



(11)

**EP 2 491 156 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**04.04.2018 Patentblatt 2018/14**

(51) Int Cl.:  
**C22C 19/05 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **09756148.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2009/063737**

(22) Anmeldetag: **20.10.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2011/047714 (28.04.2011 Gazette 2011/17)**

(54) **LEGIERUNG ZUR GERICHTETEN ERSTARRUNG UND BAUTEIL AUS STÄNGELFÖRMIGEN KRISTALLEN**

ALLOY FOR DIRECTIONAL SOLIDIFICATION AND COLUMNAR GRAINED COMPONENT

ALLIAGE POUR UNE SOLIDIFICATION DIRECTIONELLE ET L'ARTICLE À GRAINS EN FORME DE COLONNE

(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**

(74) Vertreter: **Maier, Daniel Oliver**  
**Siemens AG**  
**Postfach 22 16 34**  
**80506 München (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**29.08.2012 Patentblatt 2012/35**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 1 319 729 EP-A1- 1 820 883**  
**EP-A1- 2 116 319 WO-A1-01/09403**  
**WO-A1-2004/038056 WO-A1-2005/061742**  
**DE-A1- 2 333 775 US-A1- 2004 200 549**  
**US-A1- 2008 260 572**

(73) Patentinhaber:  
• **Siemens Aktiengesellschaft**  
**80333 München (DE)**  
• **Howmet Corporation**  
**Cleveland, OH 44105 (US)**

- **SPIEKERMANN P: "LEGIERUNGEN - EIN BESONDERES PATENTRECHTLICHES PROBLEM? - LEGIERUNGSPRUEFUNG IM EUROPÄISCHEN PATENTAMT -", MITTEILUNGEN DER DEUTSCHEN PATENTANWÄLTE, HEYMANN, KOLN, DE, 1 January 1993 (1993-01-01), pages 178-190, XP000961882, ISSN: 0026-6884**
- **G K Bouse: "ETA AND PLATELET PHASES IN INVESTMENT CAST SUPERALLOYS", , 31 December 1996 (1996-12-31), pages 163-172, XP055277440, Retrieved from the Internet: URL: [http://www.tms.org/superalloys/10.7449/1996/superalloys\\_1996\\_163\\_172.pdf](http://www.tms.org/superalloys/10.7449/1996/superalloys_1996_163_172.pdf) [retrieved on 2016-06-02]**

(72) Erfinder:  
• **ESSER, Winfried**  
**44805 Bochum (DE)**  
• **GOLDSCHMIDT, Dirk**  
**47445 Moers (DE)**  
• **HANSLITS, Christopher R.**  
**Zuni, Virginia, 23898 (US)**  
• **OTT, Michael**  
**45470 Mülheim an der Ruhr (DE)**  
• **PAUL, Uwe**  
**40882 Ratingen (DE)**  
• **PICKERT, Ursula**  
**45470 Mülheim an der Ruhr (DE)**  
• **VOGT, Russel G.**  
**Yorktown, Virginia, 23692 (US)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 2 491 156 B1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Legierung, die zur Herstellung von gerichtet erstarrten Bauteilen dient, und ein Bauteil, dass stängelförmige Kristalle aufweist.

**[0002]** Für den Einsatz im Hochtemperaturbereich, wie zum Beispiel bei Gasturbinen werden oft nickelbasierte Superlegierungen verwendet. Zur weiteren Steigerung der Festigkeit werden Einkristalle oder Bauteile mit stängelförmigen Körnern verwendet.

**[0003]** Bei den Bauteilen mit den stängelförmigen Körnern kommt es auf die Korngrenzenfestigkeit an und auf die Korngrenzen-Ausscheidungen bzw. das Vorhandensein von Fremdelementen (Verunreinigungen), die sich an den Korngrenzen abscheiden. Diese Elemente können einen erheblichen Einfluss auf das mechanische Verhalten bei den hohen Temperaturen aufweisen.

**[0004]** Die WO 00/44949 offenbart eine Nickelbasis-Superlegierung mit einem hohen Molybdänanteil.

**[0005]** Die US 6,231,692 offenbart ebenfalls eine nickelbasierte Legierung mit hohem Molybdängehalt.

**[0006]** Die EP 1 329 527 B1 offenbart eine nickelbasierte Superlegierung bei dem die Elemente Zirkon und Hafnium bewusst hinzugegeben werden.

**[0007]** Die EP 0 855 449 B1 offenbart ebenfalls eine minimale Zugabe von Zirkon.

**[0008]** Diese Legierungen weisen jedoch eine geringe Korngrenzenfestigkeit auf, die die gesamte Festigkeit eines Bauteils dadurch negativ beeinflussen, oder sind durch Zirkon und Hafnium zu wenig duktil.

**[0009]** Geringere Zugaben von bestimmten Elementen können bei Überschreitung negative Auswirkungen auf diese Eigenschaften der Legierung haben.

Allerdings stellt die Verringerung der Anteile solcher Elemente einen hohen Aufwand dar. Es ist also abzuwägen zwischen Kosten und Optimierung der Eigenschaften der Legierung.

**[0010]** Es ist daher Aufgabe der Erfindung dieses Problem zu lösen. Die Aufgabe wird gelöst durch eine:

nickelbasierte Superlegierung für die gerichtete Erstarrung von Bauteilen mit stängelförmigen Körnern, die besteht aus (in Gew.-%):

|                 |        |     |      |
|-----------------|--------|-----|------|
| Chrom (Cr)      | 9,0    | bis | 15,0 |
| Titan (Ti)      | 2,0    | bis | 6,0  |
| Molybdän (Mo)   | 1,0    | bis | 3,0  |
| Wolfram (W)     | 2,0    | bis | 6,0  |
| Tantal (Ta)     | 3,0    | bis | 7,0  |
| Aluminium (Al)  | 2,0    | bis | 6,0  |
| Kobalt (Co)     | 6,0    | bis | 11,0 |
| Bor (B)         | 0,0025 | bis | 0,05 |
| Kohlenstoff (C) | 0,01   | bis | 0,3  |
| Silizium (Si),  |        |     |      |

wobei der der Siliziumgehalt (Si) mindestens 0,01% und maximal 0,12% beträgt, Zirkon (Zr),

wobei die Legierung maximal 25ppm Zirkon (Zr) enthält, und zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Vanadium (V), Niob (Nb), Kupfer (Cu), Hafnium (Hf), Zirkon (Zr), Phosphor (P), Schwefel (S), und Mangan (Mn),

wobei gilt für diese Elemente, falls vorhanden,

bei der der Eisengehalt (Fe) maximal 0,2% beträgt, und/oder

bei der der Eisengehalt (Fe) mindestens 0,014% beträgt, insbesondere mindestens 0,02%,

