

(19)



(11)

**EP 3 015 199 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**04.05.2016 Patentblatt 2016/18**

(51) Int Cl.:  
**B22F 3/105** <sup>(2006.01)</sup>      **B22F 3/15** <sup>(2006.01)</sup>  
**B22F 9/04** <sup>(2006.01)</sup>      **C22C 1/04** <sup>(2006.01)</sup>  
**C22C 1/10** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **15186417.0**

(22) Anmeldetag: **23.09.2015**

(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**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**MA**

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

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

(30) Priorität: **03.11.2014 DE 102014222347**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER HOCHTEMPERATURFESTEN ZIELLEGIERUNG, EINE VORRICHTUNG, EINE LEGIERUNG UND EIN ENTSPRECHENDES BAUTEIL**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hochtemperaturfesten Ziellegierung (7) umfassend die folgenden Schritte

- Evakuieren eines den Grundwerkstoff der Ziellegierung enthaltenden Attritorbehälters (1),
- Befüllen des Attritorbehälters mit einem Pulver (2) enthaltend den Grundwerkstoff der Ziellegierung mit reduziertem Legierungselementanteil,
- Befüllen des Attritorbehälters mit den Grundwerkstoff der Ziellegierung enthaltenden Mahlkugeln (3),

d) Rotieren des Rührwerks des Attritors und/oder des Attritorbehälters, wobei das Pulver (2) durch Abrieb vom Attritor und/oder Attritorbehälter (1) und den Mahlkugeln (3) selbst legiert wird. Ferner betrifft die Erfindung eine entsprechende Vorrichtung (4) zur Durchführung des Verfahrens, die entsprechende Legierung (7) und die Verwendung der Vorrichtung (4) zur Herstellung der hochtemperaturfesten Ziellegierung (7).

**EP 3 015 199 A2**

## Beschreibung

### GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hochtemperaturfesten Ziellegierung, insbesondere eine TiAl-Legierung. Ferner betrifft die Erfindung eine entsprechende Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, die entsprechende Legierung und die Verwendung der Vorrichtung zur Herstellung der hochtemperaturfesten Ziellegierung.

### STAND DER TECHNIK

**[0002]** Für den Betrieb von Strömungsmaschinen sind auf Grund der Einsatzbedingungen der verwendeten Bauteile mit zum Teil hohen Temperaturen, aggressiven Umgebungen und hohen einwirkenden Kräften spezielle Werkstoffe für bestimmte Bauteile erforderlich, die sowohl durch ihre chemische Zusammensetzung als auch durch ihre Mikrostruktur optimal an den Einsatzzweck angepasst sind.

**[0003]** Legierungen auf Basis von intermetallischen Titanaluminid - Verbindungen (TiAl- Legierungen) finden beim Bau von Strömungsmaschinen, wie 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. Entsprechend gibt es bereits eine Vielzahl von TiAl-Legierungen sowie Verfahren zur Herstellung von entsprechenden Bauteilen daraus.

**[0004]** Bauteile aus TiAl-Legierungen lassen sich ähnlich wie vergleichbare Bauteile aus anderen Hochtemperaturlegierungen, beispielsweise auf Ni-, Fe- oder Co-Basis, sowohl schmelzmetallurgisch als auch pulvermetallurgisch herstellen.

**[0005]** Bei der pulvermetallurgischen Herstellung umfassen die Herstellungsschritte zusätzlich oder alternativ zu den einzelnen Schritten der schmelzmetallurgischen Herstellung den Einsatz von Pulvermaterialien, um beispielsweise durch Legieren eine gewünschte Zusammensetzung des Werkstoffs zu erzeugen. Ein Beispiel für die Herstellung eines Gegenstands aus einer Ti-Al-Legierung unter Verwendung von Pulvermaterialien ist in der US 5,424,027 beschrieben.

