

(19)



(11)

EP 2 905 350 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.08.2015 Patentblatt 2015/33

(51) Int Cl.:
C22C 14/00 *(2006.01)* **C22F 1/18** *(2006.01)*
C22C 1/04 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **14154052.6**

(22) Anmeldetag: **06.02.2014**

(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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(71) Anmelder: **MTU Aero Engines AG**
80995 München (DE)

(72) Erfinder: **Schloffer, Martin**
81247 München (DE)

(54) **Hochtemperatur TiAl-Legierung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine TiAl - Legierung für den Einsatz bei hohen Temperaturen mit den Hauptbestandteilen Titan und Aluminium und mit einem Aluminium - Anteil von größer oder gleich 30 at.% und einer Matrix aus β - Phase und in der Matrix eingelagerten

Ausscheidungen aus ω - Phase, wobei die β - Phase und die ω - Phase zusammen mindestens 55 vol.% des Gefüges einnehmen, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung derselben.

EP 2 905 350 A1

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

GEBIET DER DER ERFINDUNG

[0001] Die folgende Erfindung betrifft eine TiAl - Legierung für den Einsatz bei hohen Temperaturen, insbesondere im Bereich von 750°C bis 900°C, sowie ihre Herstellung und ihre Verwendung.

STAND DER TECHNIK

[0002] Legierungen auf Basis von intermetallischen Titanaluminid - Verbindungen finden beim Bau von stationären Gasturbinen oder Flugtriebwerken, beispielsweise als Werkstoff für Laufschaufeln, Verwendung, da sie die für den Einsatz erforderlichen mechanischen Eigenschaften aufweisen und zusätzlich ein geringes spezifisches Gewicht besitzen, sodass der Einsatz derartiger Legierungen die Effizienz von stationären Gasturbinen und Flugtriebwerken steigern kann.

[0003] Entsprechend wurde bereits eine Vielzahl von TiAl - Legierungen entwickelt, wobei derzeit insbesondere TiAl - Legierungen auf Basis der intermetallischen γ - TiAl - Phase eingesetzt werden, die mit Niob und Molybdän oder Bor legiert sind und deshalb als TNM bzw. TNB - Legierungen bezeichnet werden. Derartige Legierung weisen als Hauptbestandteil Titan sowie ca. 40 bis 45 at. % Aluminium, um 5 at. % Niob und beispielsweise 1 at. % Molybdän sowie geringe Anteile an Bor auf. Das Gefüge ist durch einen hohen γ - TiAl - Anteil und ebenfalls deutliche Anteile an α_2 - Ti_3Al gekennzeichnet, wobei weitere Phasen, wie z.B. β - Phase oder B19 - Phase, in geringerem Anteil vorkommen können.

[0004] Die bekannten TNM - oder TNB - Legierungen auf γ - TiAl - Basis weisen üblicherweise ein gleichachsiges γ - TiAl - Gefüge, ein lamellares Gefüge oder ein Duplex - Gefüge mit gleichachsigen γ - TiAl - Körnern und lamellaren Bereichen aus γ - TiAl und α_2 - Ti_3Al auf. Obwohl derartige γ - TiAl - Legierungen insbesondere mit lamellaren Mikrostrukturen insgesamt sehr gute mechanische Eigenschaften bis 750°C aufweisen, kommt es bei höheren Temperaturen auf Grund der thermodynamischen Instabilität des Gefüges zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, wobei insbesondere die Kriechbeständigkeit abnimmt.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

AUFGABE DER ERFINDUNG

[0005] Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Legierung bereitzustellen, welche ein niedriges spezifisches Gewicht ähnlich den bekannten γ - TiAl - Legierungen sowie vergleichbare mechanische Eigenschaften, insbesondere bei hohen Temperaturen, aufweist, wobei der Einsatzbereich vorzugsweise auf Tem-

peraturen im Bereich von 750° bis 900°C oder 950°C ausgeweitet ist. Eine derartige Legierung soll im industriellen Maßstab ohne übermäßigen Aufwand herstellbar und verarbeitbar sein sowie in stationären Gasturbinen und Flugtriebwerken zuverlässig eingesetzt werden können.