bei der der Vanadiumgehalt (V) maximal 75ppm beträgt, und/oder bei der der Vanadiumgehalt (V) mindestens 50ppm beträgt,

bei der der maximale Niobgehalt (Nb) 75ppm beträgt, und/oder bei der der Niobgehalt (Nb) mindestens 50ppm beträgt,

bei der der Kupfergehalt (Cu) maximal 0,1% beträgt, und/oder

bei der der Kupfergehalt (Cu) mindestens 0,001% beträgt, bei der der Gehalt an Hafnium (Hf) maximal 75ppm beträgt, und/oder die mindestens 10ppm Hafnium (Hf) enthält, und/oder die mindestens 10ppm Zirkon (Zr) enthält,

bei der der maximale Mangangehalt (Mn) 0,12% beträgt, und/oder

bei der der Mangangehalt (Mn) mindestens 0,001% beträgt, bei der der maximale Gehalt an Phosphor (P) 0,015% beträgt, und/oder bei der der minimale Gehalt an Phosphor (P) 0,003%, bei der der maximale Gehalt an Schwefel (S) 0,025% beträgt, und/oder

bei der der minimale Gehalt an Schwefel (S) 0,0003%, optional:

bei der die Legierung 50ppm bis 2000 ppm,  
Zinn oder Zink enthält.

**[0011]** In den Unteransprüchen sind weitere vorteilhafte Maßnahmen aufgelistet, die beliebig miteinander kombiniert werden können, um weitere Vorteile zu erzielen.

**[0012]** Weitere Vorteile ergeben sich durch

- einen Eisengehalt der maximal 0.1Gew% beträgt, insbesondere 0.06Gew%,
- einen Kupfergehalt (Cu), der maximal 0.05Gew% beträgt,
- einen Kupfergehalt (Cu), der mindestens 0,01Gew% beträgt,
- maximal 25ppm Zirkon (Zr),
- einen maximalen Mangangehalt (Mn) von 0.06Gew%,
- einen Mangangehalt (Mn), der mindestens 0.01Gew% beträgt,
- einen minimalen Gehalt an Phosphor (P), der mindestens 0,004Gew% beträgt,
- einen maximalen Gehalt an Schwefel (S), der maximal 0.01Gew% beträgt,
- einen minimalen Gehalt an Schwefel (S), der 0,0004Gew% beträgt,
- eine Superlegierung, die Chrom (Cr), Titan (Ti), Molybdän (Mo), Wolfram (W), Tantal (Ta), Aluminium (Al), Kobalt (Co), Bor (B), Kohlenstoff (C), Eisen (Fe) und Silizium (Si) aufweist, insbesondere daraus besteht,
- eine Superlegierung, die aus Chrom (Cr), Titan (Ti), Molybdän (Mo), Wolfram (W), Tantal (Ta), Aluminium (Al), Kobalt (Co), Bor (B), Kohlenstoff (C), Silizium (Si) und Phosphor (P) aufweist, insbesondere daraus besteht,
- eine Superlegierung, die aus Chrom (Cr), Titan (Ti), Molybdän (Mo), Wolfram (W), Tantal (Ta), Aluminium (Al), Kobalt (Co), Bor (B), Kohlenstoff (C), Eisen (Fe), Silizium (Si) und Phosphor (P) aufweist, insbesondere daraus besteht,
- eine Superlegierung, die bis 1000 ppm,  
insbesondere bis 500ppm,  
Zinn oder Zink,  
insbesondere Zinn (Sn) enthält.

**[0013]** Die oben genannten Merkmale können beliebig miteinander kombiniert werden, um weitere Vorteile zu erzielen.

**[0014]** Es zeigen

Figur 1 perspektivisch eine Turbinenschaufel  
Figur 2 eine Brennkammer  
Figur 3 eine Gasturbine.

**[0015]** Die Beschreibung und die Figuren zeigen nur Ausführungsbeispiele der Erfindung.

**[0016]** Die Figur 1 zeigt in perspektivischer Ansicht eine Laufschaufel 120 oder Leitschaufel 130 einer Strömungsmaschine, die sich entlang einer Längsachse 121 erstreckt.

**[0017]** Die Strömungsmaschine kann eine Gasturbine eines Flugzeugs oder eines Kraftwerks zur Elektrizitätserzeugung, eine Dampfturbine oder ein Kompressor sein.

**[0018]** Die Schaufel 120, 130 weist entlang der Längsachse 121 aufeinander folgend einen Befestigungsbereich 400, eine daran angrenzende Schaufelplattform 403 sowie ein Schaufelblatt 406 und eine Schaufelspitze 415 auf.

Als Leitschaufel 130 kann die Schaufel 130 an ihrer Schaufelspitze 415 eine weitere Plattform aufweisen (nicht dargestellt).

**[0019]** Im Befestigungsbereich 400 ist ein Schaufelfuß 183 gebildet, der zur Befestigung der Laufschaufeln 120, 130 an einer Welle oder einer Scheibe dient (nicht dargestellt).

Der Schaufelfuß 183 ist beispielsweise als Hammerkopf ausgestaltet. Andere Ausgestaltungen als Tannenbaum- oder Schwalbenschwanzfuß sind möglich.

**[0020]** Die Schaufel 120, 130 weist für ein Medium, das an dem Schaufelblatt 406 vorbeiströmt, eine Anströmkante 409 und eine Abströmkante 412 auf.

**[0021]** Bei herkömmlichen Schaufeln 120, 130 werden in allen Bereichen 400, 403, 406 der Schaufel 120, 130 beispielsweise massive metallische Werkstoffe, insbesondere Superlegierungen verwendet.

Solche Superlegierungen sind beispielsweise aus der EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 oder WO 00/44949 bekannt.

Die Schaufel 120, 130 kann hierbei durch ein Gussverfahren, auch mittels gerichteter Erstarrung, durch ein Schmiedeverfahren, durch ein Fräsverfahren oder Kombinationen daraus gefertigt sein.

**[0022]** Werkstücke mit einkristalliner Struktur oder Strukturen werden als Bauteile für Maschinen eingesetzt, die im Betrieb hohen mechanischen, thermischen und/oder chemischen Belastungen ausgesetzt sind.

Die Fertigung von derartigen einkristallinen Werkstücken erfolgt z.B. durch gerichtetes Erstarren aus der Schmelze. Es handelt sich dabei um Gießverfahren, bei denen die flüssige metallische Legierung zur einkristallinen Struktur, d.h. zum einkristallinen Werkstück, oder gerichtet erstarrt.

