

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 195 445 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

10.04.2002 Patentblatt 2002/15

(51) Int Cl.7: **C22C 14/00**

(21) Anmeldenummer: **01123551.2**

(22) Anmeldetag: **01.10.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:

- **Nazmy, Mohamed, Dr.
5442 Fislisbach (CH)**
- **Staubli, Markus
5605 Dottikon (CH)**

(30) Priorität: **04.10.2000 DE 10049026**

(71) Anmelder: **Alstom (Switzerland) Ltd
5401 Baden (CH)**

(74) Vertreter: **Pöpper, Evamaria, Dr. et al
ALSTOM (Schweiz) AG
Intellectual Property CHSP
Haselstrasse 16/699, 5. Stock
5401 Baden (CH)**

(54) **Legierung auf der AlTi Basis mit Bor, Wolfram und Silizium**

(57) Die Erfindung betrifft eine Hochtemperaturlegierung für ein mechanisch hochbeanspruchtes Bauteil einer thermischen Maschine auf der Basis von dotiertem TiAl mit folgender Zusammensetzung (in Atom%):

44,5 bis <46 Al
1-4 W
0,1-1,5 Si
0.0001-4 B

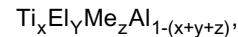
Rest Ti und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

gen.

Die Legierung zeichnet sich durch eine verbesserte Warmfestigkeit und Duktilität bei hohen Temperaturen und einen gleichzeitig guten Oxidations- und Korrosionswiderstand aus.

EP 1 195 445 A1

Beschreibung



Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperaturlegierung für thermische Maschinen auf der Basis von intermetallischen Verbindungen, welche sich für Feinguss sowie gerichtete Erstarrung eignen und die konventionellen Nickelbasis-Superlegierungen ergänzen.

[0002] Sie betrifft eine Verbesserung der auf einer intermetallischen Verbindung des Typs Titanaluminid TiAl basierenden Legierungen mit weiteren die Festigkeit, Zähigkeit und Dehnbarkeit sowie die Oxidations- und Kriechfestigkeit erhöhenden Zusätzen.

Stand der Technik

[0003] Intermetallische Verbindungen des Titans mit dem Aluminium haben einige interessante Eigenschaften, welche sie als Konstruktionswerkstoffe im mittleren und höheren Temperaturbereich als attraktiv erscheinen lassen. Dazu gehört unter anderem ihre gegenüber Superlegierungen niedrigere Dichte. Ihrer technischen Verwertbarkeit in der vorliegenden Form steht aber ihre Sprödigkeit entgegen. Diese kann durch bestimmte Zusätze verbessert werden.

[0004] So wurde z. B. vorgeschlagen, durch Zugabe von alternativ Cr, B, V, Si, Ta sowie Mn, W, Mo, Nb, Hf bzw. (Ni+Si) einerseits die Sprödigkeit herabzusetzen und andererseits eine möglichst hohe Festigkeit im interessierenden Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und Betriebstemperatur zu erreichen. Ausserdem wurde eine ausreichende hohe Oxidationsbeständigkeit angestrebt. Diese Ziele wurden aber nur teilweise erreicht.

[0005] Die Warmfestigkeit der bekannten Aluminide lässt vor allem zu wünschen übrig. Entsprechend dem vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt dieser Werkstoffe ist die Festigkeit, insbesondere die Kriechfestigkeit, im oberen Temperaturbereich ungenügend.

[0006] Aus US 3 203 794 ist eine TiAl-Hochtemperaturlegierung mit 37 Gew.-% Al, 1 Gew.-% Zr, Rest Ti bekannt. Der vergleichsweise geringe Zusatz von Zr bedingt, dass diese Legierung reinem TiAl vergleichbare Eigenschaften aufweist.

[0007] Aus EP-A1-0 363 598 geht eine Hochtemperaturlegierung auf der Basis TiAl mit Zusätzen an Si und Nb hervor, aus EP-A1-0 405 134 dagegen eine Hochtemperaturlegierung auf der Basis TiAl mit Zusätzen an Si und Cr.

[0008] Diese bekannten modifizierten intermetallischen Verbindungen genügen den technischen Anforderungen aber nicht.