**[0006]** Das Pulver kann beispielsweise aus einem Schmelzbad hergestellt werden, das mit einer sehr großen Kühlrate von bis zu 20000 K/s mittels Helium bzw. Argon verdüst wird. Dabei entsteht ein Werkstoff mit einer Mikrostruktur, die eine homogene und gleichmäßige Gefügestruktur aufweisen soll. Allerdings entstehen unterschiedliche Partikelgrößen, die aufwendig durch Fraktionierung (beispielsweise durch Sieben) getrennt werden müssen, so dass für die Herstellung eines Bauteils nur das Pulver verwendet werden darf, das Pulverpartikel

mit einem bestimmten minimalen und einem bestimmten maximalen Durchmesser aufweist. Ferner muss das Pulver eine mehrstufige Wärmebehandlung unterzogen werden, damit dessen Mikrogefüge entsprechend optimiert wird. Dazu gehören Lösungsglühen, Hochtemperaturglühen und ein Auslagerungsglühen. Dafür sind Temperaturen von über 1000° C für mehrere Stunden notwendig. Bei diesen Wärmebehandlungen ist darauf zu achten, dass kein Sauerstoff auf das zu glühende Pulver gelangen kann.

**[0007]** Bei der schmelzmetallurgischen Herstellung wird die Legierung, die für die Herstellung des Bauteils verwendet wird, in Form einer Schmelze bereitgestellt und diese wird in einer Form abgegossen. Der gegossene Werkstoff muss üblicherweise geeigneten Umformungen und/oder Wärmebehandlungen unterzogen werden, um das Gussgefüge zu zerstören und eine gewünschte Mikrostruktur des Werkstoffs einzustellen. Das entsprechende Bauteil kann dann durch geeignete Nachbearbeitung, beispielsweise durch spanabhebende, mechanische oder elektrochemische Bearbeitung in die gewünschte Form gebracht werden. Seigerungsprobleme und grobe Oxidpartikeleinschlüsse treten bei hochlegierten TiAl, Fe- und Mo-Legierungen in schmelzmetallurgischen Prozessen auf. Unter Seigerungen sind Entmischungsvorgänge in einer Schmelze zu verstehen. Dies führt dazu, dass innerhalb eines Mischkristalle die Konzentration von bestimmten Elementen an einer Stelle zunimmt und die Konzentration von diesen Elementen an einer anderen Stelle abnimmt. Dadurch sinkt die Kriechfestigkeit der Legierung bei hohen Temperaturen.

### AUFGABE DER ERFINDUNG

**[0008]** Somit liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde ein Verfahren sowie eine entsprechende Vorrichtung zur Herstellung einer Hochtemperaturlegierung vorzustellen, das einerseits die Kriecheigenschaften und die Hochtemperaturfestigkeit der Hochtemperaturlegierung verbessert und Kontamination der Hochtemperaturlegierung durch unerwünschte Elemente deutlich verringert oder verhindert.

**[0009]** Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst. Weitere Ausführungsformen finden sich in den abhängigen Ansprüchen sowie der folgenden Beschreibung.

**[0010]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hochtemperaturfesten Ziellegierung (7) umfassend die folgenden Schritte:

- a) Evakuieren eines den Grundwerkstoff der Ziellegierung enthaltenden Attritorbehälters (1),
- b) Befüllen des Attritorbehälters mit einem Pulver (2) enthaltend den Grundwerkstoff der Ziellegierung mit reduziertem Legierungselementanteil,
- c) Befüllen des Attritorbehälters mit den Grundwerkstoff der Ziellegierung enthaltenden Mahlkugeln (3),
- d) Rotieren des Rührwerks des Attritors (4) und/oder

des Attritorbehälters (1). Erfindungsgemäß wird hier das Pulver (2) durch Abrieb vom Attritor (4) und/oder Attritorbehälter (1) und den Mahlkugeln (3) selbst legiert.

**[0011]** Zu den Bauteilen des Attritors (4) gehören insbesondere ein Attritorbehälter (1), mehrere Mahlkugeln (3) und/oder das Rührwerk (5) mit mehreren Mahlarmen. Durch das Rühren werden die Mahlkugeln (3) im Attritorbehälter (1) herumgeschleudert und treffen dabei auf die Innenwände des Attritorbehälters (6). Teile des Pulvers befinden sich dann zwischen der Oberfläche der Mahlkugel (3) und der Innenwand des Attritors (6). Bestandteile der Oberfläche bzw. der Innenwand (6) können sich dabei lösen und gelangen so in das atomare Gittergefüge des Grundwerkstoffs. Dies hat den Vorteil, dass die Legierungsbestandteile nicht in Pulverform vorliegen müssen, durch die die Oberfläche der Legierungsbestandteile vergrößert wäre. Dabei würden dann die Legierungsbestandteile verstärkt und unkontrolliert Metalloxide bilden.