Dabei werden dendritische Kristalle entlang dem Wärmefluss ausgerichtet und bilden entweder eine stängelkristalline Kornstruktur (kolumnar, d.h. Körner, die über die ganze Länge des Werkstückes verlaufen und hier, dem allgemeinen Sprachgebrauch nach, als gerichtet erstarrt bezeichnet werden) oder eine einkristalline Struktur, d.h. das ganze Werkstück besteht aus einem einzigen Kristall. In diesen Verfahren muss man den Übergang zur globulitischen (polykristallinen) Erstarrung meiden, da sich durch ungerichtetes Wachstum notwendigerweise transversale und longitudinale Korngrenzen ausbilden, welche die guten Eigenschaften des gerichtet erstarrten oder einkristallinen Bauteiles zunichte machen.

Ist allgemein von gerichtet erstarrten Gefügen die Rede, so sind damit sowohl Einkristalle gemeint, die keine Korngrenzen oder höchstens Kleinwinkelkorngrenzen aufweisen, als auch Stängelkristallstrukturen, die wohl in longitudinaler Richtung verlaufende Korngrenzen, aber keine transversalen Korngrenzen aufweisen. Bei diesen zweitgenannten kristallinen Strukturen spricht man auch von gerichtet erstarrten Gefügen (directionally solidified structures).

Solche Verfahren sind aus der US-PS 6,024,792 und der EP 0 892 090 A1 bekannt.

**[0023]** Ebenso können die Schaufeln 120, 130 Beschichtungen gegen Korrosion oder Oxidation aufweisen, z. B. (MCrAlX; M ist zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), X ist ein Aktivelement und steht für Yttrium (Y) und/oder Silizium und/oder zumindest ein Element der Seltenen Erden, bzw. Hafnium (Hf)). Solche Legierungen sind bekannt aus der EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 oder EP 1 306 454 A1.

Die Dichte liegt vorzugsweise bei 95% der theoretischen Dichte.

Auf der MCrAlX-Schicht (als Zwischenschicht oder als äußerste Schicht) bildet sich eine schützende Aluminiumoxidschicht (TGO = thermal grown oxide layer).

**[0024]** Vorzugsweise weist die Schichtzusammensetzung Co-30Ni-28Cr-8Al-0,6Y-0,7Si oder Co-28Ni-24Cr-10Al-0,6Y auf. Neben diesen kobaltbasierten Schutzbeschichtungen werden auch vorzugsweise nickelbasierte Schutzschichten verwendet wie Ni-10Cr-12Al-0,6Y-3Re oder Ni-12Co-21Cr-11Al-0,4Y-2Re oder Ni-25Co-17Cr-10Al-0,4Y-1,5Re.

**[0025]** Auf der MCrAlX kann noch eine Wärmedämmschicht vorhanden sein, die vorzugsweise die äußerste Schicht ist, und besteht beispielsweise aus  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3-ZrO_2$ , d.h. sie ist nicht, teilweise oder vollständig stabilisiert durch Yttriumoxid und/oder Kalziumoxid und/oder Magnesiumoxid.

Die Wärmedämmschicht bedeckt die gesamte MCrAlX-Schicht. Durch geeignete Beschichtungsverfahren wie z.B. Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) werden stängelförmige Körner in der Wärmedämmschicht erzeugt.

Andere Beschichtungsverfahren sind denkbar, z.B. atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), LPPS, VPS oder CVD. Die Wärmedämmschicht kann poröse, mikro- oder makrorissbehaftete Körner zur besseren Thermoschockbeständigkeit aufweisen. Die Wärmedämmschicht ist also vorzugsweise poröser als die MCrAlX-Schicht.

**[0026]** Wiederaufarbeitung (Refurbishment) bedeutet, dass Bauteile 120, 130 nach ihrem Einsatz gegebenenfalls von Schutzschichten befreit werden müssen (z.B. durch Sandstrahlen). Danach erfolgt eine Entfernung der Korrosions- und/oder Oxidationsschichten bzw. -produkte. Gegebenenfalls werden auch noch Risse im Bauteil 120, 130 repariert. Danach erfolgt eine Wie derbeschichtung des Bauteils 120, 130 und ein erneuter Einsatz des Bauteils 120, 130.

**[0027]** Die Schaufel 120, 130 kann hohl oder massiv ausgeführt sein. Wenn die Schaufel 120, 130 gekühlt werden soll, ist sie hohl und weist ggf. noch Filmkühllöcher 418 (gestrichelt angedeutet) auf.

**[0028]** Die Figur 2 zeigt eine Brennkammer 110 einer Gasturbine.

Die Brennkammer 110 ist beispielsweise als so genannte Ringbrennkammer ausgestaltet, bei der eine Vielzahl von in Umfangsrichtung um eine Rotationsachse 102 herum angeordneten Brennern 107 in einen gemeinsamen Brennkammerraum 154 münden, die Flammen 156 erzeugen. Dazu ist die Brennkammer 110 in ihrer Gesamtheit als ringförmige Struktur ausgestaltet, die um die Rotationsachse 102 herum positioniert ist.

**[0029]** Zur Erzielung eines vergleichsweise hohen Wirkungsgrades ist die Brennkammer 110 für eine vergleichsweise hohe Temperatur des Arbeitsmediums M von etwa 1000°C bis 1600°C ausgelegt. Um auch bei diesen, für die Materialien ungünstigen Betriebsparametern eine vergleichsweise lange Betriebsdauer zu ermöglichen, ist die Brennkammerwand 153 auf ihrer dem Arbeitsmedium M zugewandten Seite mit einer aus Hitzeschildelementen 155 gebildeten Innenauskleidung versehen.

Jedes Hitzeschildelement 155 aus einer Legierung ist arbeitsmediumsseitig mit einer besonders hitzebeständigen Schutzschicht (MCrAlX-Schicht und/oder keramische Beschichtung) ausgestattet oder ist aus hochtemperaturbeständigem Material (massive keramische Steine) gefertigt.

Diese Schutzschichten können ähnlich der Turbinenschaufeln sein, also bedeutet beispielsweise MCrAlX: M ist zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), X ist ein Aktivelement und steht für Yttrium (Y) und/oder Silizium und/oder zumindest ein Element der Seltenen Erden, bzw. Hafnium (Hf). Solche Legierungen sind bekannt aus der EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 oder EP 1 306 454 A1.

**[0030]** Auf der MCrAlX kann noch eine beispielsweise keramische Wärmedämmschicht vorhanden sein und besteht beispielsweise aus  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3-ZrO_2$ , d.h. sie ist nicht, teilweise oder vollständig stabilisiert durch Yttriumoxid und/oder

Kalziumoxid und/oder Magnesiumoxid.

Durch geeignete Beschichtungsverfahren wie z.B. Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) werden stängelförmige Körner in der Wärmedämmschicht erzeugt.

