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

(11) **EP 2 597 167 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
**23.04.2014 Patentblatt 2014/17**

(51) Int Cl.:
***C22C 19/00*** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **11190432.2**

(22) Anmeldetag: **24.11.2011**

(54) **DS-Superlegierung und Bauteil**

DS superalloy and component

Superalliage DS et composant

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
**29.05.2013 Patentblatt 2013/22**

(73) Patentinhaber: **Siemens Aktiengesellschaft**
**80333 München (DE)**

(72) Erfinder:
- **Piegert, Sebastian**
  **10777 Berlin (DE)**
- **Eßer, Winfried**
  **44805 Bochum (DE)**
- **Paul, Uwe**
  **40882 Ratingen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A1- 0 246 082**
**EP-A2- 0 240 451**
**GB-A- 2 232 685**
**US-A- 4 169 742**
**US-A- 4 849 030**

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 2 597 167 B1

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine verbesserte Nickel-Basis Superlegierung zur Herstellung von Bauteilen mit kolumnaren Körnern.

**[0002]** Zur Steigerung der Leistung und Erzielung eines höheren Wirkungsgrades für Gasturbinen werden die thermomechanischen und oxidativen Beanspruchungen an die Turbinenschaufeln im Betrieb immer höher. Dies erfordert einerseits eine höhere Komplexität der Bauteile für eine bessere Kühlung vor allem in Kühlgaskanal und andererseits immer hochfestere Gusslegierungen. Dies geht mit den Forderungen für gute Herstellbarkeit, vor allem beim Gießen und vertretbaren Legierungskosten einher.

**[0003]** Die US 4, 169, 742 offenbart eine Legierung zur Erstarrung in kölumnaren Körnern, die nickelbasiert ist sowie die Elemente Kobalt, Aluminium, Tantal, Vanadium, Wolfram, Hafnium und optional Molybdän und Titan sowie Rheniumgehalte von 3% aufweist.

**[0004]** Aktuell kommen in den Industrie-Gasturbinen für die Laufschaufeln der ersten beiden Stufen einkristalline Werkstoffe (SX) (wie z.B. der Werkstoff PWA 1483, CMSX-4) bzw. gerichtete erstarrte Werkstoffe (DS) (wie z.B. der Werkstoff Alloy 247 LC DS) zum Einsatz. Darüber hinaus sind weitere DS-Legierungen der 2. Generation (Re-Gehalt ca. 3%) für IGT Bauteile auf dem Markt verfügbar, z. B. PWA 1426, Rene 142 und CM 186 LC. Einerseits sind diese Werkstoffe wegen des hohen Re-Gehalts teuer und es kommt wegen deren hohen Gehalt an reaktiven Elementen wie z.B. Hafnium (ca. 1.2- 1.5%) und der langen Erstarrungszeit bei großen Laufschaufeln sowohl an der Innenoberfläche im Kühlgaskanal als auch auf der Bauteiloberfläche zu unerwünschten und meist nicht akzeptablen Metall-Keramikreaktionen mit der Gussform, so dass diese Werkstoffe für große DS-Bauteile nur mit hohen Nacharbeitskosten und/oder Schrottraten verwendet werden können.

**[0005]** Zusätzlich sind diese Legierungen aufgrund ihrer hohen Rhenium (Re)-Gehalte bei höheren Betriebstemperaturen und langen Laufzeiten unter Kriechbelastung zusätzlich anfällig für die Bildung von Sprödphasen. Zusätzlich haben diese DS-Werkstoffe der 2. Generation eine höhere Dichte als die der 1. Genera tion (ohne Re) und weisen meistens ein nicht ausreichendes Wärmebehandlungsfenster (Lösungsglühfenster) auf, was die Rekristallisations- und Anschmelzgefahr während der notwendigen Lösungsglühung erhöht und damit zu einer größeren Schrottrate führt.