[0009] Zwecks Verbesserung der Eigenschaften wurde daher in EP-B1-0 455 005 eine auf dotierten TiAl basierende Hochtemperaturlegierung angegeben mit folgender chemischer Zusammensetzung:

wobei

El = B, Ge oder Si und Me = Cr, Mn, Nb, Pd, Ta, W, Y, Zr und es gilt:

$$0,46 \leq x \leq 0,54,$$

$$0,001 \leq y \leq 0,015 \text{ für El = Si und Me = W}$$

$$0,001 \leq y \leq 0,01 \text{ für El = Ge und Me = Cr, Ta, W}$$

$$0 < y \leq 0,02 \text{ für El = Ge und Me = Pd, Y, Zr}$$

$$0,0001 \leq y \leq 0,01 \text{ für El = B}$$

$$0,01 < z \leq 0,04, \text{ falls Me = Einzelelement,}$$

$$0,01 < z \leq 0,08, \text{ falls Me = zwei oder mehr Einzellelemente}$$

$$\text{und } 0,46 \leq (x + y + z) \leq 0,54.$$

[0010] Durch Zulegieren von W, Cr, Mn, Nb, Y, Zr, Pd wird eine Härte- und Festigkeitssteigerung gegenüber der TiAl-Grundlegierung erzielt. Durch Zugabe von B wird die Duktilität erhöht. Si erhöht die Oxidationsbeständigkeit. Der Einsatzbereich dieser modifizierten Titanaluminide erstreckt sich auf Temperaturen zwischen 600°C und 1000°C.

[0011] Eine weitere Verbesserung vor allem der Kriechfestigkeit und der Oxidationsbeständigkeit wird bei der oben beschriebenen Legierung erreicht, wenn El jeweils eine Kombination von zwei Elementen aus der Gruppe B, Si und Ge ist (DE 199 33 633.4).

Darstellung der Erfindung

[0012] Die Erfindung versucht, diese bekannte Hochtemperaturlegierung weiter zu verbessern. Ihr liegt die Aufgabe zugrunde, eine leichte Legierung mit verbesserter Warmfestigkeit und Duktilität bei hohen Temperaturen (im Bereich von 600 bis 1000 °C) und einem guten Oxidations- und Korrosionswiderstand anzugeben, die sich gut für gerichtete Erstarrung oder für Feinguss eignet und im wesentlichen aus einer hochschmelzenden intermetallischen Verbindung besteht.

[0013] Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass die Hochtemperaturlegierung für ein mechanisch hochbeanspruchtes Bauteil einer thermischen Maschine auf der Basis von dotiertem TiAl folgende Zusammensetzung (in Atom-%) aufweist:

$$44,5 \text{ bis } <46 \text{ Al}$$

$$1-4 \text{ W}$$

$$0,1-1,5 \text{ Si}$$

$$0.0001-4 \text{ B.}$$

$$\text{Rest Ti und herstellungsbedingte Verunreinigungen.}$$

[0014] Kern der Erfindung ist gegenüber den bekannten Legierungen einerseits der verringerte Al-Gehalt,

andererseits die Möglichkeit, einen wesentlich höheren B-Gehalt zu realisieren.

[0015] Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, dass es durch die Kombination der genannten Legierungselemente, insbesondere jedoch durch die höheren B-Gehalten gelingt, einerseits ein sehr feines Korn sowohl bei dünnen als auch grossen Querschnitten zu erzeugen und somit die Zähigkeit und die Kriechfestigkeit zu erhöhen, und andererseits einen guten Oxidationswiderstand zu erzielen. Das Absenken des Al-Gehaltes im Vergleich zum bekannten Stand der Technik steigert die Festigkeit, begünstigt aber gleichzeitig die Kornvergrößerung. Bor stabilisiert dagegen die Korngrenzen, d. h. die höheren Bor-Gehalte vermindern die Kornvergrößerung.

[0016] Von Vorteil ist eine Hochtemperaturlegierung mit folgender Zusammensetzung (in Atom-%):

44,5 bis < 46 Al
1-3W
0,4-1 Si
1-4 B
Rest Ti und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

[0017] Besonders vorteilhaft ist eine Hochtemperaturlegierung mit folgender Zusammensetzung (in Atom-%):

45 Al
2W
0,5 Si
2 B
Rest Ti und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0018] In der Zeichnung sind Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt.

