(11) EP 2 196 550 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- (43) Veröffentlichungstag: 16.06.2010 Patentblatt 2010/24
- (51) Int Cl.: C22C 19/03 (2006.01)

- (21) Anmeldenummer: 09176306.0
- (22) Anmeldetag: 18.11.2009
- (84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA RS

(30) Priorität: 26.11.2008 CH 18442008

- (71) Anmelder: Alstom Technology Ltd 5400 Baden (CH)
- (72) Erfinder:
 - Nazmy, Mohamed
 5442 Fislisbach (CH)
 - Staubli, Markus 5605 Dottikon (CH)
 - Künzler, Andreas 5400 Baden (CH)

(54) Hochtemperatur- und oxidationsbeständiges Material auf der Basis von NiAl

(57) Die Erfindung betrifft einen Hochtemperaturwerkstoff auf der Basis von legiertem intermetallischen NiAl gekennzeichnet durch folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

26-30 AI,

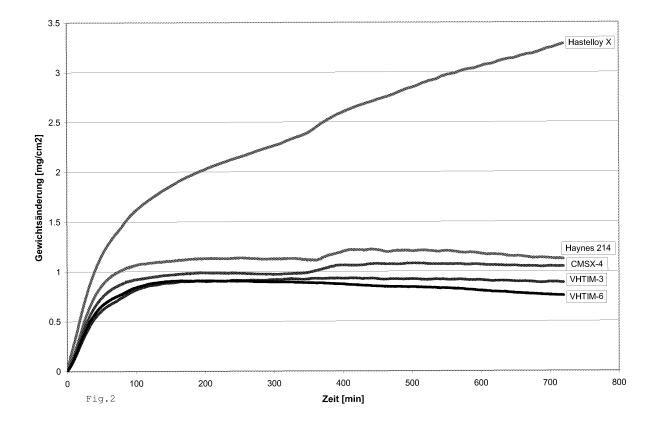
1-6 Ta,

0.1-3 Fe, 0.1-1.5 Hf, 0.01-0.2 B,

0-1 Ti,

0.1-5 Pd,

Rest Ni und herstellungsbedingte Verunreinigungen. Er hat hervorragenden Eigenschaften bei sehr hohen Temperaturen von beispielsweise 1300 °C, insbesondere eine gute Festigkeit und eine extrem hohe Oxidationsbeständigkeit.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Werkstofftechnik. Sie betrifft einen hochtemperaturbeständigen Werkstoff auf der Basis von legiertem intermetallischen NiAl, welcher selbst bei Temperaturen oberhalb von ca. 1800 K noch nicht geschmolzen ist und welcher bei hohen Einsatztemperaturen einen sehr guten Oxidationswiderstand aufweist.

10 Stand der Technik

20

30

35

40

45

50

55

[0002] Um die Effizienz von Gasturbinen zu erhöhen werden diese z. B. bei sehr hohen Betriebstemperaturen gefahren. Gasturbinenkomponenten, wie beispielsweise Turbinenschaufeln oder Wärmestausegmente, müssen daher einerseits hochtemperaturbeständig sein, d.h. auf bei hohen Temperaturen noch eine ausreichende Festigkeit aufweisen, andererseits müssen sie auch einen hohen Oxidationswiderstand haben.

[0003] Aus dem Stand der Technik ist bekannt, für derartige Gasturbinenkomponenten bevorzugt Superlegierungen zu verwenden, insbesondere auf Nickelbasis und insbesondere mit einkristallinem oder gerichtet erstarrten Gefüge, in denen gewöhnlich ein γ/γ -Ausscheidungshärtungsmechanismus zur Verbesserung der mechanischen Hochtemperatureigenschaften benutzt wird. Diese Superlegierungen haben bei hohen Temperaturen u. a. eine sehr gute Materialfestigkeit, aber auch eine sehr gute Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit sowie gute Kriecheigenschaften.