**[0012]** In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung erfolgt das Rotieren bei einer Drehzahl von 30 U/min bis 300 U/min für eine Zeitdauer von 1 h bis 10 h. Die Dauer und die Drehzahl hängen von der Größe des Attritorbehälters (1), von der Menge des Pulvers (2) im Attritorbehälter, von der Anfangsgröße der Pulverpartikel vor dem mechanischen Legieren und von der gewünschten Endgröße der Pulverpartikel (2) nach dem mechanischen Legieren ab. Dabei ist die Endgröße kleiner als die Anfangsgröße (hier im Sinne von Durchmesser), da die Partikel durch das Reiben an den Kugeln (3) und an den anderen Attritorbauteilen mit der Zeit immer kleiner werden.

**[0013]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird das Pulver (2) derart wärmebehandelt, insbesondere per Laser- oder Elektronenstrahl-schmelzen und/oder per heißisostatischen Pressen, dass feine Oxide, mit insbesondere einer Größe von 1 bis 500 nm, ausgeschieden werden und/oder der Restsauerstoff aus dem Kristallgitter des Pulvers gegetert wird. Dazu werden vorzugsweise atomare Metalle als Legierungsbestandteile in das Kristallgitter durch die mechanische Arbeit eingebracht. Zu den Metallen gehören die Übergangsmetalle und die Lanthanoide (Metalle der seltenen Erden). Diese atomaren Metalle weisen eine hohe Oxidationsfähigkeit auf, so dass bei einer ausreichenden Anregungsenergie diese atomaren Metalle den Restsauerstoff im Kristall an sich binden und damit entsprechende Metalloxide bilden. Das Binden des Restsauerstoffs wird als gettern (aus dem Englischen to get = nehmen) bezeichnet. Damit erhöht sich die Duktilität, die Hochtemperaturfestigkeit und die Kriechbeständigkeit der Ziellegierung bedeutend. Das Ziel bei der Bildung der Metalloxydpartikel ist dabei diese Partikel im Durchmesser klein zu halten und gleichmäßig in der Werkstoffmatrix zu verteilen, um so eine Feinverteilung der Metalloxide zu erhalten. Damit können die Oxidpartikel ge-

zielt als ODS-Verstärkungselemente genutzt werden (ODS - oxid particle strengthening).

**[0014]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung findet das heiß-isostatische Pressen in einem Temperaturbereich von 1000° bis 1500° für eine Zeitdauer von 1h bis 10 h bei einem Druck von 10 MPa bis 500 MPa statt. Die Dauer, die Temperatur und der Druck hängen vom gewünschten Grad der Feinverteilung und vom gewünschten Durchmesser der Metalloxide ab.

**[0015]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung weist das Pulver des Grundwerkstoffs (2) Pulverkörner mit einem Durchmesser von kleiner gleich 500µm auf. Vorzugsweise ist der Durchmesser der Pulverkörner größer als oder gleichgroß wie 45µm. Dies hat den Vorteil, dass das Pulver des Grundwerkstoffs (2) mit größerem Durchmesser der Pulverkörper unempfindlicher gegenüber einer unerwünschten Sauerstoffaufnahme ist.

**[0016]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird das Grundwerkstoffpulver (2) vor dem Befüllen und/oder mindestens eines der Bauteile des Attritors (4) vor dem Evakuieren plasmagereinigt. Vorzugsweise findet das Ausgasen des Attritors bei einem Vakuum von 0,01 Pa ( $10^{-4}$  mBar) bis 0,1 Pa ( $10^{-3}$  mbar) für eine Zeitdauer von 0,5 h bis 5 h und bei einer Temperatur in einem Bereich kleiner gleich 400°C statt. Dies hat den Vorteil, dass sich die Sauerstoffkontamination der Legierungsbestandteile und/des Grundwerkstoffs verringern bzw. beseitigen lässt. Ferner lassen sich mit dieser Reinigung organische und/oder anorganische Verunreinigungen verringern bzw. beseitigen.