[0019] Es zeigen:

Fig. 1 ein Gefügebild einer erfindungsgemässen Legierung L1 mit folgender Zusammensetzung: Al 45 At.%, W 2 At.%, Si 0,4 At.%, B 1,8 At.%, Rest Ti;

Fig. 2 ein Gefügebild einer erfindungsgemässen Legierung L2 mit folgender Zusammensetzung: Al 45 At.%, W 2 At.%, Si 0,47 At.%, B 2,5 At.%, Rest Ti;

Fig. 3 ein Gefügebild einer erfindungsgemässen Legierung L3 mit folgender Zusammensetzung: Al 45 At.%, W 1,9 At.%, Si 0,46 At.%, B 3,5 At.%, Rest Ti;

Fig. 4 ein Gefügebild einer erfindungsgemässen Le-

gierung L4 mit folgender Zusammensetzung: Al 44,9 At.%, W 1,9 At.%, Si 0,46 At.%, B 4 At.%, Rest Ti;

Fig. 5 ein Gefügebild einer Vergleichslegierung V1 mit folgender Zusammensetzung: Al 46 At.%, W 2 At.%, Si 0,48 At.%, B 0,7 At.%, Rest Ti;

Fig. 6 ein Gefügebild einer Vergleichslegierung V2 mit folgender Zusammensetzung: Al 47 At.%, W 2 At.%, Si 0,5 At.%, Rest Ti;

Fig. 7 eine Darstellung der Härte in Abhängigkeit vom Bor-Gehalt.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0020] Nachfolgend wird die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele und der Figuren 1 bis 7 näher erläutert.

[0021] In einem Lichtbogenofen wurden unter Argon als Schutzgas Legierungen der nachfolgenden Zusammensetzung (Angaben in At.%) erschmolzen, wobei L1, L2, L3 und L4 erfindungsgemässe Legierungen und V1 und V2 Vergleichslegierungen darstellen:

Legierung	Ti	Al	W	Si	B
L1	Rest	45	2	0,40	1,8
L2	Rest	45	2	0,47	2,5
L2	Rest	45	1,9	0,46	3,5
L4	Rest	44,9	1,9	0,46	4,0
V1	Rest	46	2	0,48	0,7
V2	Rest	47	2	0,50	0

[0022] Als Ausgangsmaterialien dienten die einzelnen Elemente mit einem Reinheitsgrad von 99,99%. Die Schmelze wurde jeweils zu einem Gussrohling von ca. 50 mm Durchmesser und ca. 70 mm Höhe abgegossen. Diese Rohlinge wurden unter Schutzgas wieder aufgeschmolzen und ebenfalls unter Schutzgas zur Erstarrung in Form von Stäben mit ca. 9 mm Durchmesser und ca. 70 mm Länge gezwungen. Diese Stäbe wurden einer HIP (HOT ISOSTATIC PRESSING) und Wärmebehandlung unterzogen und anschliessend zu Zugproben verarbeitet. Die HIP-Behandlung erfolgte 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 1260 °C und einem Druck von 172 MPa. Die Wärmebehandlung erfolgte unter Schutzgas bei folgenden Parametern: 1350 °C/1 h + 1000 °C/6 h.

[0023] Eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch eine Optimierung der Wärmebehandlung ist möglich, ebenso wie eine Verbesserung durch gerichtete Erstarrung, wofür derartige Legierungen besonders geeignet sind.

[0024] Die Zugabe von W führt zu einer Festigkeits-

steigerung im Vergleich zu reinen TiAl-Legierungen, aber zu einem Verlust an Dehnbarkeit. B erhöht die Duktilität und Si die Oxidationsbeständigkeit.

[0025] Die Figuren 1 bis 6 zeigen die Gefügestruktur der Legierungen L1, L2, L3, L4 sowie V1 und V2.

[0026] Das Gefüge der erfindungsgemässen Legierungen L1, L2, L3 und L4 (Fig. 1 bis 4) ist wesentlich feinkörniger als das Gefüge der Vergleichslegierung V1 (Fig. 5), welche mit geringeren B-Gehalten legiert ist oder als die Vergleichslegierung VL2, welche kein Bor enthält.

[0027] Fig. 7 zeigt als Diagramm für die erfindungsgemässen Legierungen L1, L2 und L3 sowie die Vergleichslegierungen V1 und V2 die Härte in Abhängigkeit vom Borgehalt. Dabei zeigen die Legierungen L1, L2 und L3 eine grössere Härte als die Vergleichslegierungen. Besonders gute Härte erreicht die erfindungsgemässe Legierung L1 mit 1,8 At.% Bor.

