(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 195 445 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.02.2004 Patentblatt 2004/07

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

(21) Anmeldenummer: **01123551.2**

(22) Anmeldetag: **01.10.2001**

(54) **Ti Al-Legierung mit Bor, Wolfram und Silizium**

Titanium aluminide alloy containing boron, tungsten and silicon

Alliage du type aluminure de titane contenant du bore, du silicium et du tungstène

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE GB

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.04.2002 Patentblatt 2002/15

(73) Patentinhaber: **ALSTOM (Switzerland) Ltd**
5401 Baden (CH)

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

(74) Vertreter: **Pöpper, Evamaria, Dr. et al**
ALSTOM Technologie AG
CHTI Intellectual Property
Brown Boveri Strasse 7/699/5
5400 Baden (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 455 005
DE-A- 19 933 633
US-A- 4 842 820
US-A- 5 908 516

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 195 445 B1

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 anderseits 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:

$$Ti_xEl_YMe_zAl_{1-(x+y+z)},$$

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

$0{,}46 \leq x \leq 0{,}54$,
$0{,}001 \leq y \leq 0{,}015$ für El = Si und Me = W
$0{,}001 \leq y \leq 0{,}015$ für El = Ge und Me = Cr, Ta, W
$0 < y \leq 0{,}02$ für El = Ge und Me = Pd, Y, Zr
$0{,}0001 \leq y \leq 0{,}01$ für El = B
$0{,}01 < z \leq 0{,}04$, falls Me = Einzelelement,
$0{,}01 < z \leq 0{,}08$, falls Me = zwei oder mehr Einzelelemente
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).

[0012] Aus US 5908516 A ist ausserdem eine TiAl-Legierung bekannt, welche mit 0,1-0,7 At. % Si und mit 0,01-0.75 At. % B legiert ist, wobei ein optimaler Bor-Gehalt bei 0,25 At. % liegen soll. Durch die B-Zugabe wird infolge Kornfeinung eine Verbesserung der Zugfestigkeit und Duktilität erreicht.

Darstellung der Erfindung

[0013] 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.

[0014] 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 bis <46 Al
1-3 W
0,4-1 Si
1-4 B.
Rest Ti und herstellungsbedingte Verunreinigun-

gen.

[0015] Kern der Erfindung ist gegenüber den bekannten Legierungen einerseits der verringerte Al-Gehalt, andererseits die Möglichkeit, einen wesentlich höheren B-Gehalt zu realisieren.

[0016] 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 Komvergröberung. Bor stabilisiert dagegen die Korngrenzen, d. h. die höheren Bor-Gehalte vermindern die Komvergröberung.

[0017] Von Vorteil 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 eine 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 eine 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 Legierung 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 Festigkeitssteigerung 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 Härtewerte in Abhängigkeit vom Borgehalt. Dabei zeigen die Legierungen L1, L2 und L3 eine grössere Härte als die Vergleichslegierungen. Besonders gute Härtewerte 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.

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
   1-3 W
   0,4-1 Si
   1-4 B
   Rest Ti und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

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

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

Claims

1. High-temperature alloy for a highly mechanically loaded component of a thermal machine based on doped TiAl having the following composition (in atomic%):

   44.5 to <46 Al
   1-3 W
   0.4-1 Si
   1-4 B
   remainder Ti and production-related impurities.

2. High-temperature alloy according to Claim 1 having the following composition (in atomic%) :

   45 Al
   2 W
   0.5 Si
   2 B
   remainder Ti and production-related impurities.

Revendications

1. Alliage à haute température pour un composant subissant de fortes sollicitations mécaniques dans une machine, lequel alliage est à base de TiAl allié dont la composition (en % atomiques) est la suivante :

   Al 44,5 à <46
   W 1 à 3
   Si 0,4 à 1
   B 1 à 4,
   le solde étant du Ti et des impuretés qui découlent de sa préparation.

2. Alliage à haute température selon la revendication 1, dont la composition (en % atomiques) est la suivante :

   Al 45
   W 2
   Si 0,5
   B 2,
   le solde étant du Ti et des impuretés qui découlent de sa préparation.