[0004] Weiterhin ist bekannt, derartige Heissgas-Komponenten mit speziellen Beschichtungen zusätzlich vor den oben genannten extremen Beanspruchungsbedingungen zu schützen. 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 Duktil-Spröd-Übergangstemperatur, aber die zusätzlich enthaltenen Elemente W, Mo und die geringen Anteile an Cr und Cobewirken einen schädlichen Effekt auf den Oxidationswiderstand.

[0005] Weiterhin sind mit den Nickelaluminiden hochfeste intermetallische Werkstoffe bekannt, die zwar in gewisser Weise mit den Nickelbasis-Superlegierungen konkurrieren können, jedoch ist ein Nachteil ihre im Vergleich zu den duktilen hochzähen Ni-Basis-Superlegierungen niedrige Zähigkeit und ihre hohe DBT (Ductile Brittle Transition)-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 Werkstoffe bei niedrigen Temperaturen widerspiegelt. Ausserdem ist die Warmfestigkeit ungenügend. Vorteilhaft ist dagegen ihre geringe Dichte.

[0006] 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 wirkt sich aber negativ aus.

[0007] Die Zugabe von geringen Anteilen an Bor, sowie Hf, Zr, Fe und Kombinationen dieser Elemente zu Ni₃Al-Materialien (mit einem Al-Anteil von ca. 10-13 Gew.- % und dem Rest Ni) zum Zwecke der Duktilitätsverbesserung ist beispielsweise aus US 4,478,791 und US 4,612,165 bekannt. In DE 36 30 328 C2 wird vorgeschlagen in derartigen Ni₃Al-Werkstoffen erhöhte Mengen an Eisen (14-17 Gew.- %) zuzugeben um die Heisszähigkeit und Verarbeitbarkeit zu verbessern. Die Al-Gehalte liegen dort bei ca. 10 Gew.- %. Zusätzlich müssen zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit bis ca. 4 Gew.- % Mo und/oder bis 0,1 Gew.- % C hinzugefügt werden.

[0008] Die bisher bekannten Materialien auf der Basis von intermetallischen Ni-Aluminiden sind in Bezug auf ihre Hochtemperatur- und Oxidationsbeständigkeit wegen der immer höheren Beanspruchungsbedingungen in thermischen Strömungsmaschinen, insbesondere Gasturbinen, verbesserungsbedürftig. Es ist wünschenswert, intermetallische Verbindungen derart zu legieren, dass einerseits die Duktilität der intermetallischen NiAl-Materialien verbessert wird, gleichzeitig aber die geordnete Atomstruktur aufrecht erhalten bleibt, damit beispielsweise ein hoher Schmelzpunkt und hohe Festigkeitswerte bei hohen Temperaturen erzielt werden. Ausserdem sollte die Oxidationsbeständigkeit sehr gut sein.

Darstellung der Erfindung

[0009] Ziel der Erfindung ist es, die genannten Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden. Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, einen hochtemperaturbeständigen Werkstoff auf der Basis von legiertem intermetallischen NiAl zu entwickeln, welcher selbst bei Temperaturen oberhalb von ca. 1800 K noch nicht geschmolzen ist und welcher bei hohen Einsatztemperaturen einen sehr guten Oxidationswiderstand aufweist

[0010] Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass der Werkstoff folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.- %) aufweist:

26-30 AI,

1-6 Ta, 0.1-3 Fe, 0.1-1.5 Hf, 0.01-0.2 B, 0-1 Ti 0.1-5 Pd,

5

20

25

30

35

40

45

50

55

[0011] Rest Ni und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

[0012] Der erfindungsgemässe Werkstoff weist 1 bis 6, bevorzugt 4.7 Gew.- % Ta auf. Ta wirkt als Ausscheidungsverfestiger und erhöht die Hochtemperaturfestigkeit. Werden mehr als 6 Gew.- % Ta eingestellt, wird dagegen nachteilig der Oxidationswiderstand verringern.

[0013] Die Zugabe von Eisen im genannten Bereich von 0.1 bis 3, bevorzugt von 0.2 bis 1.6 Gew. -% dient der Erhöhung der Duktilität.