Andere Beschichtungsverfahren sind denkbar, z.B. atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), LPPS, VPS oder CVD. Die Wärmedämmschicht kann poröse, mikro- oder makrorissbehaftete Körner zur besseren Thermoschockbeständigkeit aufweisen.

**[0031]** Wiederaufarbeitung (Refurbishment) bedeutet, dass Hitzeschildelemente 155 nach ihrem Einsatz gegebenenfalls von Schutzschichten befreit werden müssen (z.B. durch Sandstrahlen). Danach erfolgt eine Entfernung der Korrosions- und/oder Oxidationsschichten bzw. -produkte. Gegebenenfalls werden auch noch Risse in dem Hitzeschildelement 155 repariert. Danach erfolgt eine Wiederbeschichtung der Hitzeschildelemente 155 und ein erneuter Einsatz der Hitzeschildelemente 155.

**[0032]** Aufgrund der hohen Temperaturen im Inneren der Brennkammer 110 kann zudem für die Hitzeschildelemente 155 bzw. für deren Halteelemente ein Kühlsystem vorgesehen sein. Die Hitzeschildelemente 155 sind dann beispielsweise hohl und weisen ggf. noch in den Brennkammerraum 154 mündende Kühlöcher (nicht dargestellt) auf.

**[0033]** Die Figur 3 zeigt beispielhaft eine Gasturbine 100 in einem Längsteilschnitt.

**[0034]** Die Gasturbine 100 weist im Inneren einen um eine Rotationsachse 102 drehgelagerten Rotor 103 mit einer Welle 101 auf, der auch als Turbinenläufer bezeichnet wird.

Entlang des Rotors 103 folgen aufeinander ein Ansauggehäuse 104, ein Verdichter 105, eine beispielsweise torusartige Brennkammer 110, insbesondere Ringbrennkammer, mit mehreren coaxial angeordneten Brennern 107, eine Turbine 108 und das Abgasgehäuse 109.

Die Ringbrennkammer 110 kommuniziert mit einem beispielsweise ringförmigen Heißgaskanal 111. Dort bilden beispielsweise vier hintereinander geschaltete Turbinenstufen 112 die Turbine 108.

Jede Turbinenstufe 112 ist beispielsweise aus zwei Schaufelringen gebildet. In Strömungsrichtung eines Arbeitsmediums 113 gesehen folgt im Heißgaskanal 111 einer Leitschaufelreihe 115 eine aus Laufschaufeln 120 gebildete Reihe 125.

**[0035]** Die Leitschaufeln 130 sind dabei an einem Innengehäuse 138 eines Stators 143 befestigt, wohingegen die Laufschaufeln 120 einer Reihe 125 beispielsweise mittels einer Turbinenscheibe 133 am Rotor 103 angebracht sind.

An dem Rotor 103 angekoppelt ist ein Generator oder eine Arbeitsmaschine (nicht dargestellt).

**[0036]** Während des Betriebes der Gasturbine 100 wird vom Verdichter 105 durch das Ansauggehäuse 104 Luft 135 angesaugt und verdichtet. Die am turbinenseitigen Ende des Verdichters 105 bereitgestellte verdichtete Luft wird zu den Brennern 107 geführt und dort mit einem Brennmittel vermischt. Das Gemisch wird dann unter Bildung des Arbeitsmediums 113 in der Brennkammer 110 verbrannt. Von dort aus strömt das Arbeitsmedium 113 entlang des Heißgaskanals 111 vorbei an den Leitschaufeln 130 und den Laufschaufeln 120. An den Laufschaufeln 120 entspannt sich das Arbeitsmedium 113 impulsübertragend, so dass die Laufschaufeln 120 den Rotor 103 antreiben und dieser die an ihn angekoppelte Arbeitsmaschine.

**[0037]** Die dem heißen Arbeitsmedium 113 ausgesetzten Bauteile unterliegen während des Betriebes der Gasturbine 100 thermischen Belastungen. Die Leitschaufeln 130 und Laufschaufeln 120 der in Strömungsrichtung des Arbeitsmediums 113 gesehen ersten Turbinenstufe 112 werden neben den die Ringbrennkammer 110 auskleidenden Hitzeschildelementen am meisten thermisch belastet.

Um den dort herrschenden Temperaturen standzuhalten, können diese mittels eines Kühlmittels gekühlt werden.

Ebenso können Substrate der Bauteile eine gerichtete Struktur aufweisen, d.h. sie sind einkristallin (SX-Struktur) oder weisen nur längsgerichtete Körner auf (DS-Struktur).

Als Material für die Bauteile, insbesondere für die Turbinenschaufel 120, 130 und Bauteile der Brennkammer 110 werden beispielsweise eisen-, nickel- oder kobaltbasierte Superlegierungen verwendet.

Solche Superlegierungen sind beispielsweise aus der EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 oder WO 00/44949 bekannt.

**[0038]** Ebenso können die Schaufeln 120, 130 Beschichtungen gegen Korrosion (MCrAlX; M ist zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), X ist ein Aktivelement und steht für Yttrium (Y) und/oder Silizium, Scandium (Sc) und/oder zumindest ein Element der Seltenen Erden bzw. Hafnium). Solche Legierungen sind bekannt aus der EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 oder EP 1 306 454 A1.

**[0039]** Auf der MCrAlX kann noch eine Wärmedämmschicht vorhanden sein, und besteht beispielsweise aus  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ , d.h. sie ist nicht, teilweise oder vollständig stabilisiert durch Yttriumoxid und/oder Kalziumoxid und/oder Magnesiumoxid.

Durch geeignete Beschichtungsverfahren wie z.B. Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) werden stängelförmige Körner in der Wärmedämmschicht erzeugt.

**[0040]** Die Leitschaufel 130 weist einen dem Innengehäuse 138 der Turbine 108 zugewandten Leitschaufelfuß (hier nicht dargestellt) und einen dem Leitschaufelfuß gegenüberliegenden Leitschaufelkopf auf. Der Leitschaufelkopf ist dem Rotor 103 zugewandt und an einem Befestigungsring 140 des Stators 143 festgelegt.