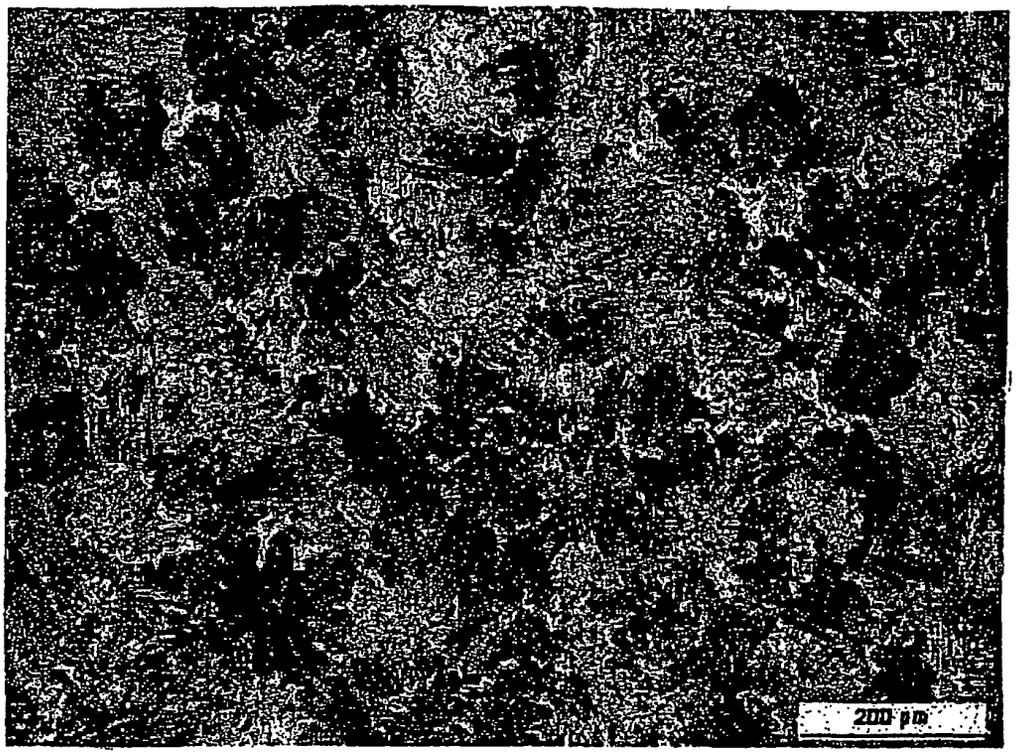


Fig. 1

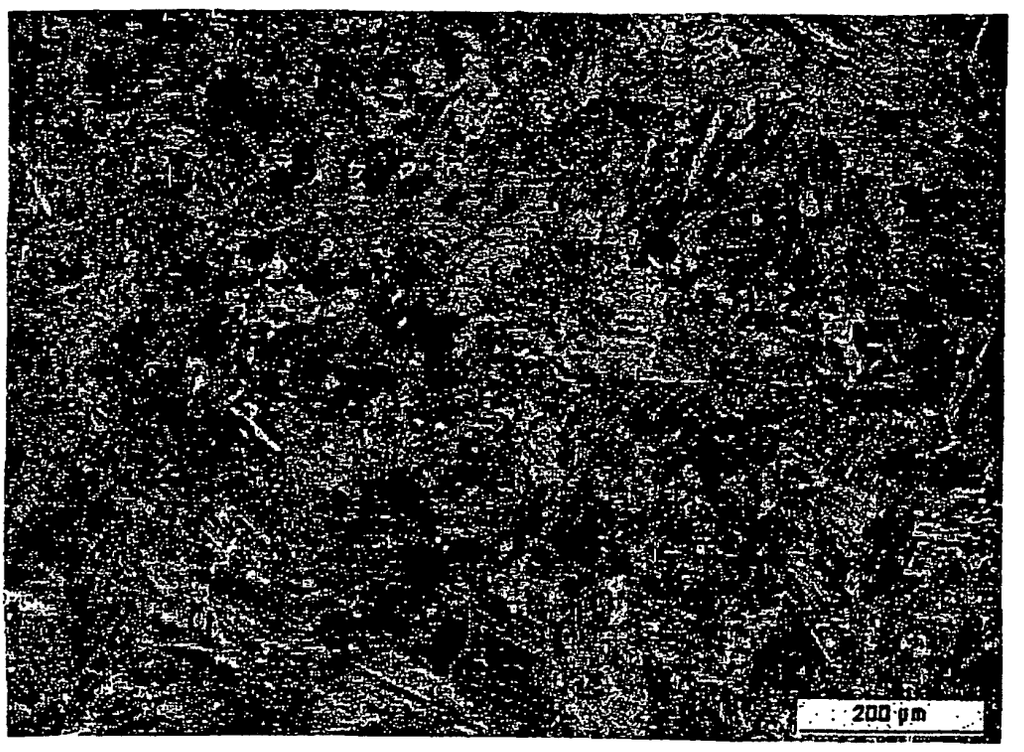