[0014] B ist ein Element, welches in den angegebenen Mengen von 0.01 bis 0.2, vorzugsweise 0.1 Gew. % die Korngrenzen verfestigt. Höhere Borgehalte sind kritisch, da diese zu unerwünschten Borausscheidungen führen können, welche einen Versprödungseffekt haben. Das Zusammenspiel von Bor mit den anderen Bestandteilen, insbesondere mit Ta führt zu guten Festigkeitswerten.

[0015] Hf (im angegebenen Bereich von 0.1 bis 1.5, vorzugsweise 0.5 bis 1.2 Gew. - %) und Pd (im angegebenen Bereich von 0.1 bis 5, vorzugsweise 0.5 Gew. - %) tragen ebenfalls zur Erhöhung der Festigkeit bei. Werden die genannten Bereiche überschritten, so führt dies aber nachteilig zur Versprödung des Materials.

[0016] Die Zugabe von 1 Gew. -% Ti erhöht vorteilhaft die Härte des erfindungsgemässen Werkstoffes.

[0017] Der erfindungsgemässe Hochtemperaturwerkstoff auf der Basis von legiertem intermetallischen NiAl hat hervorragenden Eigenschaften bei sehr hohen Temperaturen von 1300 °C, insbesondere eine gute Zeitstandfestigkeit, und er weist auch eine extrem hohe Oxidationsbeständigkeit auf.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0018] In der Zeichnung sind Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt. Es zeigen:

Fig. 1 die Gewichtsänderung in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei 1200 °C für verschiedene Materialien und

Fig. 2 die Gewichtsänderung in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei 1300 °C für verschiedene Materialien.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0019] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und den Zeichnungen näher erläutert.

[0020] Es wurden die aus dem Stand der Technik bekannten kommerziellen Ni-Basis-Superlegierungen Hastelloy X, Haynes 214 und CMSX4 sowie verschiedene erfindungsgemässe legierte intermetallische NiAl-Hochtemperaturmaterialien mit den Bezeichnungen VHTIM-1 bis VHTIM-6 im Hinblick auf ihre Eigenschaften bei hohen Temperaturen untersucht. In Tabelle 1 (siehe Anhang) sind die chemischen Zusammensetzungen der jeweiligen Untersuchungsmaterialien angegeben.

[0021] Die Vergleichslegierungen Hastelloy X, Haynes 214 und CMSX4 wurden im voll wärmebehandelten Zustand (nach Herstellerangaben) untersucht.

[0022] Die erfindungsgemässen Legierungen wurden folgendermassen hergestellt: In einem Schmelzofen (Lichtbogen) wurde jeweils ein Knopf von ca. 50 g für die sechs untersuchten Materialien geschmolzen. Anschliessend wurde dieser Knopf bei 1100 °C 12 Stunden lang wärmebehandelt und dann im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0023] In Fig. 1 sind für vier untersuchten Materialien in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bis maximal 12 Stunden bei 1200 °C die Gewichtsänderungen aufgetragen. Es ist sehr deutlich erkennbar, dass über den gesamten Untersuchungszeitraum beim erfindungsgemässen Material VTIM-3 signifikant geringere Gewichtsänderungen vorhanden sind als bei den aus dem Stand der Technik bekannten und hier untersuchten Nickelbasis-Superlegierungen Hastelloy X, Haynes 214 und CMSX-4. Damit weist dieses erfindungsgemässe Hochtemperaturmaterial vorteilhaft einen deutlich höheren Oxidationswiderstand bei 1200 °C auf.

[0024] Eine derartige Aussage lässt sich auch aus Fig. 2 ableiten. Dort ist die Gewichtsänderung in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bis maximal 12 Stunden bei 1300 °C für verschiedene Materialien dargestellt. Die grösste Gewichtsänderung und damit den schlechtesten Oxidationswiderstand hat die kommerzielle Nickelbasis-Superlegierung Hastelloy X. Nach einer Auslagerungszeit von ca. 12 Stunden bei 1300 °C weist diese Vergleichslegierung eine etwa viermal grössere Gewichtsänderung auf als die beiden erfindungsgemässen Materialien VHTIM-3 und VHTIM-6. Aber auch die beiden anderen Vergleichslegierungen Haynes 214 und CMSX-4 zeigen über den gesamten Auslagerungs-

zeitraum nachteilig eine höhere Gewichtsänderung als die erfindungsgemässen VHTIM-3 und VHTIM-6.