TECHNISCHE LÖSUNG

[0006] Diese Aufgabe wird gelöst durch eine TiAl - Legierung mit den Merkmalen des Anspruchs 1, einem Verfahren zur Herstellung einer TiAl - Legierung mit den Merkmalen des Anspruchs 14 sowie der Verwendung der TiAl - Legierung mit den Merkmalen des Anspruchs 15. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

[0007] Unter TiAl - Legierung wird im Folgenden eine Legierung verstanden, deren Hauptbestandteile Titan und Aluminium sind, sodass also der Anteil an Aluminium und Titan in at.% oder Gew.% jeweils größer ist als der entsprechende Anteil jeder anderen Legierungskomponente. Allerdings kann in at.% oder Gew.% der Aluminium - Anteil größer als der Titan - Anteil sein und nicht nur der Titan - Anteil größer als der Aluminium - Anteil, wie die Bezeichnung TiAl anzudeuten scheint. Darüber hinaus wird unter einer erfindungsgemäßen TiAl - Legierung eine Legierung verstanden, die überwiegend aus intermetallischen Phasen mit den Bestandteilen Titan und/oder Aluminium aufgebaut ist.

[0008] Die vorliegende Erfindung schlägt entsprechend eine TiAl - Legierung als Hochtemperatur - TiAl - Legierung vor, bei der neben den Hauptbestandteilen Titan und Aluminium, insbesondere einem Hauptbestandteil Titan, ein Aluminiumanteil ≥ 30 at. % vorliegt und wobei das Gefüge eine Matrix aus β - Phase aufweist, in die Ausscheidungen aus ω - Phase eingelagert sind.

[0009] Unter β - Phase werden auch verschiedene Morphologien der β - Phase, wie β oder β_0 , verstanden. Entsprechend fallen unter die ω - Phase verschiedene Morphologien, wie ω_0 - $B8_2$, ω - $D8_8$ oder ω'' - Übergangsphasen.

[0010] Der Volumenanteil der β - Phase und der ω - Phase zusammen soll mindestens 55 vol.%, vorzugsweise mindestens 75 vol.% und insbesondere mindestens 80 vol.% betragen. Durch eine Mikrostruktur mit einer Matrix aus β - Phase mit eingelagerten ω - Ausscheidungen kann insbesondere die Kriechbeständigkeit verbessert werden, sodass höhere Einsatztemperaturen verglichen mit den bekannten γ - TiAl - Legierungen möglich sind. Auf Grund der Matrix aus β - Phase kann die entsprechende Legierung auch als β - TiAl - Legierung bezeichnet werden.

[0011] Das Verhältnis von β - Phase zu ω - Phase entsprechend der Volumenanteile kann im Bereich von 1 zu 4 bis 4 zu 1, insbesondere 1 zu 3 bis 3 zu 1 liegen.

[0012] Die ω - Phase kann mit Korngrößen im Bereich von 5 nm bis 500 nm, insbesondere 10 nm bis 450 nm bzw. 25 nm bis 400 nm ausgeschieden werden und in

der β - Matrix vorliegen. Darüber hinaus kann die ω - Phase auch in insbesondere globularer Form an Korngrenzen der TiAl - Legierung vorliegen, wobei Korngrenzen von allen möglichen Gefügebestandteilen in Frage kommen.

[0013] Dazu kann die Legierung mindestens einer 1 bis 100 Stunden dauernden Wärmebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 20°C bis 400°C unterhalb der ω - Solvus - Temperatur unterzogen werden, sodass sich ein thermodynamisch stabiles Gefüge einstellt. Durch Ausscheidungen von ω - Phasen mit kleinen Korngrößen im nm - Bereich können insbesondere die Festigkeitseigenschaften günstig beeinflusst werden.