**[0017]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist als Legierungsbestandteil mindestens eines der Elemente aus der Gruppe bestehend aus: Si, Y, Hf, Er, Gd, B, C, Zr, Y, Hf, Nb, Mo, W, Co, Cr und V enthalten. Atomares Yttrium, atomares Hafnium und/oder atomares Zirkonium bilden mit dem (Rest)sauerstoff hochtemperaturstabile Oxide, die die Gitterversetzungen in der Metallmatrix festpinnen und so die Kriechfestigkeit bei hohen Temperaturen (auch bei über 780°C) verbessern. Atomares Erbium und/oder atomares Gadolinium bilden ebenfalls Oxide, die die Oxidbeständigkeit verbessern. Damit ist die verbesserte Korrosionsbeständigkeit der Ziellegierung (7) gegenüber Sauerstoff gemeint. Alle aufgeführten Metalloxide werden durch das mechanische Legieren feinverteilt ohne dabei grobe Oxidpartikel zu bilden.

**[0018]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist als Legierungsbestandteil mindestens eines der Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus: Wolframkarbid, Titan-Zirkonium-Molybdän- und Hafnium-Zirkonium-Kohlenstoff-Molybdänlegierungen und Zirkoniumoxid, insbesondere mit  $Y_2O_3$  stabilisiert, enthalten. So wird beispielsweise Wolframkarbid verwendet, um die Ziellegierung (7) entsprechend härter auszuliegen.

**[0019]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung

der Erfindung weisen die mechanisch aufzulegenderen Legierungsbestandteile einen Anteil im Grundwerkstoffpulver (2) auf, die auch mit über 0,5-at% in der Ziellegierung vorhanden sein können. Alternativ oder in Kombination kann das Pulver des Grundwerkstoffs (2) auch Legierungsbestandteile mit einem Anteil aufweisen, die in der Ziellegierung (7) gleich 0,5-at% aufweisen. Dies hat den Vorteil, dass sich die Genauigkeit von großen Mengen größer oder gleich 0,5-at% an Legierungsbestandteilen besser im Grundwerkstoff einstellen lässt als über das spätere mechanische Legieren. Die Legierungsbestandteile mit geringen Mengen kleiner oder gleich 0,5-at% werden vorzugsweise durch das mechanische Legieren zugefügt.

**[0020]** Vorzugsweise enthält das Pulver des Grundwerkstoffs (2) neben den Hauptbestandteilen, insbesondere Ti und Al, folgende Elemente mit den angegebenen Anteilen und ist - außer unvermeidlichen Verunreinigungen - aus diesen gebildet: W: 0 bis 8 at.%, C: 0 bis 0,6 at.%, Zr: 0 bis 6 at.%, B: 0 bis 0,2 at.%,

**[0021]** Nb: 4 bis 25 at.%, Mo: 1 bis 10 at.%, Co: 0,1 bis 10 at.%, Cr: 0,5 bis 3 at.% und/oder V: 0,5 bis 10 at.%. Dabei sind die dazwischen liegenden nicht explizit genannten Werte und Zahlen auch mit umfasst.

**[0022]** Vorzugsweise enthält die Ziellegierung (7) neben den Hauptbestandteilen, insbesondere Ti und Al, folgende Elemente mit den angegebenen Anteilen und ist vorzugsweise - außer unvermeidlichen Verunreinigungen - aus diesen gebildet: W: 0 bis 8 at.%, Si: 0,2 bis 0,35 at.%, C: 0 bis 0,6 at.%, Zr: 0 bis 6 at.%, Y: 0 bis 1,5 at.%, Hf: 0 bis 1,5 at.%, Er: 0 bis 0,5 at.%, Gd: 0 bis 0,5 at.%, B: 0 bis 0,2 at.%,

**[0023]** Nb: 4 bis 25 at.%, Mo: 1 bis 10 at.%, Co: 0,1 bis 10 at.%, Cr: 0,5 bis 3 at.% und/oder V: 0,5 bis 10 at.%. Dabei sind die dazwischen liegenden nicht explizit genannten Werte und Zahlen auch mit umfasst.

**[0024]** Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung (4) zum mechanischen Legieren einer hochtemperaturfesten Ziellegierung, die einen Attritorbehälter (1), ein Rührwerk (5) und mindestens eine Mahlkugel (3) aufweist. Dabei enthält mindestens eines der mit einem Grundwerkstoffpulver (2) in Kontakt tretenden Bauteile des Attritors (4) aus dem Grundwerkstoff und/oder mindestens eines der Legierungsbestandteile der Ziellegierung (7).