**[0006]** Die Aufgabe der Erfindung ist daher die oben genannte Probleme zu lösen.

**[0007]** Die Aufgabe wird gelöst durch eine Legierung gemäß Anspruch 1 und einem Bauteil gemäß Anspruch 7.

**[0008]** In den Unteransprüchen sind weitere vorteilhafte Maßnahmen aufgelistet, die beliebig miteinander kombiniert werden können, um weitere Vorteile zu erzielen.

**[0009]** Durch eine gezielte Legierungselementkombination ist einerseits eine hochfeste DS-Legierung mit ähnlichen thermomechanischen Eigenschaften wie die der 2. Generation DS Legierungen entwickelt worden. Andererseits wurde auch eine verbesserte Herstellbarkeit (Gießbarkeit), höhere Phasenstabilität, geringere Dichte, ein ausreichendes Wärmebehandlungsfenster zur Vermeidung von Rekristallisation und Anschmelzung (Lösungsglühung) und ein geringeren Preis (Re-Gehalt kleiner 3%) erreicht. Verglichen mit dem Festigkeitspotential bekannter DS-Legierungen weist diese Erfindung eine höhere Festigkeit als die Legierung Alloy 247 LC DS auf und das Festigkeitspopotenzial des CM 186 LC wird erreicht, wobei jedoch deren negative Eigenschaften vermieden werden. Das Festigkeitspotenzial kommt sogar nahe an die der der SX-Legierung PWA 1484 (2. Generation SX mit 3% Re) heran.

**[0010]** Daneben sind auch die Elemente, die die Korngrenzenfestigkeit bei DS-Legierungen beeinflussen, optimal eingestellt.

Vorteile:

**[0011]**

- hohe Gefügefestigkeit/Korngrenzenfestigkeit bis zu hohen Temperaturen - dadurch geringere Kühlung und somit geringerer Kühlluftverbrauch bei einer Turbinenschaufel möglich
- gute Gießbarkeit - dadurch hohe Ausbringrate - dadurch geringerer Preis
- hohe Phasenstabilität während des GT-Betriebs- dadurch hohe Lebensdauer - dadurch geringere Life-Cycle-Kosten
- relativ geringe Dichte gegenüber DS-Legierungen der 2. Generation - dadurch geringere spezifische Kriechbelastung - dadurch höhere Temperaturbelastung und/oder längere Lebensdauer möglich
- gute Oxidationsbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen - dadurch gute Notlaufeigenschaften bei Beschichtungsverlust sowie keine Innenalitierung erforderlich - dadurch geringere First Time- und Life-Cycle-Kosten

- geringerer Werkstoffpreis im Bereich der 2. Generation DS-Legierungen - dadurch günstigerer Bauteilpreis - dadurch Erhöhung der Wettbewerbsfähigkeit

- ausreichendes Wärmebehandlungsfenster - dadurch Reduzierung der Rekristallisations- und Anschmelzgefahr (Ausschuss) bei gleichzeitig optimaler Mikrogefügeeinstellung bei der Lösungsglühung.

**[0012]** Der erfinderische Schritt ist eine neue DS-Legierung mit einer optimalen Einstellung der Re-, Ta-, Ti-, Hf-, C-, B-, Zr- Gehalte, um die o. a. Vorteile zu erreichen:
Nickelbasierte Legierung,
die aufweist (in Gew.-%):

| | |
|---|---|
| Kobalt (Co) | 9% - 11%, insbesondere 10% |
| Chrom (Cr) | 4% - 6%, insbesondere 5% |
| Molybdän (Mo) | 1,7% - 2,1%, insbesondere 1,9% |
| Wolfram (W) | 5,5% - 6,3%, insbesondere 5,9% |
| Tantal (Ta) | 6,8% - 7,6%, insbesondere 7,2% |
| Titan (Ti) | 0,8% - 1,2%, insbesondere 1,0% |
| Aluminium (Al) | 5,4% - 5,9%, insbesondere 5,6% |
| Rhenium (Re) | 1,8% - 2,2%, insbesondere 2,0% |
| Hafnium (Hf) | 0,008% - 0,12%, insbesondere 0,10% |
| Bor (B) | 0,006% bis 0,01%, insbesondere 0,008% |
| Kohlenstoff (C) | 0,13% bis 0,15%, insbesondere 0,12% |
| Zirkon (Zr) | 0,004% - 0,006%, insbesondere 0,005%. |