[0028] Diese hervorragenden Eigenschaften sind auf die höhere Konzentration des Legierungselementes B zurückzuführen. Durch die Zugabe von 2 At.% B werden praktisch die durch das W verursachten Verluste an Dehnbarkeit wettgemacht. Höhere Zugaben als 4 At.% B sind nicht notwendig.

[0029] Der Einsatzbereich der modifizierten Titanaluminide erstreckt sich vorteilhaft auf einen Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C.

[0030] Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die gezeigten Ausführungsbeispiele beschränkt.

gender Zusammensetzung (in Atom%):

45 Al
2W
0,5 Si
2B

Rest Ti und herstellungsbedingte Verunreinigung.

Patentansprüche

1. Hochtemperaturlegierung für ein mechanisch hochbeanspruchtes Bauteil einer thermischen Maschine auf der Basis von dotiertem TiAl mit folgender Zusammensetzung (in Atom%):

44,5 bis <46 Al
1-4 W
0,1-1,5 Si
0.0001-4 B.

Rest Ti und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

2. Hochtemperaturlegierung nach Anspruch 1 mit folgender Zusammensetzung (in Atom%):

44,5 bis <46 Al
1-3 W
0,4-1 Si
1-4 B

Rest Ti und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

3. Hochtemperaturlegierung nach Anspruch 1 mit fol-

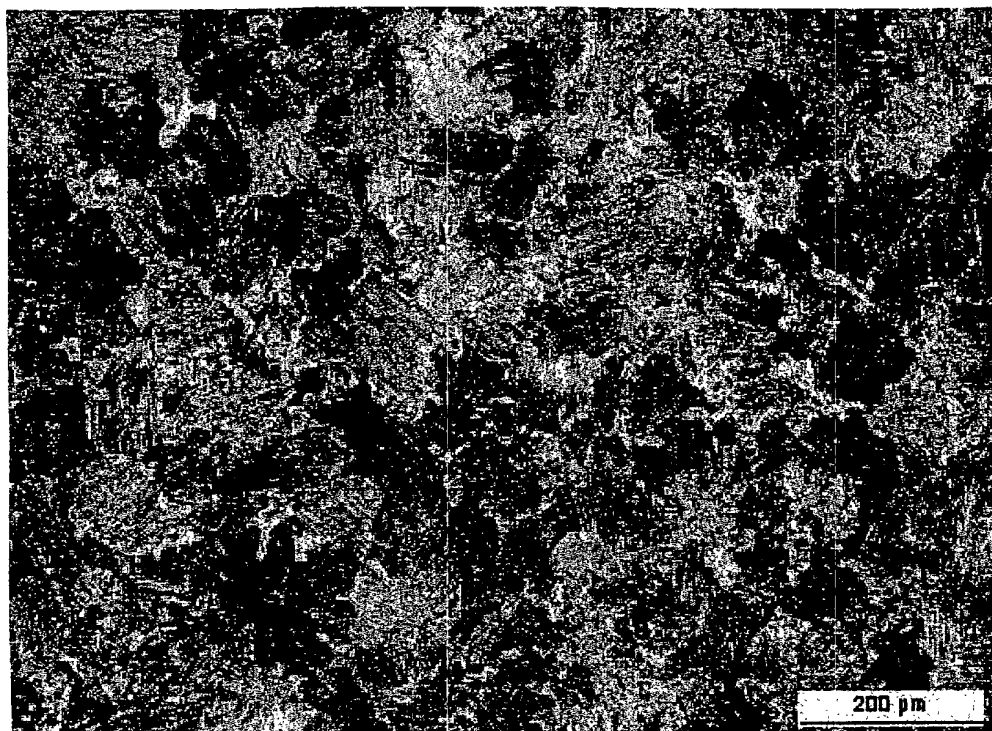


Fig. 1

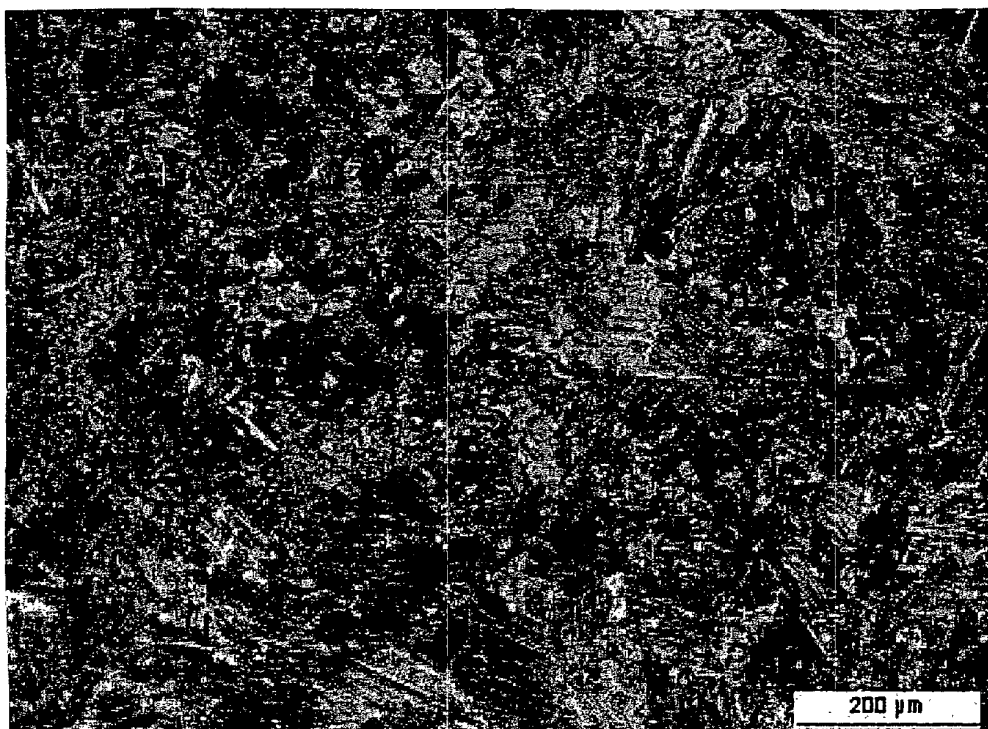


Fig. 2

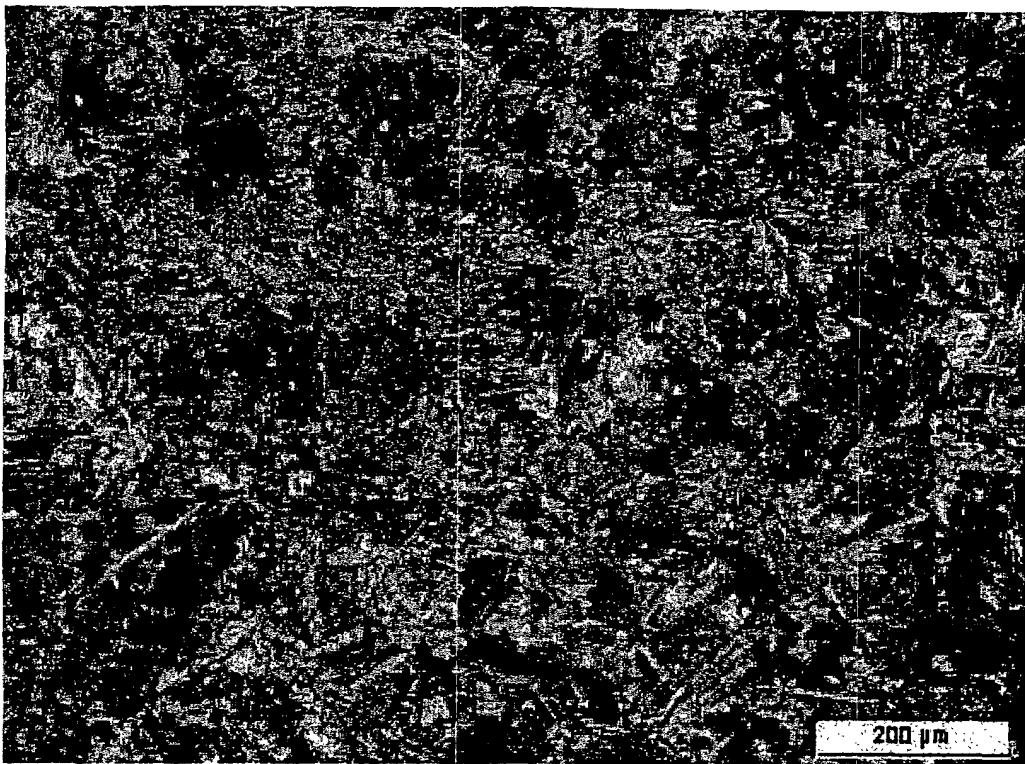


Fig. 3

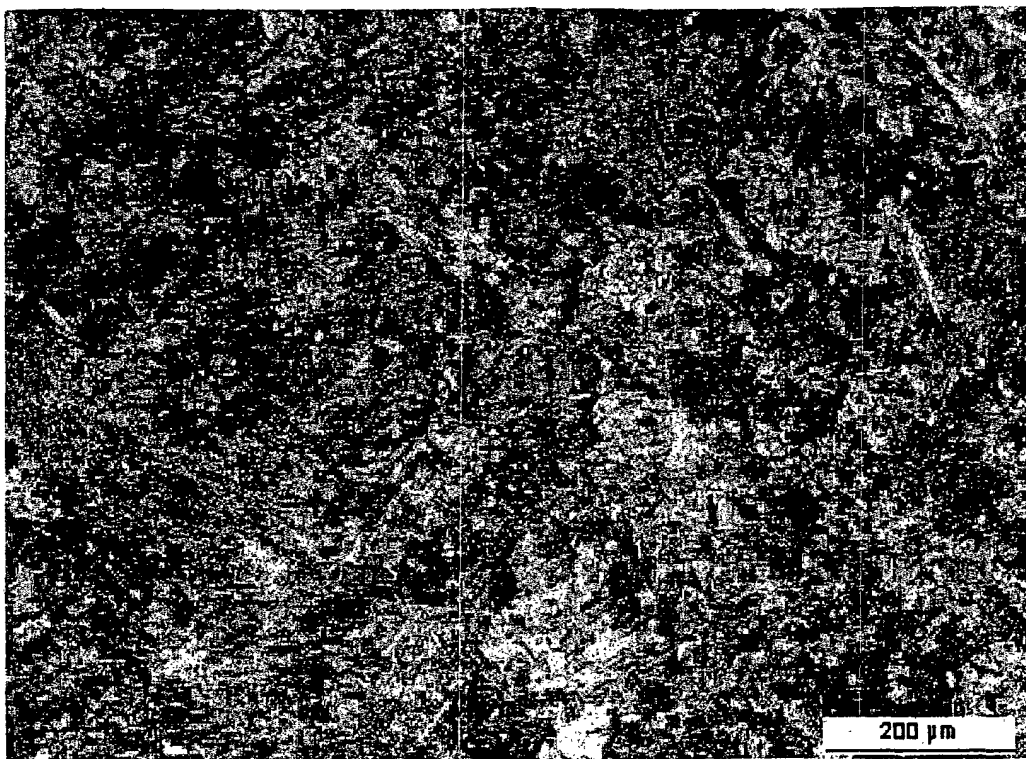


Fig. 4

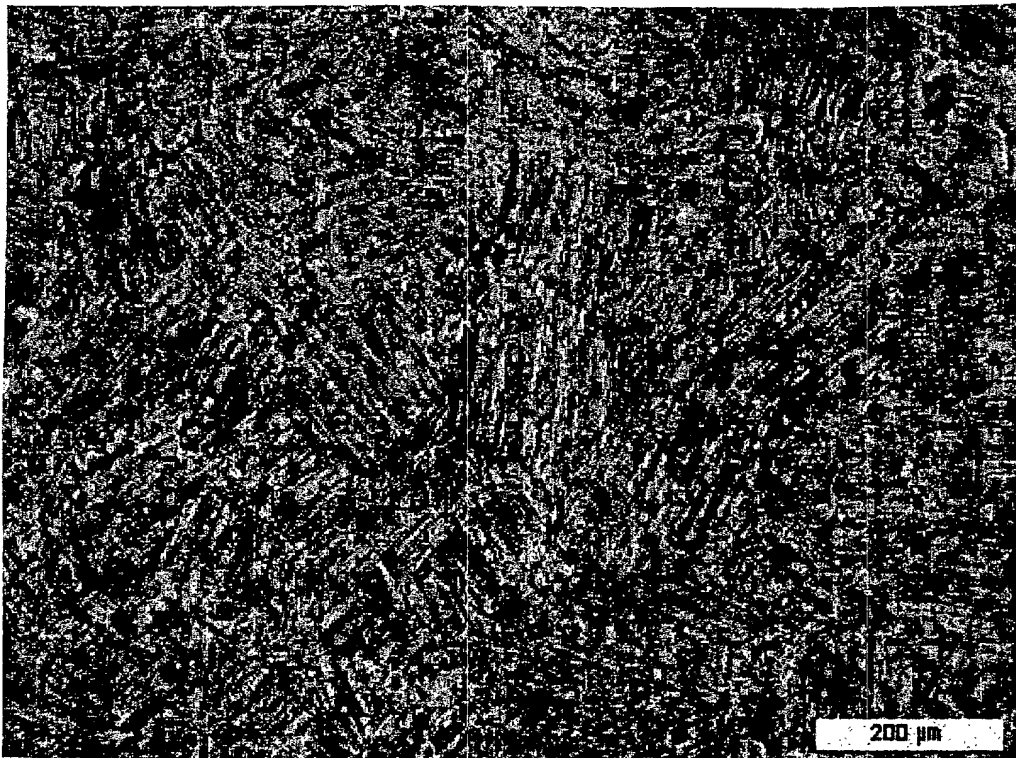


Fig. 5

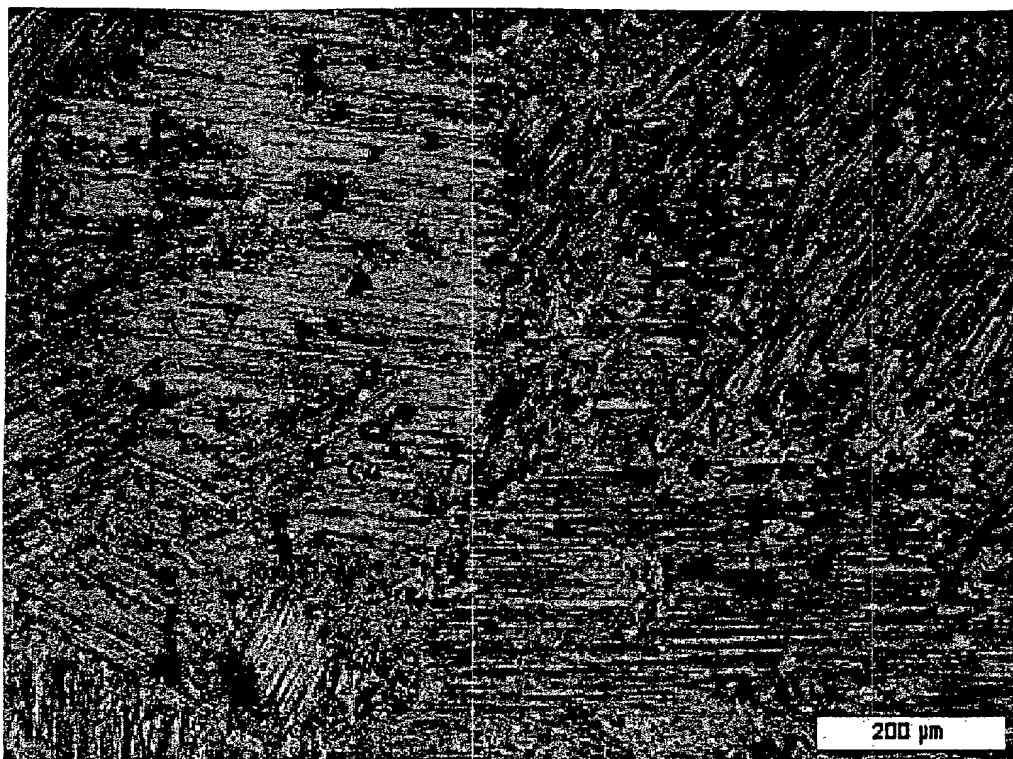


Fig. 6

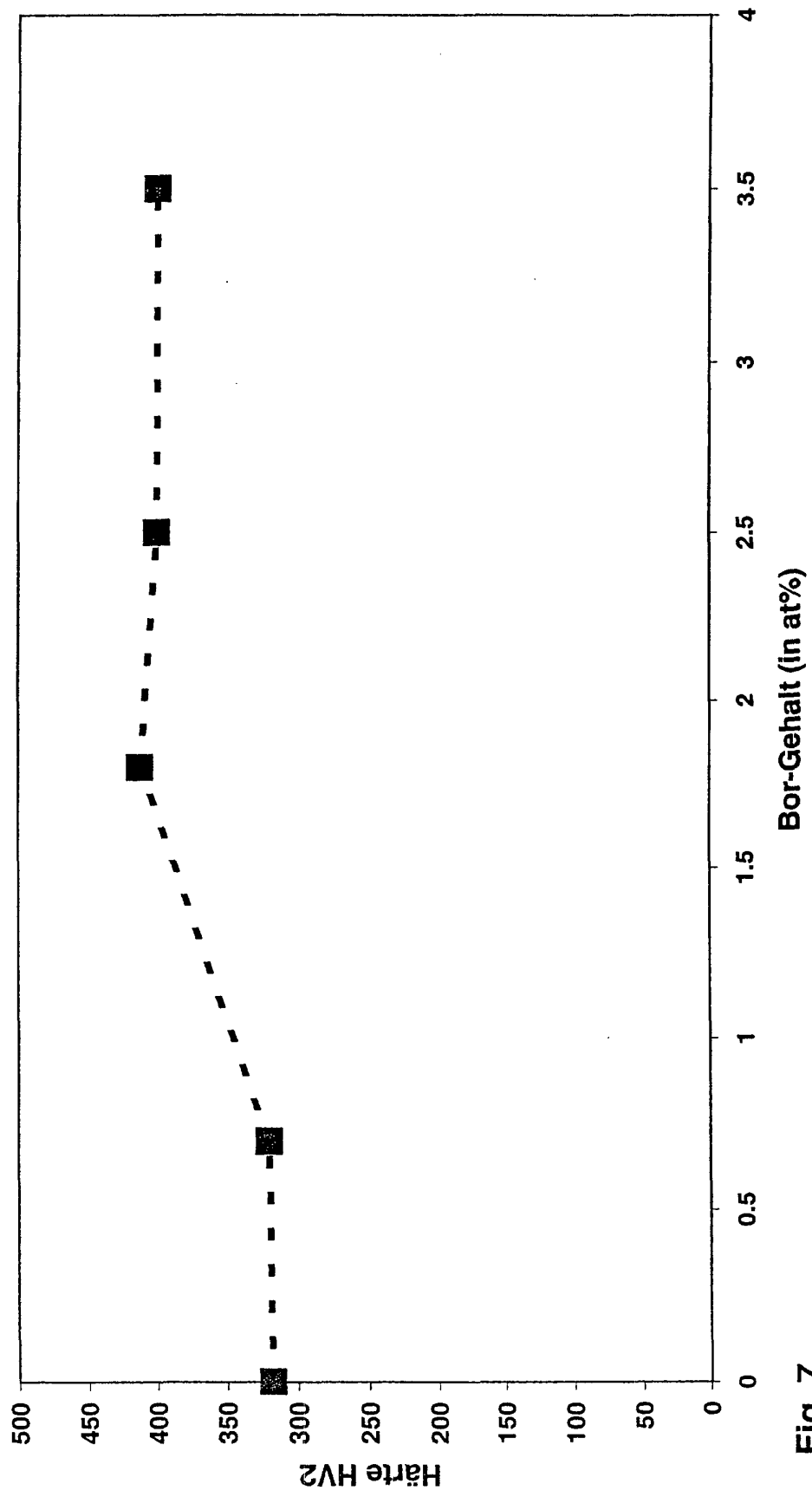


Fig. 7



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 3551