**[0025]** Vorzugsweise enthalten die Bereiche der Bauteile, die mit dem Grundwerkstoffpulver (2) in Kontakt treten - außer unvermeidlicher Verunreinigungen - neben dem Grundwerkstoff zusätzlich nur einen der Legierungsbestandteile der Ziellegierung (7). Damit wird vermieden, dass andere unerwünschte Elemente aus der Legierungszusammensetzung der Bauteile auf atomarer Ebene in den Grundwerkstoffpulver einlegiert werden und damit die Ziellegierung verunreinigen. Zu den Bauteilen des Attritors (4) gehören insbesondere ein Attritorbehälter (1), mehrere Mahlkugeln (3) und/oder das Rührwerk (5) mit mehreren Mahlarmen. Dies bietet den Vorteil, dass die weiteren Legierungsbestandteile nicht in

Pulverform beigemischt werden müssen. Insbesondere wird dadurch die Sauerstoffkontamination verringert. Damit werden der Attritorbehälter (1), die Mahlkugeln (3) und/oder die Mahlarme des Rührwerks (5) aktiv als Lieferant von Legierungsbestandteilen genutzt. Beim Evakuieren des Attritorbehälters (1) kann vorzugsweise mit Schutzgas, wie Argon bzw. Helium, gespült werden, um den Restsauerstoff zu entfernen. Das Befüllen des Attritorbehälters (1) mit dem Grundwerkstoffpulver (2) findet vorzugsweise unter Vakuum statt.

**[0026]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung beinhaltet mindestens die Oberfläche der Mahlkugeln (3) den Grundwerkstoff und/oder mindestens eines der Legierungsbestandteile der Ziellegierung (7). Alternativ oder in Kombination können mindestens die Innenwände des Attritorbehälters (6) den Grundwerkstoff und/oder mindestens eines der Legierungsbestandteile beinhalten, die die Ziellegierung (7) aufweist. Alternativ oder in Kombination kann mindestens die Oberfläche der Mahlarme des Rührwerks (5) den Grundwerkstoff und/oder mindestens eines der Legierungsbestandteile beinhalten, die die Ziellegierung (7) aufweist. Die Bauteile des Attritors (4) (Attritorbehälter (1), Mahlkugel (3) und/oder Rührwerk mit den Mahlarmen (5)) können mit einer Beschichtung versehen sein, die den Grundwerkstoff und/oder mindestens eines der Legierungsbestandteile beinhalten. Alternativ oder in Kombination kann mindestens ein Bauteil der Vorrichtung zum mechanischen Legieren (4) vollständig - außer unvermeidlicher Verunreinigungen - aus dem Grundwerkstoff und/oder mindestens einer der Legierungsbestandteile bestehen. Vorzugsweise sind dies die Mahlkugeln (3) und/oder die Mahlarme des Rührwerks (5). Der Attritorbehälter (1) kann innen mit austauschbaren Kacheln verkleidet sein, die die Innenwände des Attritorbehälters (1) darstellen. Diese Kacheln können ihrerseits vollständig - außer unvermeidlicher Verunreinigungen - aus dem Grundwerkstoff und/oder aus mindestens einer der Legierungsbestandteile bestehen.

**[0027]** Weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sind in den Unteransprüchen wiedergegeben.

**[0028]** Insbesondere sind folgende Aspekte und ihre Kombinationen von der Erfindung umfasst:

1. Verfahren zur Herstellung einer hochtemperaturfesten Ziellegierung (7) umfassend die folgenden Schritte

- a) Evakuieren eines den Grundwerkstoff der Ziellegierung enthaltenden Attritorbehälters (1),
- b) Befüllen des Attritorbehälters mit einem Pulver (2) enthaltend den Grundwerkstoff der Ziellegierung mit reduziertem Legierungselementanteil,
- c) Befüllen des Attritorbehälters mit dem Grundwerkstoff der Ziellegierung enthaltenden Mahlkugeln (3),
- d) Rotieren des Rührwerks des Attritors (4)