**[0013]** Vorteilhafterweise kann auf Niob (Nb) und/oder Silizium (Si) und/oder Gallium (Ga) und/oder Germanium (Ge) verzichtet werden.

**[0014]** Der Tantalgehalt (Ta) wird so gering wie möglich gehalten, da er die $\gamma$'-Lösungsglühungstemperatur erhöht und die Schmelztemperatur senkt sowie schädliche TCP-Phasen stabilisiert. Der Molybdängehalt (Mo) wird ebenfalls so gering wie möglich gehalten, da Molybdän die $\gamma$'-Lösungsglühungstemperatur erhöht sowie die schädlichen TCP-Phasen stabilisiert.

**[0015]** Titan (Ti) wird als Ersatz von Tantal (Ta) eingesetzt. Es trägt zur $\gamma$'-Bildung bei und reduziert die $\gamma$'-Lösungsglühungstemperatur, was das Lösungsglühfenster vergrößert.

**[0016]** Bor, Kohlenstoff, Hafnium und Zirkon werden als Korngrenzenstabilisatoren in einem ausgewogenen Verhältnis als Mikrolegierungselemente zugesetzt. Damit werden die Korngrenzen bei hohen Temperaturen stabiler gegen Heißrissbildung, ohne die schädliche Wirkung dieser Elemente bei höheren Gehalten zum Tragen zu bringen.

**[0017]** Es zeigen
Figur 1 eine Turbinenschaufel.

**[0018]** Die Figur 1 zeigt in perspektivischer Ansicht eine Laufschaufel 120 oder Leitschaufel 130 einer Strömungsmaschine, die sich entlang einer Längsachse 121 erstreckt.

**[0019]** Die Strömungsmaschine kann eine Gasturbine eines Flugzeugs oder eines Kraftwerks zur Elektrizitätserzeugung, eine Dampfturbine oder ein Kompressor sein.

**[0020]** 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).

**[0021]** 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.
Die Schaufel 120, 130 weist für ein Medium, das an dem Schaufelblatt 406 vorbeiströmt, eine Anströmkante 409 und eine Abströmkante 412 auf.

**[0022]** Bei den Schaufeln 120, 130 werden in allen Bereichen 400, 403, 406 der Schaufel 120, 130 Superlegierungen verwendet. Die Schaufel 120, 130 kann hierbei durch ein Gussverfahren, auch mittels gerichteter Erstarrung, durch ein Schmiedeverfahren, durch ein Fräsverfahren oder Kombinationen daraus gefertigt sein.

**[0023]** 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.

**[0024]** 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).

**[0025]** 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-10A1-0,4Y-1,5Re.

**[0026]** 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.

**[0027]** 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 Wiederbeschichtung des Bauteils 120, 130 und ein erneuter Einsatz des Bauteils 120, 130.

**[0028]** 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.

## Patentansprüche

**1.** Nickelbasierte DS-Legierung für gerichtete Erstarrung, die aufweist (in Gew.-%):

| | |
|---|---|
| Kobalt (Co) | 9% - 11%, |
| Chrom (Cr) | 4% - 6%, |
| Molybdän (Mo) | 1,7% - 2,1%, |
| Wolfram (W) | 5,5% - 6,3%, |
| Tantal (Ta) | 6,8% - 7,6%, |
| Titan (Ti) | 0,8% - 1,2%, |
| Aluminium (Al) | 5,4% - 5,9%, |
| Rhenium (Re) | 1,8% - 2,2%, |
| Hafnium (Hf) | 0,008% - 0,12%, |
| Bor (B) | 0,006% bis 0,01%, |