Fig. 2

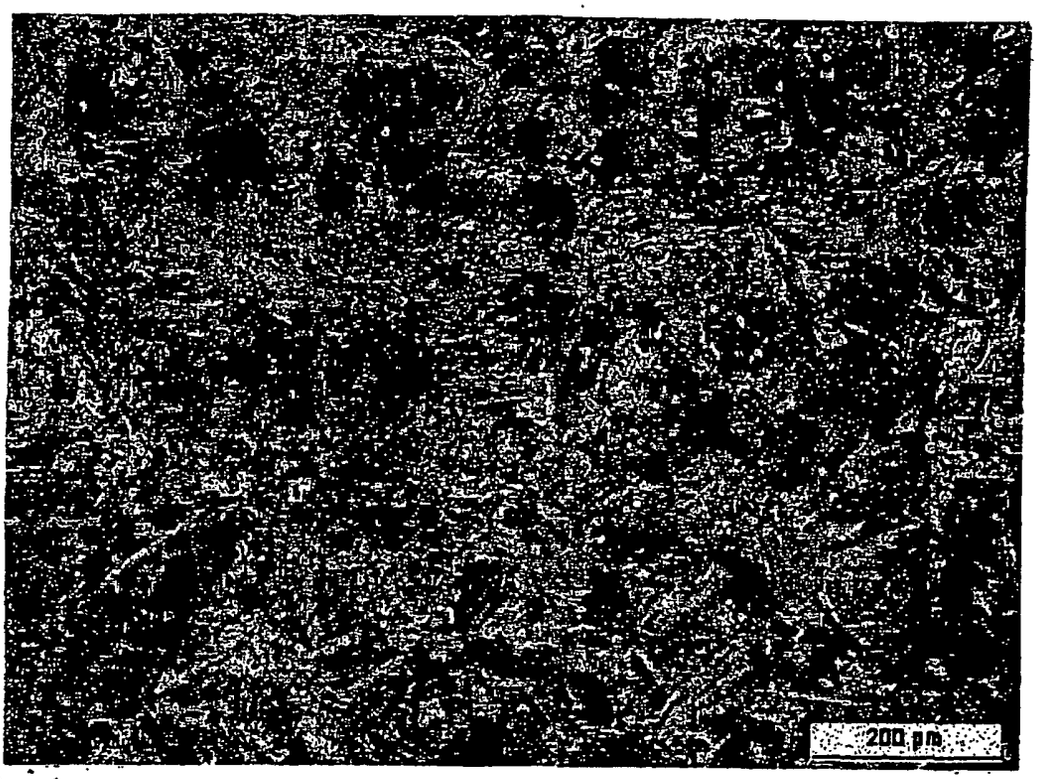


Fig. 3

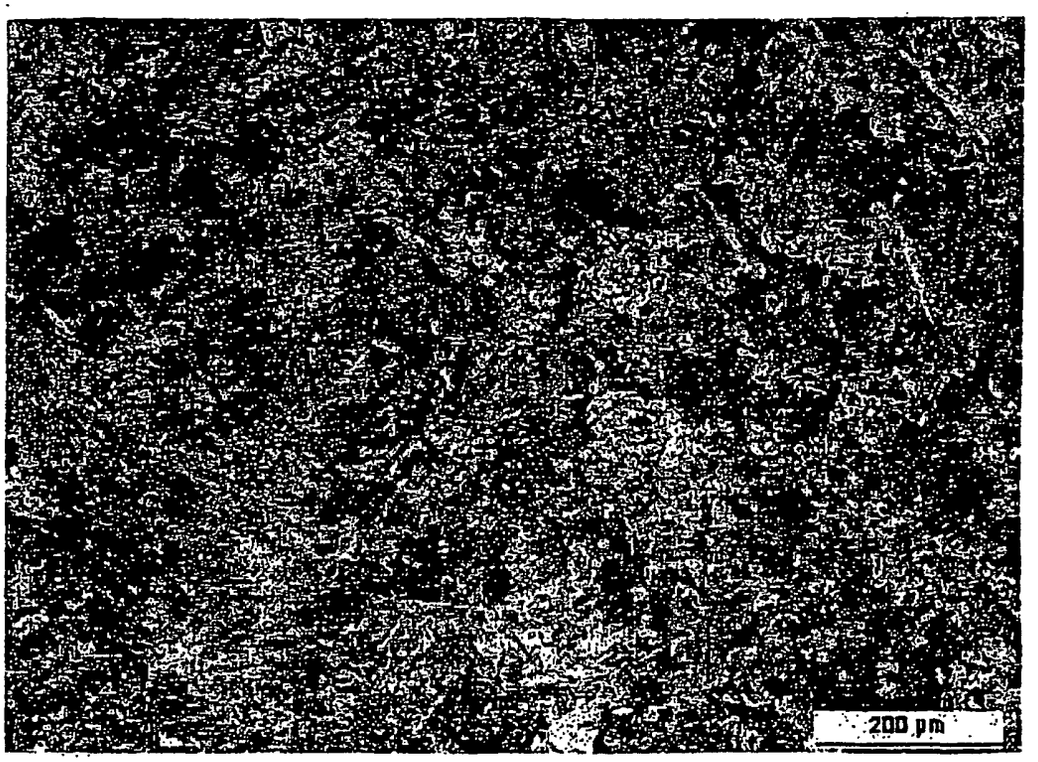