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 908 516 A (NGUYEN-DINH XUAN) 1. Juni 1999 (1999-06-01) * Anspruch 1 *	1	C22C14/00
P,A, D	DE 199 33 633 A (ABB ALSTOM POWER CH AG) 18. Januar 2001 (2001-01-18) * das ganze Dokument *	1-3	
A,D	EP 0 455 005 A (ASEA BROWN BOVERI) 6. November 1991 (1991-11-06) * das ganze Dokument *	1-3	
A	US 4 842 820 A (HUANG SHYH-CHIN ET AL) 27. Juni 1989 (1989-06-27) * das ganze Dokument *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 13. Dezember 2001	
		Prüfer Swiatek, R	
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 : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 3551

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-12-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5908516 A	01-06-1999	KEINE	
DE 19933633 A	18-01-2001	DE 19933633 A1 GB 2354257 A	18-01-2001 21-03-2001
EP 0455005 A	06-11-1991	AT 127860 T DE 59106459 D1 EP 0455005 A1 JP 5230568 A SU 1839683 A3 US 5342577 A US 5207982 A US 5286443 A	15-09-1995 19-10-1995 06-11-1991 07-09-1993 30-12-1993 30-08-1994 04-05-1993 15-02-1994
US 4842820 A	27-06-1989	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82