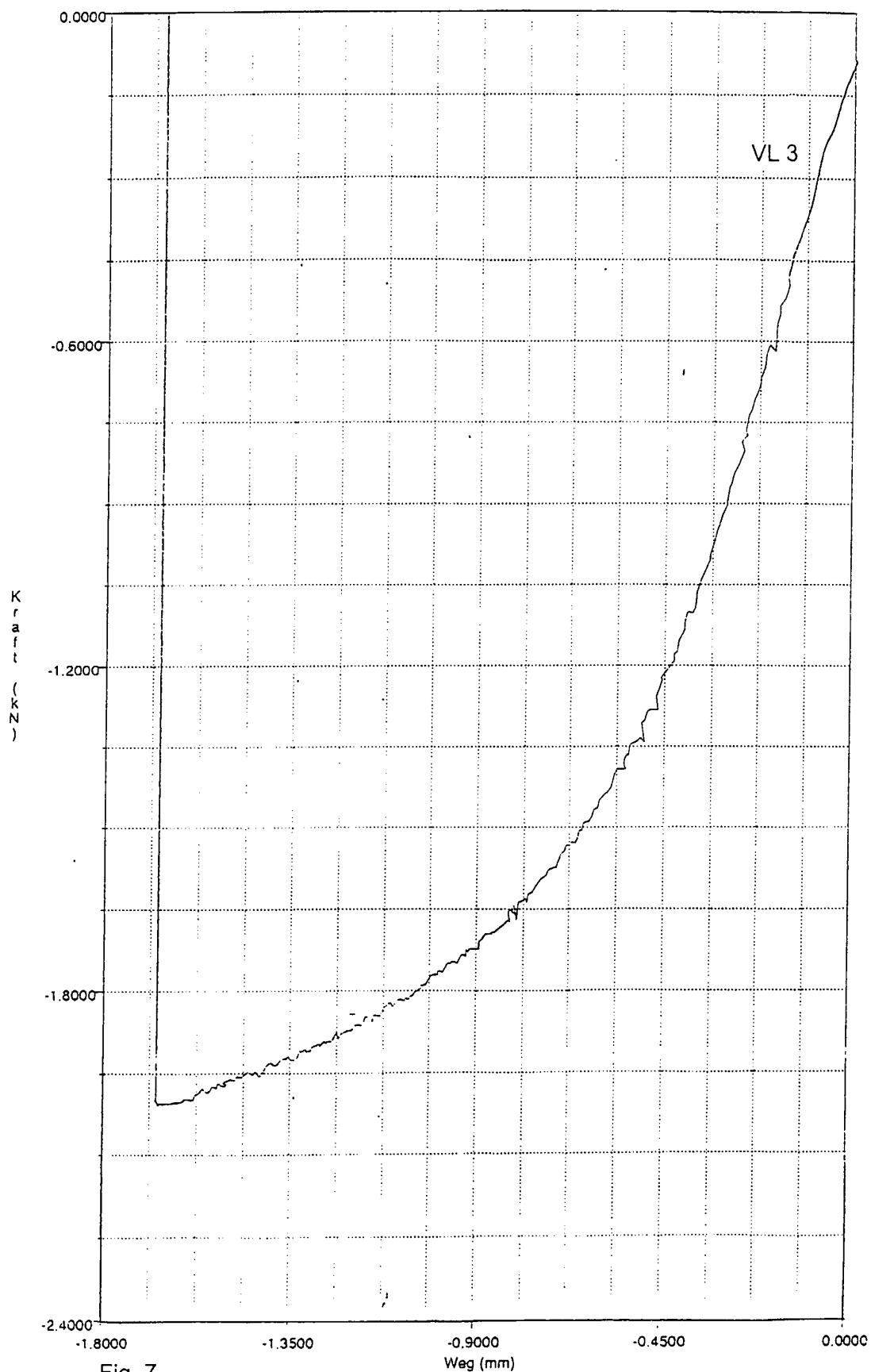


Fig. 7