**[0041]** Die erfindungsgemäße Legierung weist folgende Gehalte in Gewichtsprozent (Gew%) auf:

## EP 2 491 156 B1

|    |                 |        |     |      |
|----|-----------------|--------|-----|------|
|    | Chrom (Cr)      | 9,0    | bis | 15,0 |
|    | insbesondere    | 9,0    | bis | 15,0 |
| 5  | Titan (Ti)      | 2,0    | bis | 6,0  |
|    | insbesondere    | 2,0    | bis | 6,0  |
|    | Molybdän (Mo)   | 1,0    | bis | 3,0  |
|    | Wolfram (W)     | 2,0    | bis | 6,0  |
|    | Tantal (Ta)     | 3,0    | bis | 7,0  |
| 10 | Aluminium (Al)  | 2,0    | bis | 6,0  |
|    | Kobalt (Co)     | 6,0    | bis | 11,0 |
|    | Bor (B)         | 0,0025 | bis | 0,05 |
|    | Kohlenstoff (C) | 0,01   | bis | 0,3  |

15 und zumindest ein Element der Gruppe Silizium (Si), Eisen (Fe), Vanadium (V), Niob (Nb), Kupfer (Cu), Hafnium (Hf), Zirkon (Zr), Phosphor (P), Schwefel (S), und Mangan (Mn). Diese Auflistung ist nicht abschließend.  
**[0042]** Vorzugsweise weist die Superlegierung auf (in Gew%):

|    |                 |        |     |        |
|----|-----------------|--------|-----|--------|
|    | Chrom (Cr)      | 11,0   | bis | 13,0   |
| 20 | insbesondere    | 11,6   | bis | 12,7   |
|    | Titan (Ti)      | 3,5    | bis | 4,5    |
|    | insbesondere    | 3,9    | bis | 4,25   |
|    | Molybdän (Mo)   | 1,65   | bis | 2,15   |
| 25 | Wolfram (W)     | 3,5    | bis | 4,1    |
|    | Tantal (Ta)     | 4,8    | bis | 5,2    |
|    | Aluminium (Al)  | 3,4    | bis | 3,8    |
|    | Kobalt (Co)     | 8,5    | bis | 9,5    |
| 30 | Bor (B)         | 0,0125 | bis | 0,0175 |
|    | Kohlenstoff (C) | 0,08   | bis | 0,1    |
|    | insbesondere    | 0,09.  |     |        |

35 **[0043]** Es können weitere Nebenelemente wie Silizium (Si), Eisen (Fe), Vanadium (V), Niob (Nb), Kupfer (Cu), Hafnium (Hf), Zirkon (Zr), Phosphor (P), Schwefel (S), und Mangan (Mn) vorhanden sein.

**[0044]** Es werden für weitere Elemente, die die Korngrenzenfestigkeit reduzieren, Obergrenzen festgelegt, aber auch Mindestwerte. Diese sind für Silizium min. 0,01Gew% und max. 0,12Gew%. Silizium (Si) steigert die Oxidationsbeständigkeit und bewirkt die Deoxidierung der Schmelze.

40 **[0045]** Ebenso darf der Anteil an Eisen (Fe) 0,2% nicht überschreiten und kann mindestens 0,014Gew% betragen. Eisen (Fe) ist als  $\gamma'$ -Bildner und Nickelsubstituent bekannt.

**[0046]** Silizium und Eisen verbessern auch die Gießbarkeit. Eine Reduzierung der Elemente wäre eher unerwünscht.

**[0047]** Vorzugsweise ist der Gehalt an Vanadium (V) nicht größer als 75ppm und beträgt vorzugsweise mindestens 50ppm.

**[0048]** Der Anteil an Kupfer (Cu) darf bis zu 0,1Gew% betragen bei Mindestwerten ab 0,001Gew%.

45 **[0049]** Ebenso vorzugsweise ist der Gehalt an Hafnium (Hf) nicht größer als 50ppm. Dies steht im Gegensatz zu den bekannten Legierungen für Legierungen für die gerichtete Erstarrung mit stängelförmigen Körnern, bei denen Hafnium bewusst mit größeren Anteilen hinzugegeben wird, um die Korngrenzen zwischen den Stängelkörnern zu stabilisieren.

**[0050]** Es hat sich herausgestellt, dass der höhere Borgehalt (B) sich positiv auf die Korngrenzenfestigkeit auswirkt, obwohl Bor als Schmelzpunktniedriger verwendet wird.

50 Ebenso darf der Borgehalt aber einen gewissen maximalen Wert nicht überschreiten, da es sonst zu einem negativen Einfluss aufgrund des Schmelzpunktniedrigers kommt.

**[0051]** Vorzugsweise beträgt der Borgehalt 150ppm.

**[0052]** Der Anteil an Niob (Nb) - bei einigen Ni-Superlegierungen bewusst hinzugegeben - darf hier bis 75ppm betragen bei Mindestwerten von 50ppm.

55 **[0053]** Eine optimale Karbidbildung wird mit 0,09% Kohlenstoff (C) erreicht.

**[0054]** Im Gegensatz zu den bekannten DS-Legierungen wird auf die höhere Zugabe von Korngrenzenfestigern wie Hafnium und Zirkon verzichtet.

Dafür wird Bor (B) und Kohlenstoff (C) zugegeben. Der Kohlenstoffgehalt liegt höher als 0.08Gew%.

**[0055]** Durch die Minimierung der Korngrenzenfestiger Hafnium und Zirkon muss dafür genau auf die Einhaltung der Verunreinigungen geachtet werden, wie Silizium (Si), Mangan (Mn), Eisen (Fe) oder Kupfer (Cu).

**[0056]** Verunreinigungen der Legierungen haben vorzugsweise einen maximalen Wert von 10ppm.

5 **[0057]** Der Anteil von Schwefel (S) liegt bei mindestens 0.0003Gew% und maximal bis 0,25Gew%. Der Anteil an Phosphor (P) liegt mindestens bei 0,003Gew% und maximal bei 0,025Gew%.

**[0058]** Eine höhere Reinheit der Legierung wäre zwar wünschenswert, aber kaum bezahlbar und oft nicht notwendig. Durch die Festlegung von zulässigen Bereichen von Nebenelementen können Bauteile 120, 130 günstig aber weiterhin mit bekannt guten Hochtemperatureigenschaften hergestellt werden.

10 **[0059]** Vorzugsweise werden die Elemente Silizium (Si), Eisen (Fe), Phosphor (P) und Schwefel (S) akzeptiert.

**[0060]** Die Zugabe von Zink oder Zinn, insbesondere von Zinn (Sn) im Bereich von 50ppm, insbesondere von 100ppm, verbessert die mechanischen Eigenschaften der Legierung, weil es die  $\gamma'$ -Bildung fördert.