[0025] Die Ergebnisse von DTA-Untersuchungen zeigen, dass das erfindungsgemässe Material sehr stabil ist. Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis über 1500 °C finden keine Phasenumwandlungen statt. Während für die aus dem Stand der Technik bekannten und hier untersuchten Legierungen Schmelzpunkte von 1350 °C für Hastelloy X, 1367 °C für Haynes 214 und 1352 °C für CMSX-4 ermittelt wurden, liegen diese bei Temperaturen im Bereich von 1550 °C bis >1600 °C für die erfindungsgemässen Hochtemperaturwerkstoffe.

[0026] Diese sehr guten Eigenschaften werden durch die angegebenen Kombinationen der verschiedenen Zusatz-Elemente zu intermetallischem Nickelaluminid NiAl erzielt. Es entstehen dadurch modifizierte legierte intermetallische Ni-Aluminide.

Zum Einfluss der zusätzlichen Elemente ist folgendes zu sagen:

10

20

30

35

40

45

50

55

[0027] Durch die Zugabe von 1 bis 6, bevorzugt 4.7 Gew.- % Ta wird die Hochtemperaturfestigkeit erhöht. Werden mehr als 6 Gew.- % Ta eingestellt, wird dagegen nachteilig der Oxidationswiderstand verringern.

[0028] Die Zugabe von Eisen im genannten Bereich von 0.1 bis 3, bevorzugt von 0.2 bis 1.6 Gew. -% dient der Erhöhung der Duktilität.

[0029] B ist ein Element, welches in den angegebenen Mengen von 0.01 bis 0.2, vorzugsweise 0.1 Gew. % die Korngrenzen verfestigt. Höhere Borgehalte sind kritisch, da diese zu unerwünschten Borausscheidungen führen können, welche einen Versprödungseffekt haben. Das Zusammenspiel von Bor mit den anderen Bestandteilen, insbesondere mit Ta führt zu guten Festigkeitswerten. Andererseits wird durch das Mikrolegieren mit B eine Verbesserung der Zähigkeit erreicht.

[0030] Hf (im angegebenen Bereich von 0.1 bis 1.5, vorzugsweise 0.5 bis 1.2 Gew. - %) und Pd (im angegebenen Bereich von 0.1 bis 5, vorzugsweise 0.5 Gew. - %) tragen ebenfalls zur Erhöhung der Festigkeit bei. Werden die genannten Bereiche überschritten, so führt dies aber nachteilig zur Versprödung des Materials.

[0031] Die Zugabe von 1 Gew. -% Ti erhöht vorteilhaft die Härte des erfindungsgemässen Werkstoffes.

[0032] Die erfindungsgemässen hochtemperaturfesten und oxidationsbeständigen legierten intermetallischen Ni-Aluminide lassen sich vorteilhaft für Hochtemperaturkomponenten in Gasturbinen einsetzen. Als Beispiele dafür können Plattierungen auf Hitzeschutzschildern oder Kronen auf den Spitzen von Hochdruckschaufeln genannt werden.

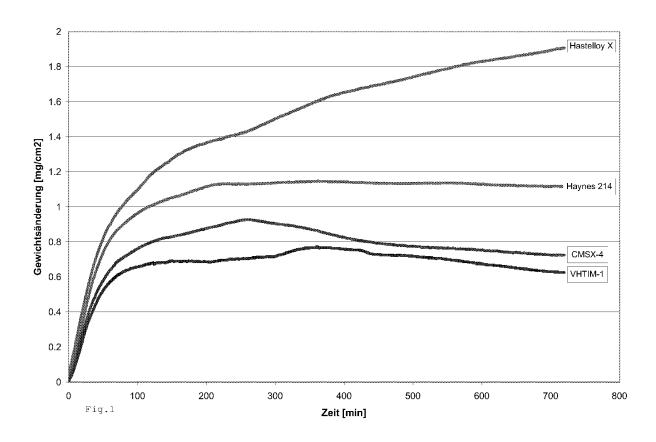
[0033] Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt.