Fig. 4

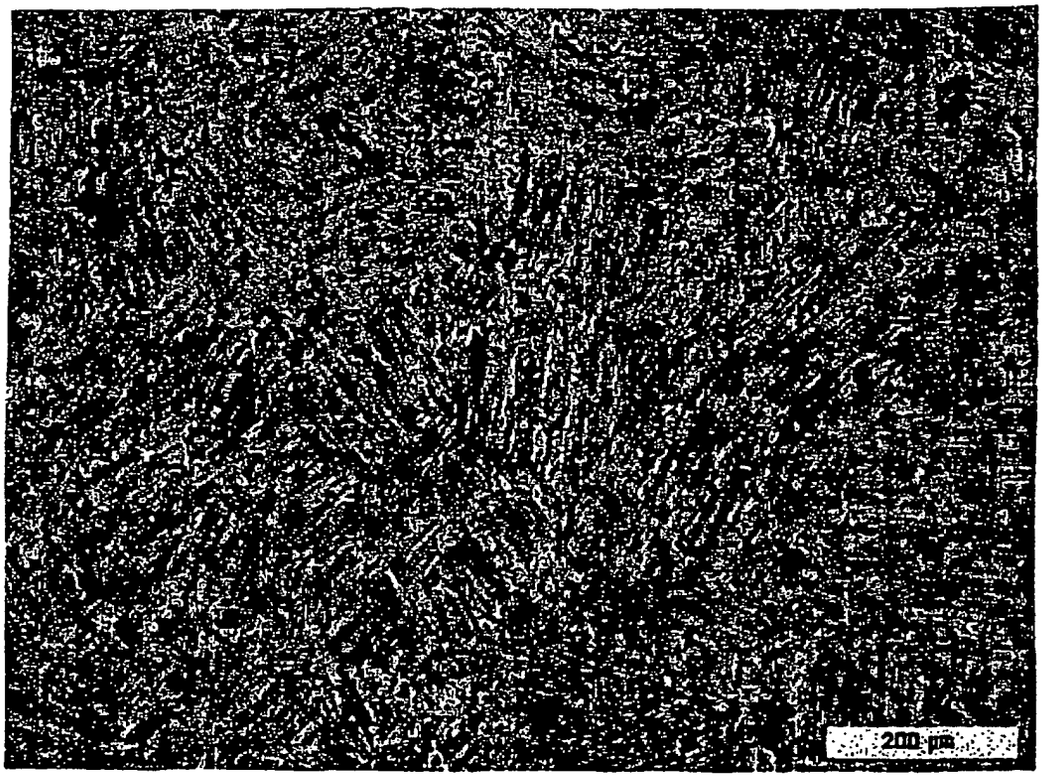


Fig. 5