## 15 Patentansprüche

1. Nickelbasierte Superlegierung für die gerichtete Erstarrung von Bauteilen mit stängelförmigen Körnern, die besteht aus (in Gew.-%):

|    |                 |        |     |      |
|----|-----------------|--------|-----|------|
| 20 | Chrom (Cr)      | 9,0    | bis | 15,0 |
|    | Titan (Ti)      | 2,0    | bis | 6,0  |
|    | Molybdän (Mo)   | 1,0    | bis | 3,0  |
|    | Wolfram (W)     | 2,0    | bis | 6,0  |
|    | Tantal (Ta)     | 3,0    | bis | 7,0  |
| 25 | Aluminium (Al)  | 2,0    | bis | 6,0  |
|    | Kobalt (Co)     | 6,0    | bis | 11,0 |
|    | Bor (B)         | 0,0025 | bis | 0,05 |
|    | Kohlenstoff (C) | 0,01   | bis | 0,3  |
| 30 | Silizium (Si)   | 0,01   | bis | 0,12 |

Zirkon (Zr),

35 wobei die Legierung maximal 25ppm Zirkon (Zr) enthält, und zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Vanadium (V), Niob (Nb), Kupfer (Cu), Hafnium (Hf), Zirkon (Zr), Phosphor (P), Schwefel (S), und Mangan (Mn),

wobei gilt für diese Elemente, falls vorhanden,

bei der der Eisengehalt (Fe) maximal 0,2% beträgt, und/oder

40 bei der der Eisengehalt (Fe) mindestens 0,014% beträgt, insbesondere mindestens 0,02%,

bei der der Vanadiumgehalt (V) maximal 75ppm beträgt, und/oder bei der der Vanadiumgehalt (V) mindestens 50ppm beträgt,

bei der der maximale Niobgehalt (Nb) 75ppm beträgt, und/oder bei der der Niobgehalt (Nb) mindestens 50ppm beträgt,

45 bei der der Kupfergehalt (Cu) maximal 0,1% beträgt, und/oder

bei der der Kupfergehalt (Cu) mindestens 0,001% beträgt, bei der der Gehalt an Hafnium (Hf) maximal 75ppm beträgt,

und/oder die mindestens 10ppm Hafnium (Hf) enthält, und/oder die mindestens 10ppm Zirkon (Zr) enthält,

bei der der maximale Mangangehalt (Mn) 0,12% beträgt, und/oder

50 bei der der Mangangehalt (Mn) mindestens 0,001% beträgt, bei der der maximale Gehalt an Phosphor (P) 0,015% beträgt, und/oder bei der der minimale Gehalt an Phosphor (P) 0,003%,

bei der der maximale Gehalt an Schwefel (S) 0,025% beträgt, und/oder

bei der der minimale Gehalt an Schwefel (S) 0,0003%, optional:

55 Zinn (Sn) oder Zink (Zn) 50ppm bis 2000 ppm, Rest Nickel.

2. Superlegierung nach Anspruch 1, wobei der Borgehalt (B) 150ppm beträgt.

3. Superlegierung nach Anspruch 1 oder 2,  
die Chrom (Cr), Titan (Ti), Molybdän (Mo), Wolfram (W), Tantal (Ta), Aluminium (Al), Kobalt (Co), Bor (B), Kohlenstoff (C), Eisen (Fe) und Silizium (Si) aufweist.
4. Superlegierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2 bis 3,  
die Chrom (Cr), Titan (Ti), Molybdän (Mo), Wolfram (W), Tantal (Ta), Aluminium (Al), Kobalt (Co), Bor (B), Kohlenstoff (C), Silizium (Si) und Phosphor (P) aufweist.
5. Superlegierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4,  
die Chrom (Cr), Titan (Ti), Molybdän (Mo), Wolfram (W), Tantal (Ta), Aluminium (Al), Kobalt (Co), Bor (B), Kohlenstoff (C), Eisen (Fe), Silizium (Si) und Phosphor (P) aufweist.
6. Bauteil,  
das stängelförmige Einkristalle aufweist und  
das eine Legierung gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 1 bis 5 aufweist.

## Claims

1. Nickel-based superalloy for the directional solidification of components having columnar grains,  
said superalloy consisting of (in % by weight):

|                 |        |    |       |
|-----------------|--------|----|-------|
| chromium (Cr)   | 9.0    | to | 15.0, |
| titanium (Ti)   | 2.0    | to | 6.0,  |
| molybdenum (Mo) | 1.0    | to | 3.0,  |
| tungsten (W)    | 2.0    | to | 6.0,  |
| tantalum (Ta)   | 3.0    | to | 7.0,  |
| aluminum (Al)   | 2.0    | to | 6.0,  |
| cobalt (Co)     | 6.0    | to | 11.0, |
| boron (B)       | 0.0025 | to | 0.05, |
| carbon (C)      | 0.01   | to | 0.3,  |
| silicon (Si)    | 0.01   | to | 0.12, |
| zirconium (Zr), |        |    |       |

wherein the alloy contains at most 25 ppm zirconium (Zr), and at least one element selected from the group consisting of iron (Fe), vanadium (V), niobium (Nb), copper (Cu), hafnium (Hf), zirconium (Zr), phosphorus (P), sulfur (S) and manganese (Mn),

wherein the following applies for said elements, if present,  
in which the iron content (Fe) is at most 0.2%,  
and/or

in which the iron content (Fe) is at least 0.014%,  
in particular at least 0.02%,

in which the vanadium content (V) is at most 75 ppm,  
and/or in which the vanadium content (V) is at least 50 ppm,  
in which the niobium content (Nb) is at most 75 ppm,  
and/or in which the niobium content (Nb) is at least 50 ppm,  
in which the copper content (Cu) is at most 0.1%,

and/or

in which the copper content (Cu) is at least 0.001%,  
in which the content of hafnium (Hf) is at most 75 ppm,  
and/or which contains at least 10 ppm hafnium (Hf),  
and/or which contains at least 10 ppm zirconium (Zr),

in which the manganese content (Mn) is at most 0.12%,  
and/or

in which the manganese content (Mn) is at least 0.001%,  
in which the phosphorus content (P) is at most 0.015%,

and/or in which the phosphorus content (P) is at least 0.003%,  
in which the sulfur content (S) is at most 0.025%,  
and/or  
in which the sulfur content (S) is at least 0.0003%, optionally:

tin (Sn) or zinc (Zn) 50 ppm to 2000 ppm, remainder nickel.

2. Superalloy according to Claim 1,  
wherein the boron content (B) is 150 ppm.

3. Superalloy according to Claim 1 or 2, which comprises chromium (Cr), titanium (Ti), molybdenum (Mo), tungsten (W), tantalum (Ta), aluminum (Al), cobalt (Co), boron (B), carbon (C), iron (Fe) and silicon (Si).

4. Superalloy according to one or more of Claims 1, 2 to 3, which comprises chromium (Cr), titanium (Ti), molybdenum (Mo), tungsten (W), tantalum (Ta), aluminum (Al), cobalt (Co), boron (B), carbon (C), silicon (Si) and phosphorus (P).