- und/oder des Attritorbehälters (1), dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver (2) durch Abrieb vom Attritor (4) und/oder Attritorbehälter (1) und den Mahlkugeln (3) selbst legiert wird.
2. Verfahren nach Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ziellegierung (7) TiAl enthält.
3. Verfahren nach Ausführungsform 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Grundwerkstoffpulver (2) vor dem Befüllen und/oder der Attritorbehälter (1) vor dem Evakuieren plasmagereinigt wird.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass das mechanische Legieren bei einem Vakuum von  $1 \times 10^{-6}$  bis  $1 \times 10^{-4}$  mbar oder unter einer inerten Schutzgasatmosphäre, insbesondere Helium oder Argon, bei  $1 \times 10^{-3}$  mbar bis 200mbar für eine Zeitdauer von 0,5 h bis 10 h und bei einer Temperatur kleiner gleich  $400^\circ\text{C}$  stattfindet.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass
- das Pulver des Grundwerkstoffs (2) in Schritt b) Pulverkörner mit einem Durchmesser von kleiner gleich  $500\mu\text{m}$  und insbesondere mit einem Durchmesser von mindestens  $15\mu\text{m}$  aufweist und/oder
  - Schritt d) bei einer Drehzahl von 30 bis 2000 U/min für eine Zeitdauer von 1 bis 10 Stunden erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass das mechanisch legierte Pulver der Ziellegierung (7) in einem sich anschließenden Verfahrensschritt derart wärmebehandelt wird, dass feine Oxide ausgeschieden werden und/oder der Restsauerstoff aus dem Kristallgitter des Pulvers getetert wird.
7. Verfahren nach Ausführungsform 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver der Ziellegierung (7) durch Laser- oder Elektronenstrahlschmelzen, Laser Metall Deposition und/oder per heiß-isostatischem Pressen wärmebehandelt wird und die feinen Oxide mit einer Größe von 1 bis 500 nm ausgeschieden werden.
8. Verfahren nach Ausführungsform 7, dadurch gekennzeichnet, dass das heiß-isostatische Pressen in einem Temperaturbereich von  $1000^\circ$  bis  $1500^\circ$  für eine Zeitdauer von 1h bis 10h bei einem Druck von 10 bis 500 MPa erfolgt.
9. Verfahren nach einem der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass
- als Legierungsbestandteil mindestens
- eines der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Si, Y, Hf, Er, Gd, B, C, Zr, Y, Hf, Nb, Mo, W, Co, Cr und V enthalten ist und/oder
  - mindestens eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Wolframcarbid, Wolfram-Molybdänlegierungen, Zirkoniumoxid und Yttriumoxid enthalten ist und/oder
- als Hauptbestandteil der Ziellegierung (7) und/oder des Pulvers des Grundwerkstoffs (2) mindestens eines der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Fe, Ni, Ti, Al und Mo enthalten ist.
10. Vorrichtung (4) zum mechanischen Legieren einer hochtemperaturfesten Ziellegierung, umfassend mindestens die folgenden Bauteile
- einen Attritorbehälter (1) mit Innenwänden (6),
  - ein Rührwerk (5) und
  - mindestens eine Mahlkugel (3),
- dadurch gekennzeichnet, dass alle Bauteile der Vorrichtung (4), die mit dem Pulver (2) während dem mechanischen Legieren in Berührung kommen, den Grundwerkstoff und/oder mindestens einen der Legierungsbestandteile der Ziellegierung (7) enthalten.
11. Vorrichtung nach Ausführungsform 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die Innenwände des Attritorbehälters (6) den Grundwerkstoff und/oder mindestens eines der Legierungsbestandteile der Ziellegierung (7) aufweisen.
12. Vorrichtung nach mindestens einer der Ausführungsform 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die Oberfläche der Mahlkugeln (3) den Grundwerkstoff und/oder mindestens eines der Legierungsbestandteile der Ziellegierung (7) aufweisen.
13. Hochtemperaturfeste Legierung (7), hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ausführungsformen 1 bis 9.
14. Legierung (7) nach Ausführungsform 13, dadurch gekennzeichnet, dass in der Legierung (7) mindestens eines der Elemente aus der Gruppe bestehend aus: Eisen, Nickel, Titan, Aluminium und Molybdän enthalten ist.
15. Verwendung einer Vorrichtung (4) gemäß einem der Ausführungsformen 10 bis 13 in einem Verfahren zur Herstellung einer hochtemperaturfesten Ziellegierung (7) gemäß einem der Ausführungsformen 1 bis 9.

## AUSFÜHRUNGSBEISPIEL

**[0029]** Weitere Vorteile, Kennzeichen und Merkmale der vorliegenden Erfindung werden bei der nachfolgenden detaillierten Beschreibung eines Ausführungsbeispiels deutlich. Allerdings ist die Erfindung nicht auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt.