[0014] Die Ausscheidung der ω - Phase kann auch so durchgeführt werden, dass die ω - Phase in mindestens zwei unterschiedlichen Korngrößenbereichen im Gefüge vorliegt, wobei ein erster Korngrößenbereich Korngrößen im Bereich von 5 nm bis 100 nm und ein zweiter Korngrößenbereich Korngrößen im Bereich von 200 nm bis 500 nm umfassen kann. Hierzu können mehrstufige Auslagerungsglühungen durchgeführt werden.

[0015] In Abhängigkeit der unterschiedlichen Korngrößen der ω - Phasen können unterschiedliche Verformungsmechanismen in der Legierung unterdrückt werden, um so die Festigkeit der Legierung zu steigern. So können die ω - Auslagerungen mit größeren Korngrößen ein Schneiden durch Versetzungen behindern, während die kleineren ω - Ausscheidungen ein Überklettern durch die Versetzungen behindern können.

[0016] Die ω - Phase kann als semikohärent in sphärischer oder kubischer Form in der β - Matrix vorliegen, wobei die β - Matrix eine netzartige Mikrostruktur aufweisen kann, welche einen hohen Kriechwiderstand bis Temperaturen von 900° Celsius und mehr ermöglicht.

[0017] Als Legierungsbestandteile können ein oder mehrere Legierungselemente aus der Gruppe hinzulegiert werden, die Niob, Molybdän, Wolfram, Zirkon, Vanadium, Yttrium, Hafnium, Silicium, Kohlenstoff und Kobalt beinhaltet. Insbesondere die Legierungskomponenten Niob, Molybdän, Wolfram, Zirkon und Kobalt sind vorteilhaft, da diese die β - Phase stabilisieren. Die Legierungsbestandteile Niob und Molybdän können insbesondere in einem Verhältnis von 1,8 zu 1 bis 5 zu 1, vorzugsweise 2 zu 1 bis 3 zu 1 zueinander in der Legierung vorgesehen werden, sodass immer ein höherer Niobgehalt als ein Molybdängehalt vorliegt. Je höher der Anteil von Niob und Molybdän in der Legierung ist, desto höher kann auch das Verhältnis von Niob zu Molybdän gewählt werden, um die Ausscheidung der ω - Phase zu begünstigen. Ein höherer Niob - Anteil ermöglicht die Bildung der ω - Phase, da Niob die ω - Phasenbildung stabilisiert, während Molybdän im Wesentlichen die Bildung der β - Phasen ermöglicht.

[0018] Die Legierungskomponenten Wolfram, Zirkon, Vanadium, Yttrium und Hafnium dienen der Bildung von Oxiden und Karbiden, die fein verteilte Ausscheidungen bilden können, sodass diese Legierungsbestandteile neben einer Mischkristallverfestigung auch durch die Bil-

dung der Ausscheidungen zur Steigerung der Festigkeit der Legierung beitragen können. Entsprechend können die Legierungsbestandteile Wolfram, Zirkon, Vanadium, Yttrium und Hafnium zumindest teilweise gegenseitig substituiert werden. Gleiches gilt für die Legierungsbestandteile Wolfram, Vanadium und Kobalt einerseits und Zirkon, Yttrium und Hafnium andererseits.

[0019] Die Zugabe von Kobalt kann die Kriechbeständigkeit weiter erhöhen, da das Legierungselement Kobalt die Stapelfehlerenergie absenken kann, sodass es zu einem Aufspalten von Versetzungen kommt, wodurch das Klettern der Versetzungen erschwert und somit die Kriechbeständigkeit erhöht wird.

[0020] Die Zugabe von Silicium kann die Korrosionsbeständigkeit der Legierung verbessern.

[0021] Entsprechend kann eine erfindungsgemäße β - TiAl - Legierung 30 bis 42 at.% Aluminium, insbesondere 30 bis 35 at.% Aluminium, 5 bis 25 at.% Niob, insbesondere 15 bis 25 at.% Niob, 2 bis 10 at.% Molybdän, insbesondere 5 bis 10 at.% Molybdän, 0,1 bis 10 at.% Kobalt, insbesondere 5 bis 10 at. % Kobalt, 0,1 bis 0,5 at. % Silicium und 0,1 bis 0,5 at. % Hafnium sowie den Rest Titan umfasst. Die einzelnen Legierungsbestandteile sind entsprechend den oben angegebenen Anteilsbereichen so zu wählen, dass sie insgesamt 100 % ergeben. Entsprechend kann nicht unbedingt jeder angegebene Anteilsbereich vollständig ausgeschöpft werden. Dies hängt vielmehr davon ab, welche anderen Legierungsbestandteile mit welchem Anteil bereits gewählt worden sind, sodass sich die Anteilsbereiche gegenseitig beeinflussen.