5. Superalloy according to one of the preceding Claims 1 to 4, which comprises chromium (Cr), titanium (Ti), molybdenum (Mo), tungsten (W), tantalum (Ta), aluminum (Al), cobalt (Co), boron (B), carbon (C), iron (Fe), silicon (Si) and phosphorus (P).

6. Component  
which has columnar single crystals and  
which comprises an alloy according to one or more of the preceding Claims 1 to 5.

## Revendications

1. Superalloy à base de nickel pour la solidification dirigée de pièces ayant des grains cauliformes, qui est constitué de (en pourcentage en poids) :

|                 |           |        |
|-----------------|-----------|--------|
| chrome (Cr)     | de 9,0    | à 15,0 |
| titane (Ti)     | de 2,0    | à 6,0  |
| molybdène (Mo)  | de 1,0    | à 3,0  |
| tungstène (W)   | de 2,0    | à 6,0  |
| tantale (Ta)    | de 3,0    | à 7,0  |
| aluminium (Al)  | de 2,0    | à 6,0  |
| cobalt (Co)     | de 6,0    | à 11,0 |
| bore (B)        | de 0,0025 | à 0,05 |
| carbone (C)     | de 0,01   | à 0,3  |
| silicium (Si)   | de 0,01   | à 0,12 |
| zirconium (Zr), |           |        |

l'alliage contenant au maximum 25ppm de zirconium (Zr), et au moins un élément du groupe fer (Fe), vanadium (V), niobium (Nb), cuivre (Cu), hafnium (Hf), zirconium (Zr), phosphore (P), soufre (S) et manganèse (Mn),

en ayant pour ces éléments, s'ils sont présents,  
une teneur en fer (Fe) au maximum de 0,2% et/ou

une teneur en fer (Fe) d'au moins 0,014%,  
notamment d'au moins 0,02%,

une teneur en vanadium (V) au maximum de 75ppm  
et/ou une teneur en vanadium (V) d'au moins 50ppm,

une teneur maximum en niobium (Nb) de 75ppm  
et/ou une teneur en niobium (Nb) d'au moins 50ppm,

une teneur en cuivre (Cu) au maximum de 0,1% et/ou  
une teneur en cuivre (Cu) d'au moins 0,001%,

une teneur en hafnium (Hf) au maximum de 75ppm

et/ou une teneur en hafnium (Hf) d'au moins 10ppm  
et/ou une teneur en zirconium (Zr) d'au moins 10 ppm,  
une teneur maximum en manganèse (Mn) de 0,12%  
et/ou

une teneur en manganèse (Mn) d'au moins 0,001%,  
une teneur maximum en phosphore (P) de 0,015%  
et/ou une teneur minimum en phosphore (P) de 0,003%,  
une teneur maximum en soufre (S) de 0,025%  
et/ou

une teneur minimum en soufre (S) de 0,0003%, facultativement :

de 50ppm à 2000 ppm d'étain (Sn) ou de zinc (Zn),  
le reste étant du nickel.

**2.** Superalliage suivant la revendication 1\$

dans lequel la teneur en bore (B) est de 150ppm.

**3.** Superalliage suivant la revendication 1 ou 2,

qui contient du chrome (Cr), du titane (Ti), du molybdène (Mo), du tungstène (W), du tantale (Ta), de l'aluminium (Al), du cobalt (Co), du bore (B), du carbone (C), du fer (Fe) et du silicium (Si).

**4.** Superalliage suivant l'une ou plusieurs des revendications 1, 2 à 3,

qui contient du chrome (Cr), du titane (Ti), du molybdène (Mo), du tungstène (W), du tantale (Ta), de l'aluminium (Al), du cobalt (Co), du bore (B), du carbone (C), du silicium (Si) et du phosphore (P).

**5.** Superalliage suivant l'une des revendications précédentes 1 à 4,

qui contient du chrome (Cr), du titane (Ti), du molybdène (Mo), du tungstène (W), du tantale (Ta), de l'aluminium (Al), du cobalt (Co), du bore (B), du carbone (C), du fer (Fe), du silicium (Si) et du phosphore (P).

**6.** Pièce,

qui a des monocristaux cauliformes et

qui a un alliage suivant l'une ou plusieurs des revendications précédentes 1 à 5.