**[0030]** Als erstes wird ein Attritorbehälter (1), dessen Innenwände (6) aus dem Grundwerkstoff, beispielsweise Ti und Al, und aus einigen der bzw. aus allen Legierungsbestandteile der Ziellegierung (7) bestehen bei niedrigem Druck von 0,05 bis 200 Pa in einem elektrischen Wechselfeld durch Ionisierung der Realgasatome plasmagereinigt. Anschließend wird der Attritorbehälter (1) bei  $10^{-3}$  mbar mit einer Temperatur von  $T=400^{\circ}\text{C}$  für 2 Stunden ausgegast.

**[0031]** Das Grundwerkstoffpulver, beispielsweise aus Ti und Al und beispielsweise Cr, V, W, Mo, Fe, Co, Zr, C und/oder B, wird ebenfalls bei den gleich Bedingungen plasmagereinigt und anschließend in den Attritorbehälter (1) gefüllt. Der Attritor (4) nimmt ca. 5kg Pulver auf.

**[0032]** Sowohl die bereits im Attritorbehälter (1) befindlichen Mahlarne des Rührwerks (5) bestehen vorzugsweise nur aus Ti, Al und nur aus den entsprechenden Legierungsbestandteilen als auch die Mahlkugeln (3). Die Mahlkugeln (3) weisen einen Durchmesser von ca. 2 cm auf. Die Mahlarne (5) und die Mahlkugeln (3) sind vorzugsweise aus dem Vollmaterial einer der Ziellegierung ähnlichen oder identischen Legierung gebildet, so dass nicht nur die Oberfläche der Mahlkugeln (3) bzw. der Mahlarne (5) aus der "Ziellegierung" (7) bestehen, sondern auch das unter der Oberfläche befindliche Material.

**[0033]** Eine zur Ziellegierung ähnliche Legierung bedeutet, dass diese ähnliche Legierung keine Legierungsbestandteile aufweisen darf, die nicht in der Ziellegierung (7) vorhanden sind. Die ähnliche Legierung kann dabei weniger Legierungsbestandteile aufweisen als die Ziellegierung (7), wobei die Anteile der Legierungsbestandteile in der ähnlichen Legierung zur Ziellegierung (7) verschieden sein können.

**[0034]** Der Attritorbehälter (1) wird mit Mahlkugeln (3) befüllt und anschließend verschlossen. Bei einer Drehzahl von 100 U/min wird für 5 Stunden gerührt.

**[0035]** Zur Bildung der Oxide wird nun das mechanisch legierte Pulver (2) mit den entsprechenden Legierungsbestandteilen bei  $1200^{\circ}\text{C}$  für 3 Stunden unter 2000 bar (200 MPa) in einer Helium-Schutzgasatmosphäre heißisostatisch gepresst. Dabei entstehen Hf, Y, Zr, Er und Gd-Oxide, die in der Matrix feinverteilt sind.

**[0036]** Beispielsweise können Niederdruckturbinen-(NDT)-Schaufeln, NDT-Statoren und/oder NDT-Scheiben aus einer solchen Legierung bestehen. Auch Heißgasstrombleche und/oder weitere Strukturelemente einer, instationären bzw. stationären, Gasturbine können aus einer solchen Ziellegierung (7) bestehen.

**[0037]** Das obige Verfahren kann auch zum Legieren von anderen Grundwerkstoffen verwendet werden. Dazu

kann der Grundwerkstoff aus Titan und Aluminium beispielsweise durch Molybdän, Nickel oder Eisen ersetzt werden. Die oben beschriebenen Legierungsbestandteile und Anteile können für Molybdän, Nickel bzw. Eisen dabei identisch gewählt werden.

## BEZUGSZEICHNELISTE

**[0038]**

- 1 Attritorbehälter
- 2 Pulver enthaltend den Grundwerkstoff der Ziellegierung
- 3 Mahlkugeln
- 4 Vorrichtung zum mechanischen Legieren
- 5 Rührwerk des Attritors, z.B. mit Mahlarne
- 6 Innenwände des Attritors
- 7 hochtemperaturfeste Ziellegierung