[0022] Die vorgestellte TiAl - Legierung kann schmelzmetallurgisch hergestellt werden, wobei die Schmelze einkristallin gezogen oder polykristallin abgegossen werden kann, sodass das entsprechende Bauteil aus der β - TiAl - Legierung als Einkristall, als gerichtet erstarrtes Bauteil oder als polykristallines Bauteil eingesetzt werden kann.

[0023] Darüber hinaus ist auch eine pulvermetallurgische Herstellung möglich, bei der zumindest Teile der Legierungsbestandteile mechanisch legiert werden können, wie beispielsweise die Legierungselemente Kobalt, Wolfram, Hafnium, Vanadium und Yttrium.

[0024] Zur Bildung der ω - Ausscheidungen kann die Legierung ein- oder mehrstufigen Auslagerungsglühungen unterzogen werden, die im Temperaturbereich von 20°C bis 400°C unter der ω - Solvus - Temperatur, bei der die ω - Phase in Lösung geht, durchgeführt werden.

[0025] Eine entsprechende TiAl - Legierung kann insbesondere für Komponenten von stationären Gasturbinen oder Flugtriebwerken, wie beispielsweise für Laufschaukeln, eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. TiAl - Legierung für den Einsatz bei hohen Temperaturen mit dem Hauptbestandteilen Titan und Alu-

- minium, wobei die TiAl - Legierung einen Aluminium - Anteil von größer oder gleich 30 at.% und eine Matrix aus β - Phase und in der Matrix eingelagerte Ausscheidungen aus ω - Phase aufweist, wobei die β - Phase und die ω - Phase zusammen mindestens 55 vol.% des Gefüges einnehmen.
2. TiAl - Legierung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
die β - Phase und die ω - Phase zusammen mindestens 75 vol.%, insbesondere mindestens 80 vol.% des Gefüges einnehmen
 3. TiAl - Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die β - Phase und die ω - Phase mit Volumenanteilen in einem Verhältnis größer 1:4 und kleiner 4:1, insbesondere größer 1:3 und kleiner 3:1 zueinander im Gefüge vorliegen.
 4. TiAl - Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die β - Phase Morphologien der β - Phase, insbesondere β oder β_0 umfasst und/oder Morphologien der ω - Phase, insbesondere ω_0 - $B8_2$, ω - $D8_8$ oder ω'' - Übergangsphasen umfasst.
 5. TiAl - Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die ω - Phase mit Korngrößen im Bereich von 5 nm bis 500 nm, insbesondere 10 nm bis 450 nm, vorzugsweise 25 nm bis 400 nm vorliegt.
 6. TiAl - Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die ω - Phase mit Korngrößen in mindestens zwei unterschiedlichen Korngrößenbereichen im Gefüge vorliegt, wobei ein erster Korngrößenbereich Korngrößen im Bereich von 5 nm bis 100 nm und ein zweiter Korngrößenbereich Korngrößen im Bereich von 200 nm bis 500 nm umfasst.
 7. TiAl - Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die ω - Phase als sphärische oder kubische Ausscheidungen in der β - Phase und/oder als semikohärente Ausscheidung in der β - Matrix und/oder als globulare Ausscheidung an Korngrenzen vorliegt.
 8. TiAl - Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die β - Matrix eine netzartige Mikrostruktur aufweist.
 9. TiAl - Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Legierung ein oder mehrere Legierungselemente aus der Gruppe umfasst, die Nb, Mo, W, Zr, V, Y, Hf, Si, C und Co beinhaltet.
 10. TiAl - Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Legierung Nb und Mo umfasst, wobei die Anteile dieser Legierungselemente in at.% in der Legierung in einem Verhältnis von 1,8:1 bis 5:1, insbesondere 2:1 bis 3:1 vorliegen.
 11. TiAl - Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Legierung mindestens eines der Elemente aus der Gruppe umfasst, die W, Zr, V, Y und Hf beinhaltet, wobei die Elemente sich zumindest teilweise gegenseitig substituieren können, und/oder dass die Legierung mindestens eines der Elemente aus der Gruppe umfasst, die W, V und Co beinhaltet, wobei die Elemente sich zumindest teilweise gegenseitig substituieren können.
 12. TiAl - Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Legierung mindestens eines der Elemente aus der Gruppe umfasst, die Zr, Y und Hf beinhaltet, wobei die Elemente sich zumindest teilweise gegenseitig substituieren können.
 13. TiAl - Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Legierung umfasst:
30 bis 42 at.% Al
5 bis 25 at.% Nb
2 bis 10 at.% Mo
0,1 bis 10 at.% Co
0,1 bis 0,5 at.% Si
0,1 bis 0,5 at.% Hf und Rest Ti,
insbesondere umfasst:
30 bis 35 at.% Al
15 bis 25 at.% Nb
5 bis 10 at. % Mo
5 bis 10 at.% Co
0,1 bis 0,5 at.% Si
0,1 bis 0,5 at.% Hf und Rest Ti.
 14. Verfahren zur Herstellung einer TiAl - Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei

dem

die Legierung schmelzmetallurgisch hergestellt und einkristallin gezogen oder polykristallin abgegossen wird oder

bei dem die Legierung zumindest teilweise pulvermetallurgisch hergestellt wird und vorzugsweise zumindest Teile der Legierungsbestandteile mechanisch legiert werden.

15. Verwendung einer TiAl - Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Bildung einer Komponente für eine Strömungsmaschine, insbesondere ein Flugzeugtriebwerk.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 14 15 4052

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	MARTIN SCHLOFFER, BORYANA RASHKOVA, THOMAS SCHÖBERL, EMANUEL SCHWAIGHOFER, ZAOLI ZHANG, HELMUT CLEMENS, SVEA MAYER,: "Evolution of the two phase in a B-stabilized multi-phase TiAl alloy and its effect on hardness", ACTA MATERIALIA, Bd. 64, 19. November 2013 (2013-11-19), Seiten 241-252, XP002726501, * Ansprüche 1-4; Abbildungen 1-9 *	1-15	INV. C22C14/00 C22F1/18 C22C1/04
X	EP 2 251 445 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]; TOKYO INST TECH [JP]) 17. November 2010 (2010-11-17) * Ansprüche 1-6; Beispiele 1-5; Tabellen 1-2 *	1-15	
X	JP 2002 356729 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 13. Dezember 2002 (2002-12-13) * Abbildungen 1-9; Tabellen 1-4 *	1-15	
X	TETSUI T ET AL: "Fabrication of TiAl components by means of hot forging and machining", INTERMETALLICS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 13, Nr. 9, 1. September 2005 (2005-09-01), Seiten 971-978, XP027617056, ISSN: 0966-9795 [gefunden am 2005-09-01] * Abbildungen 1-13; Tabellen 1-2 *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C22C C22F
A	WO 2012/041276 A2 (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]; SMARSLY WILFRIED [DE]; CLEMENS HELMUT [AT]) 5. April 2012 (2012-04-05) * Ansprüche 1-14 *	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 1. Juli 2014	Prüfer Liu, Yonghe
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 Patentedokument, 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	

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

EP 14 15 4052

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.

01-07-2014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2251445 A1	17-11-2010	EP 2251445 A1	17-11-2010
		JP 2009215631 A	24-09-2009
		US 2010316525 A1	16-12-2010
		WO 2009113335 A1	17-09-2009

JP 2002356729 A	13-12-2002	JP 4209092 B2	14-01-2009
		JP 2002356729 A	13-12-2002

WO 2012041276 A2	05-04-2012	KEINE	

EPO FORM P0461

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