FIG 1

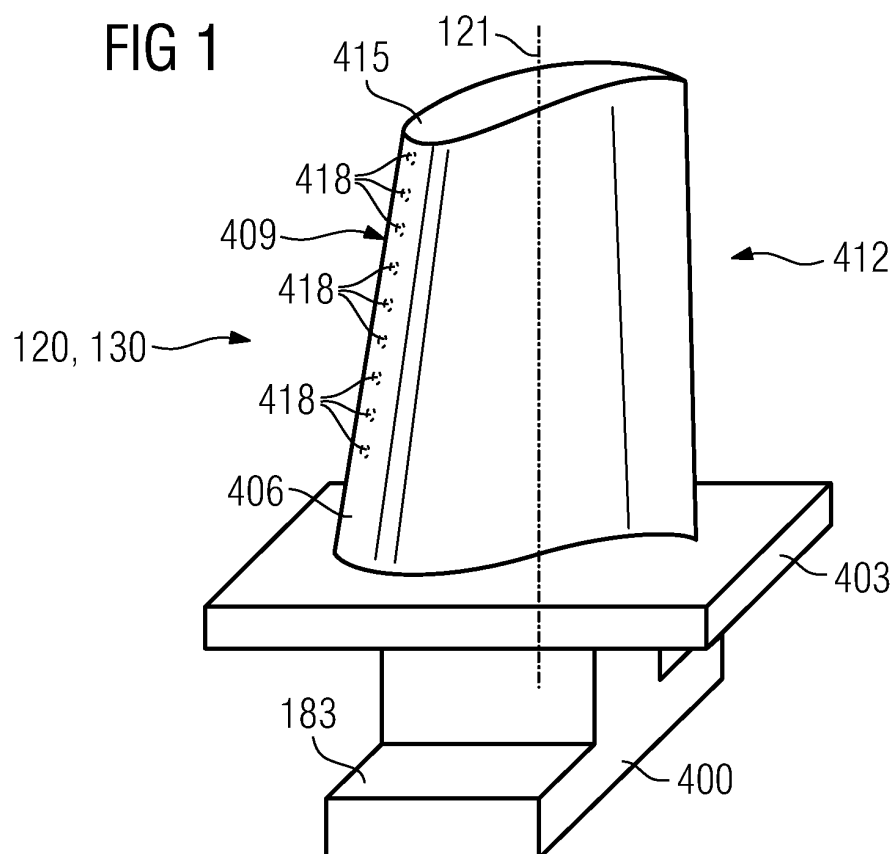


FIG 2

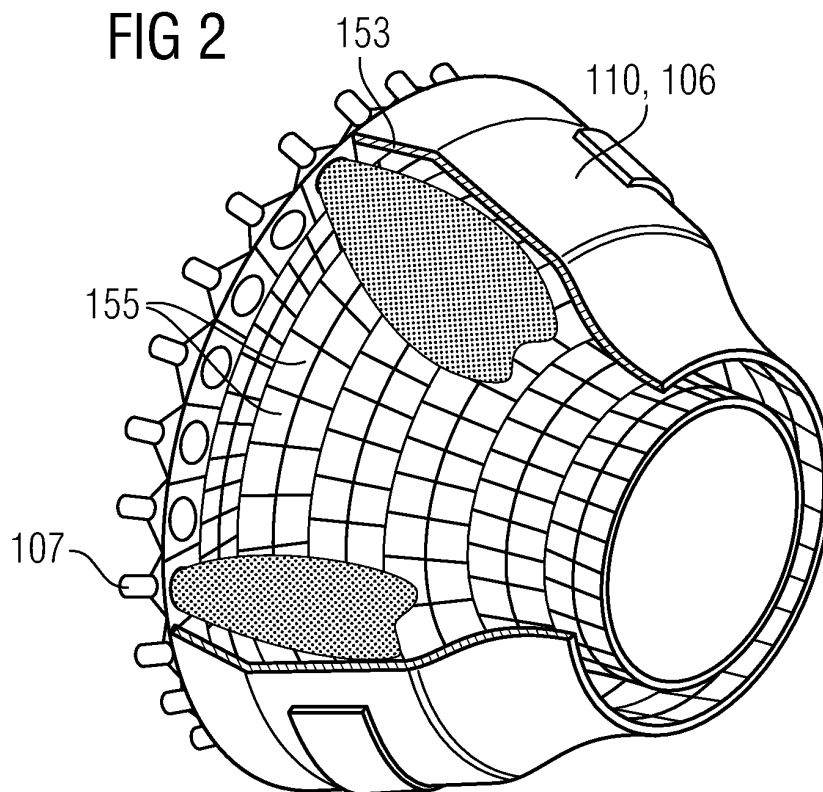
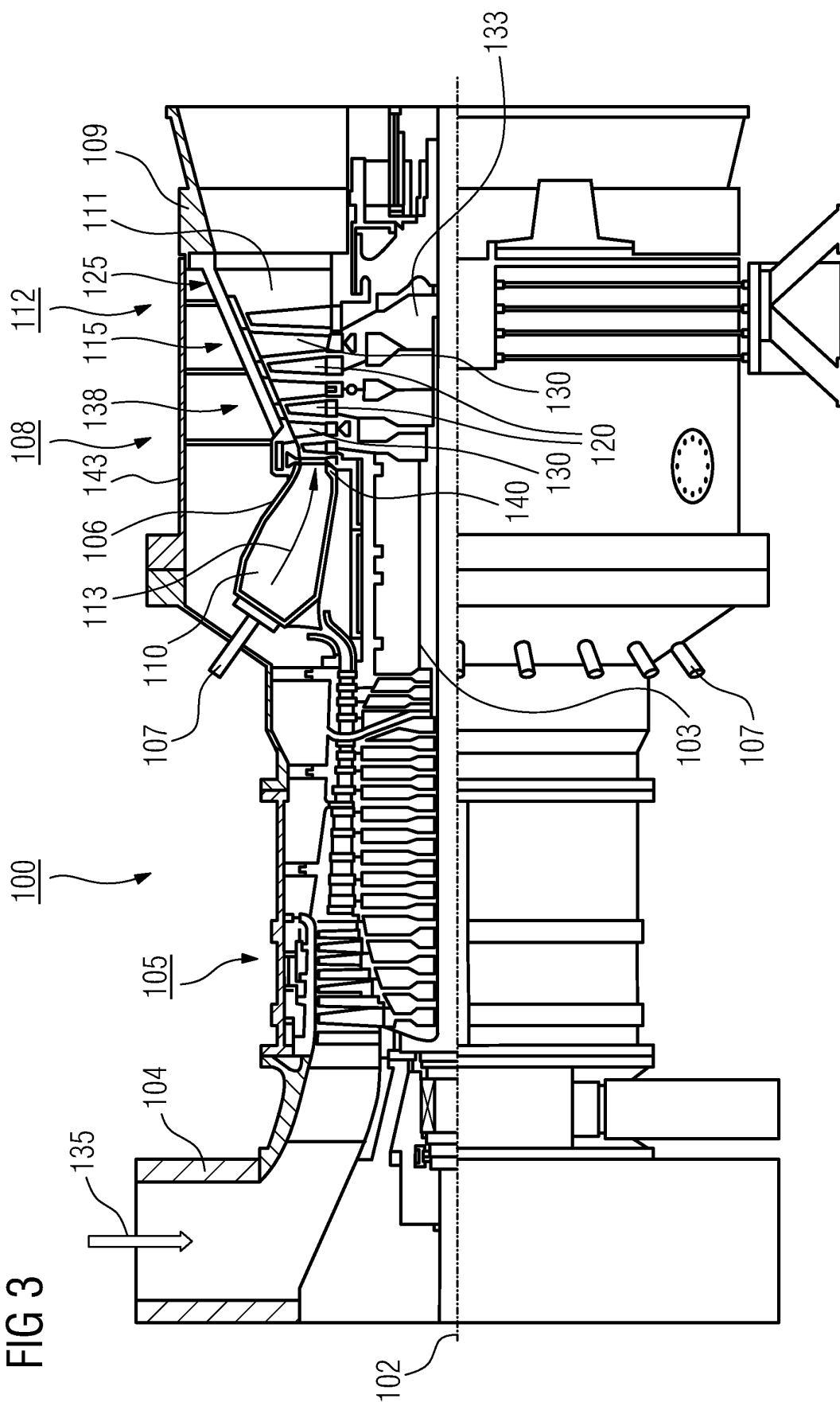


FIG 3



**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**

- WO 0044949 A [0004] [0021] [0037]
- US 6231692 B [0005]
- EP 1329527 B1 [0006]
- EP 0855449 B1 [0007]
- EP 1204776 B1 [0021] [0037]
- EP 1306454 A [0021] [0037]
- EP 1319729 A1 [0021] [0037]
- WO 9967435 A [0021] [0037]
- US 6024792 A [0022]
- EP 0892090 A1 [0022]
- EP 0486489 B1 [0023] [0029] [0038]
- EP 0786017 B1 [0023] [0029] [0038]
- EP 0412397 B1 [0023] [0029] [0038]
- EP 1306454 A1 [0023] [0029] [0038]