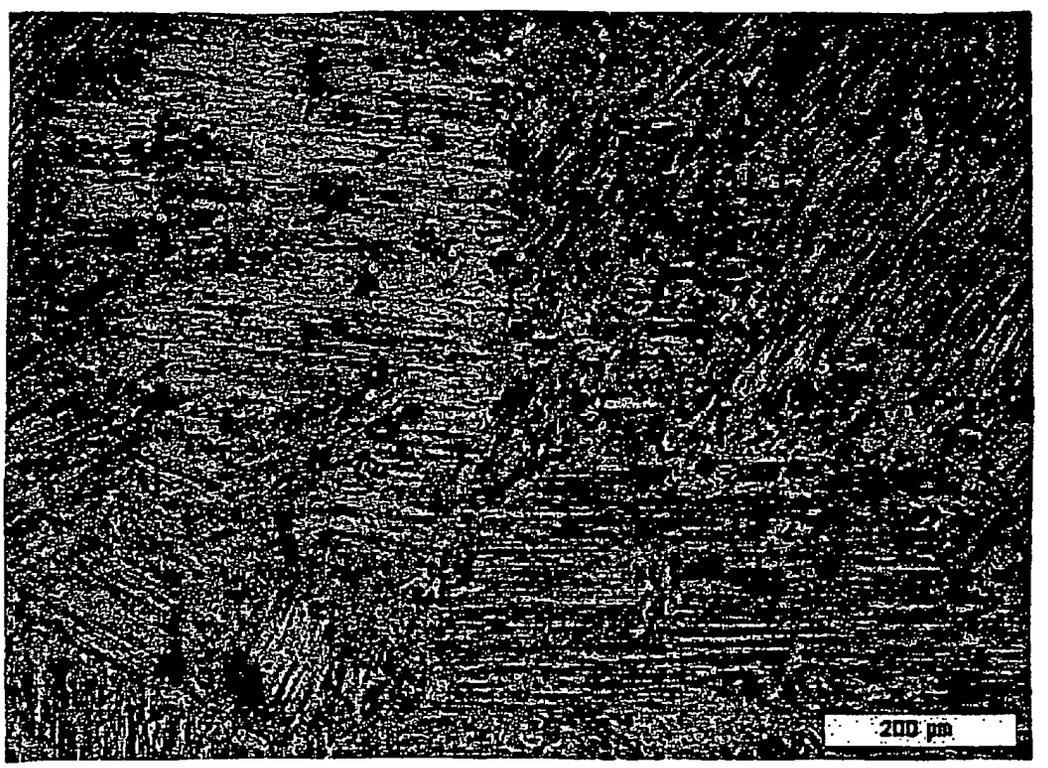


Fig. 6

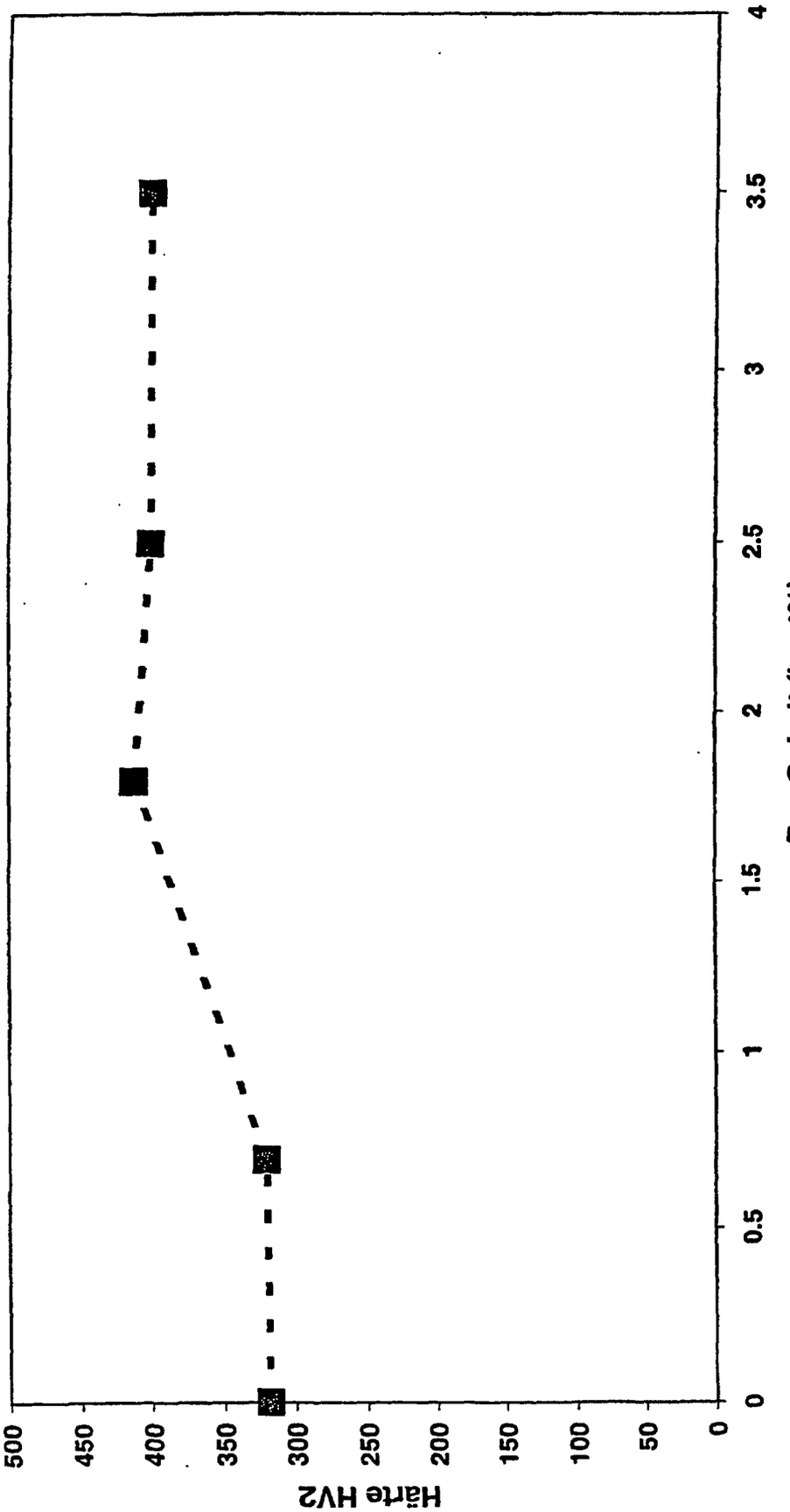

Härte HV2
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
Bor-Gehalt (in at%)

Fig. 7