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung einer hochtemperaturfesten Ziellegierung (7) umfassend die folgenden Schritte
  - a) Evakuieren eines den Grundwerkstoff der Ziellegierung enthaltenden Attritorbehälters (1),
  - b) Befüllen des Attritorbehälters mit einem Pulver (2) enthaltend den Grundwerkstoff der Ziellegierung mit reduziertem Legierungselementanteil,
  - c) Befüllen des Attritorbehälters mit den Grundwerkstoff der Ziellegierung enthaltenden Mahlkugeln (3),
  - d) Rotieren des Rührwerks des Attritors (4) und/oder des Attritorbehälters (1), **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pulver (2) durch Abrieb vom Attritor (4) und/oder Attritorbehälter (1) und den Mahlkugeln (3) selbst legiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ziellegierung (7) TiAl enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Grundwerkstoffpulver (2) vor dem Befüllen und/oder der Attritorbehälter (1) vor dem Evakuieren plasmagereinigt wird.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mechanische Legieren bei einem Vakuum von  $1 \times 10^{-6}$  bis  $1 \times 10^{-4}$  mbar oder unter einer inerten Schutzgasatmosphäre, insbesondere Helium oder Argon, bei  $1 \times 10^{-3}$  mbar bis 2000mbar für eine Zeitdauer von 0,5 h bis 10 h und bei einer Temperatur kleiner gleich  $400^{\circ}\text{C}$  stattfindet.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- das Pulver des Grundwerkstoffs (2) in Schritt b) Pulverkörner mit einem Durchmesser von kleiner gleich  $500\mu\text{m}$  und insbesondere mit einem Durchmesser von mindestens  $15\mu\text{m}$  aufweist und/oder
  - Schritt d) bei einer Drehzahl von 30 bis 2000 U/min für eine Zeitdauer von 1 bis 10 Stunden erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mechanisch legierte Pulver der Ziellegierung (7) in einem sich anschließenden Verfahrensschritt derart wärmebehandelt wird, dass feine Oxide ausgeschieden werden und/oder der Restsauerstoff aus dem Kristallgitter des Pulvers gegettert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pulver der Ziellegierung (7) durch Laser- oder Elektronenstrahlschmelzen, Laser Metall Deposition und/oder per heiß-isostatischem Pressen wärmebehandelt wird und die feinen Oxide mit einer Größe von 1 bis 500 nm ausgeschieden werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das heiß-isostatische Pressen in einem Temperaturbereich von  $1000^\circ$  bis  $1500^\circ$  für eine Zeitdauer von 1h bis 10 h bei einem Druck von 10 bis 500 MPa erfolgt.
9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Legierungsbestandteil mindestens
- eines der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Si, Y, Hf, Er, Gd, B, C, Zr, Y, Hf, Nb, Mo, W, Co, Cr und V enthalten ist und/oder
  - mindestens eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Wolframcarbid, Wolfram-Molybdänlegierungen, Zirkoniumoxid und Yttriumoxid enthalten ist und/oder als Hauptbestandteil der Ziellegierung (7) und/oder des Pulvers des Grundwerkstoffs (2) mindestens eines der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Fe, Ni, Ti, Al und Mo enthalten ist.
10. Vorrichtung (4) zum mechanischen Legieren einer hochtemperaturfesten Ziellegierung, umfassend mindestens die folgenden Bauteile
- einen Attritorbehälter (1) mit Innenwänden (6),
  - ein Rührwerk (5) und
  - mindestens eine Mahlkugel (3),
- dadurch gekennzeichnet, dass** alle Bauteile
- der Vorrichtung (4), die mit dem Pulver (2) während dem mechanischen Legieren in Berührung kommen, den Grundwerkstoff und/oder mindestens einen der Legierungsbestandteile der Ziellegierung (7) enthalten.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens die Innenwände des Attritorbehälters (6) den Grundwerkstoff und/oder mindestens eines der Legierungsbestandteile der Ziellegierung (7) aufweisen.
12. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 10 und 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens die Oberfläche der Mahlkugeln (3) den Grundwerkstoff und/oder mindestens eines der Legierungsbestandteile der Ziellegierung (7) aufweisen.
13. Hochtemperaturfeste Legierung (7), hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
14. Legierung (7) nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Legierung (7) mindestens eines der Elemente aus der Gruppe bestehend aus: Eisen, Nickel, Titan, Aluminium und Molybdän enthalten ist.
15. Verwendung einer Vorrichtung (4) gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13 in einem Verfahren zur Herstellung einer hochtemperaturfesten Ziellegierung (7) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

**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 5424027 A [0005]