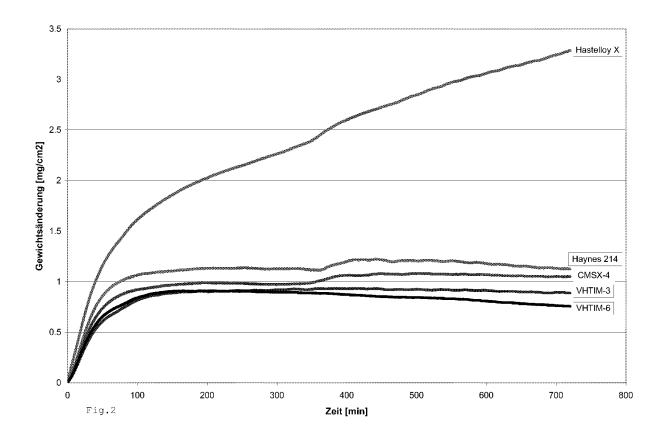
Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Materialien

	Ni	Cr	Со	Мо	w	Fe	Mn	Si	С	Al	Та	Υ	В	Re	Hf	Pd	Ti
Hastelloy X	Rest	22	1.5	9	0.6	18.5	0.5	0.5	0.1	0.3	-	-	-	-	-	-	-
Haynes 214	Rest	16	-	-	-	3	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-
CMSX4	Rest	6.5	9	0.6	6	-	-	-	-	5.6	6.5	-	-	3	0.1	-	1
VHTIM-1	Rest	-	-	-	-	1.6	-	-	-	27.5	4.7	-	0.1	-	1.2	-	-
VHTIM-2	Rest	-	-	-	-	1.6	-	-	-	27.5	4.7	-	0.1	-	1.2	0.5	-
VHTIM-3	Rest	-	-	-	-	1.6	-	-	-	27.5	4.7	-	0.1	-	1.2	1	-
VHTIM-4	Rest	-	-	-	-	1	-	-	-	27.5	4.7	-	0.1	-	1	0.5	-
VHTIM-5	Rest	-	-	-	-	0.5	-	-	-	27.5	4.7	-	0.1	-	0.5	0.5	-
VHTIM-6	Rest	-	-	-	-	0.2	-	-	-	27.5	4.7	-	0.1	-	0.2	0.5	1

Patentansprüche

	1.	Hochtemperaturwerkstoff auf der Basis von legiertem intermetallischen NiAl gekennzeichnet durch folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew%):
5		
		26-30 AI, 1-6 Ta,
		0.1-3 Fe,
		0.1-1.5 Hf,
10		0.01-0.2 B,
		0-1 Ti,
		0.1-5 Pd,
		Rest Ni und herstellungsbedingte Verunreinigungen.
15	2.	Hochtemperaturwerkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch 27-28 Gew% Al.
	3.	Hochtemperaturwerkstoff nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch 27.5 Gew. % Al.
20	4.	Hochtemperaturwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch 2-5 Gew. % Ta.
20	5.	Hochtemperaturwerkstoff nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch 4.7 Gew% Ta.
	6.	Hochtemperaturwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch 0.2-2 Gew% Fe.
25	7.	Hochtemperaturwerkstoff nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch 1.6 Gew% Fe.
	8.	Hochtemperaturwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch 0.2-1.2, vorzugsweise 1.2 Gew% Hf.
30	9.	Hochtemperaturwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch 0.5-0.1, vorzugsweise 0.1 Gew% B.
35	10.	Hochtemperaturwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, $\ensuremath{\mbox{\bf gekennzeichnet}}$ durch 1-3, vorzugsweise 0.5 Gew % Pd.
	11.	Hochtemperaturwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch 1 Gew% Ti.
40		
45		
70		
50		







EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 09 17 6306

	EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A,D	US 4 612 165 A (LIU CHAIN T [US] ET AL CHAIN T LIU [US] ET AL) 16. September 1986 (1986-09-16) * Zusammenfassung; Tabellen 1-3 *	1-11	INV. C22C19/03
A,D	DE 36 30 328 A1 (US ENERGY [US]) 17. März 1988 (1988-03-17) * Zusammenfassung *	1-11	
A,D	US 4 478 791 A (HUANG SHYH-CHIN [US] ET AL) 23. Oktober 1984 (1984-10-23) * Zusammenfassung *	1-11	
A	ZEUMER B ET AL: "Deformation behaviour of intermetallic NiAl-Ta alloys with strengthening Laves phase for high-temperature applications. II. Effects of alloying with Nb and other elements" INTERMETALLICS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 5, Nr. 8, 1. Januar 1997 (1997-01-01), Seiten 641-649, XP004098783 ISSN: 0966-9795 * Zusammenfassung; Tabelle 1 *	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
A	ROBOUCH B V ET AL: "Strained-tetrahedra statistical model for atomic distances and site occupations in ternary intermetallic M3(XX') structures Ni3(AlFe) case" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 359, Nr. 1-2, 22. September 2003 (2003-09-22), Seiten 73-78, XP004453232 ISSN: 0925-8388 * Zusammenfassung *	1-11	
Der vo	rliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchenort Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
	München 26. April 2010	Ro1	le, Susett
X : von Y : von	TEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE T: der Erfindung zug E: ålteres Patentdok nach dem Anmeld besonderer Bedeutung allein betrachtet besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer ren Veröffentlichung derselben Kategorie L: aus anderen Grün	ument, das jedod ledatum veröffen angeführtes Dol	tlicht worden ist kument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

A: technologischer Hintergrund
O: nichtschriftliche Offenbarung
P: Zwischenliteratur

[&]amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 09 17 6306

	EINSCHLÄGIGE DO	ROMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments der maßgeblichen Te		Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Α	PALM M. ET AL: "Produ processing of a new in NiAl-Ta-Cr alloy for h application; Part I. alloy remelt ingots an of combustor liner mo JOURNAL OF MATERIALS P TECHNOLOGY, Bd. 136, 2003, Seiten * Zusammenfassung *	termetallic igh-temperature Production of master d investment casting del panels" ROCESSING	1-11	
Α	SONG Y. ET AL: "FIRST SITE SUBSTITUTION OF T NiAl" ACTA MATER., Bd. 49, 2001, Seiten 1 XP002511787 * Zusammenfassung *	ERNARY ELEMENTS IN	1-11	
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
 Der vo	rliegende Recherchenbericht wurde fü	r alle Patentansprüche erstellt	_	
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	<u> </u>	Prüfer
	München	26. April 2010	Ro1	le, Susett
X : von Y : von ande A : tech	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMEN besonderer Bedeutung allein betrachtet besonderer Bedeutung in Verbindung mit ei eren Veröffentlichung derselben Kategorie nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung	E : älteres Patentdok nach dem Anmelc ner D : in der Anmeldung L : aus anderen Grür	ument, das jedoc ledatum veröffen g angeführtes Dol nden angeführtes	tlicht worden ist kument

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 09 17 6306

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.

26-04-2010

US 4612165 A 16-09-1986 KEINE DE 3630328 A1 17-03-1988 FR 2603902 A1 18-03- GB 2194549 A 09-03- NL 8602578 A 02-05- US 4478791 A 23-10-1984 DE 3379229 D1 30-03- EP 0110268 A2 13-06-
GB 2194549 A 09-03- NL 8602578 A 02-05- US 4478791 A 23-10-1984 DE 3379229 D1 30-03-
US 4478791 A 23-10-1984 DE 3379229 D1 30-03- EP 0110268 A2 13-06-
JP 1867445 C 26-08- JP 5080538 B 09-11- JP 59107041 A 21-06-

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5943138 A [0004]
- US 5116438 A [0006]
- US 4478791 A [0007]

- US 4612165 A [0007]
- DE 3630328 C2 [0007]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

R. Dariola. NiAl for Turbine Airfoil Application, Structural Intermetallics. The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, 495-504 [0005]