(fortgesetzt)

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff (C) | 0,13% bis 0,15%, |
| Zirkon (Zr) | 0,004% - 0,006%, |
| Rest Nickel. | |

**2.** Legierung nach Anspruch 1, die kein Niob (Nb) aufweist.

**3.** Legierung nach einem oder beiden der vorhergehenden Ansprüche 1 oder 2, die kein Ruthenium (Ru) aufweist.

**4.** Legierung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1, 2 oder 3, die aus den Elementen Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän, Wolfram, Tantal, Titan, Aluminium, Rhenium, Hafnium, Bor, Kohlenstoff und Zirkon besteht.

**5.** Legierung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, die kein Silizium (Si) aufweist.

**6.** Legierung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, die kein Gallium (Ga) und/oder kein Germanium (Ge) aufweist.

**7.** Bauteil mit einer Legierung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche.

**8.** Bauteil nach Anspruch 7, mit kolumnar erstarrten Körnern.

**Claims**

**1.** Nickel-based DS alloy for directional solidification, comprising (in % by weight):

| | |
|---|---|
| cobalt (Co) | 9%-11%, |
| chromium (Cr) | 4%-6%, |
| molybdenum (Mo) | 1.7%-2.1%, |
| tungsten (W) | 5.5%-6.3%, |
| tantalum (Ta) | 6.8%-7.6%, |
| titanium (Ti) | 0.8%-1.2%, |
| aluminum (Al) | 5.4%-5.9%, |
| rhenium (Re) | 1.8%-2.2%, |
| hafnium (Hf) | 0.008%-0.12%, |
| boron (B) | 0.006% to 0.01%, |
| carbon (C) | 0.13% to 0.15%, |
| zirconium (Zr) | 0.004%-0.006%, |

remainder nickel.

**2.** Alloy according to Claim 1, which comprises no niobium (Nb).

**3.** Alloy according to one or both of the preceding Claims 1 or 2, which comprises no ruthenium (Ru).

**4.** Alloy according to one or more of the preceding Claims 1, 2 or 3, which consists of the elements nickel, cobalt, chromium, molybdenum, tungsten, tantalum, titanium, aluminum, rhenium, hafnium, boron, carbon and zirconium.

5. Alloy according to one or more of the preceding Claims 1, 2, 3 or 4, which comprises no silicon (Si).

6. Alloy according to one or more of the preceding claims, which comprises no gallium (Ga) and/or no germanium (Ge).

7. Component comprising an alloy according to one or more of the preceding claims.

8. Component according to Claim 7, having grains solidified in columnar form.

**Revendications**

1. Alliage DS à base de nickel pour solidification dirigée, qui a (en % en poids) :

| | |
|---|---|
| cobalt (Co) | 9% - 11% |
| chrome (Cr) | 4% - 6% |
| molybdène (Mo) | 1,7% - 2,1% |
| tungstène (W) | 5,5% - 6,3% |
| tantale (Ta) | 6,8% - 7,6% |
| titane (Ti) | 0,8% - 1,2% |
| aluminium (Al) | 5,4% - 5,9% |
| rhénium (Re) | 1,8% - 2,2% |
| hafnium (Hf) | 0,008% - 0,12% |
| bore (B) | 0,006% à 0,01% |
| carbone (C) | 0,13% à 0,15% |
| zirconium (Zr) | 0,004% - 0,006% |

le reste étant du nickel.