EP 1 061 150 A2

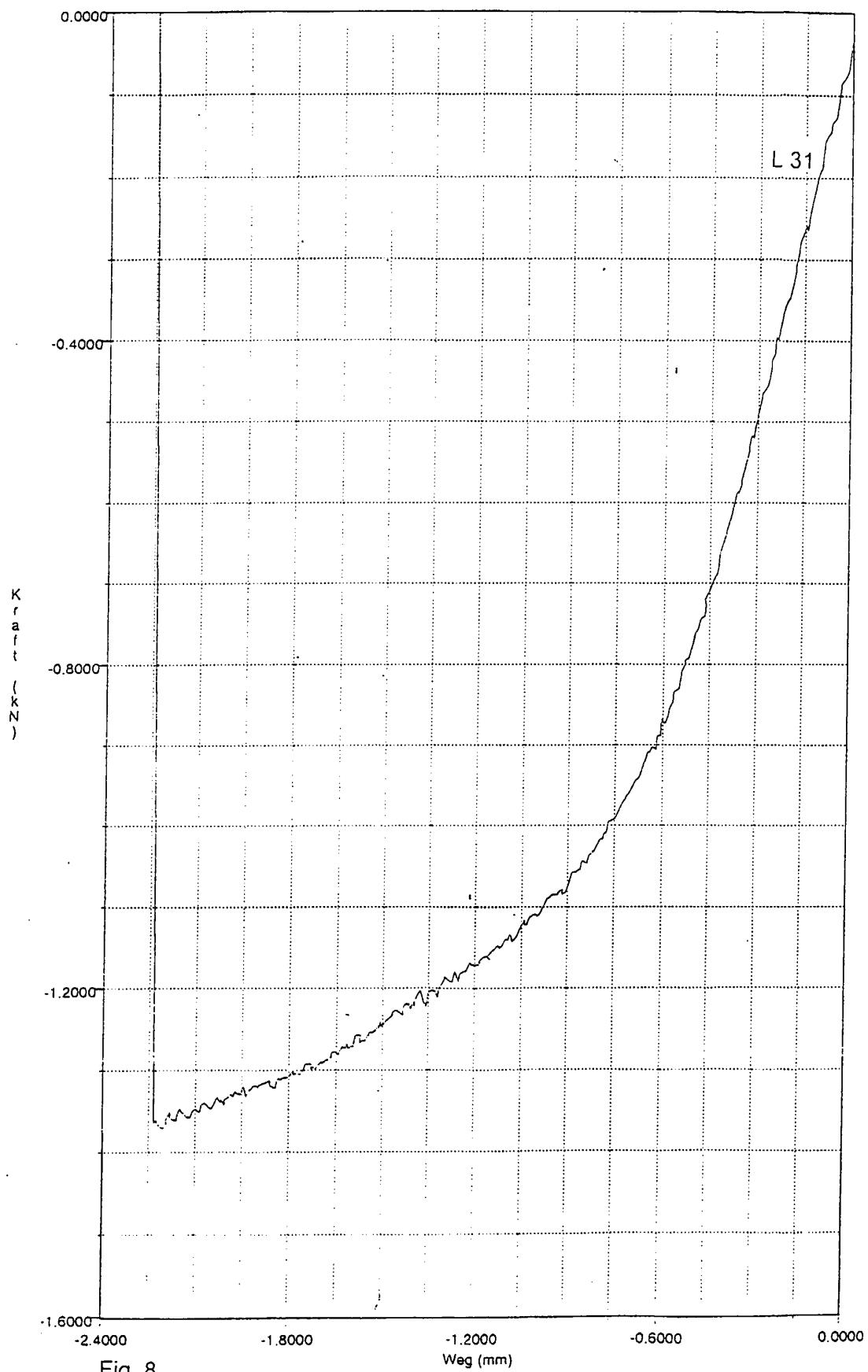


Fig. 8