2. Alliage suivant la revendication 1, qui ne contient pas de niobium (Nb).

3. Alliage suivant l'une ou les deux revendications précédentes 1 ou 2, qui ne contient pas de ruthénium (Ru).

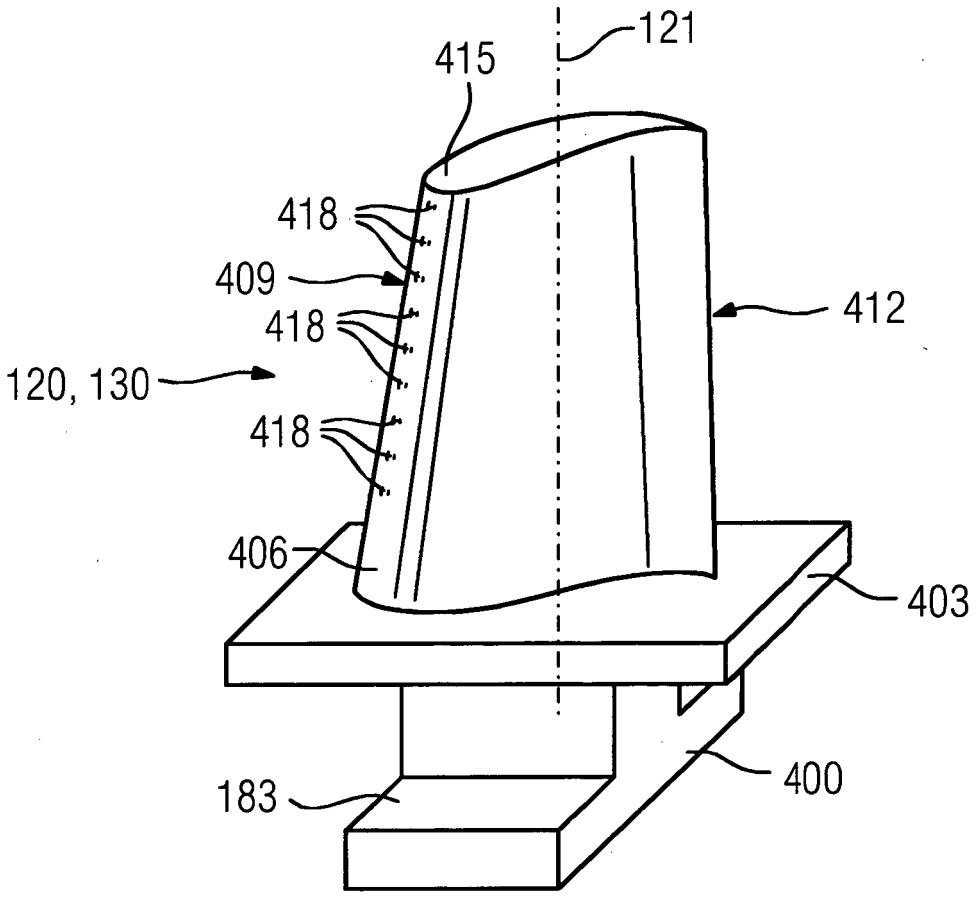
4. Alliage suivant l'une ou plusieurs des revendications précédentes 1, 2 ou 3, qui est constitué des éléments nickel, cobalt, chrome, molybdène, tungstène, tantale, titane, aluminium, rhénium, hafnium, bore, carbone et zirconium.

5. Alliage suivant une ou plusieurs des revendications précédentes, 1, 2, 3 ou 4, qui ne contient pas de silicium (Si).

6. Alliage suivant une ou plusieurs revendications précédentes, qui ne contient pas de gallium (Ga) et/ou pas de germanium (Ge).

7. Elément constitutif ayant un alliage suivant une ou plusieurs des revendications précédentes.

8. Elément constitutif suivant la revendication 7, ayant des grains à solidification en colonnes.


121
415
418
409
418
412
120, 130
418
406
403
400
183

## 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 4169742 A **[0003]**
- US PS6024792 A **[0023]**
- EP 0892090 A1 **[0023]**
- EP 0486489 B1 **[0024]**
- EP 0786017 B1 **[0024]**
- EP 0412397 B1 **[0024]**
- EP 1306454 A1 **[0024]**