

(19)



(11)

EP 3 287 535 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.02.2018 Patentblatt 2018/09

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

(21) Anmeldenummer: **16185120.9**

(22) Anmeldetag: **22.08.2016**

(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 MD

(71) Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft**
80333 München (DE)

(72) Erfinder:
• **Kohlhoff, Eike**
12161 Berlin (DE)
• **Laux, Britta**
14059 Berlin (DE)

(54) **SX-NICKEL-LEGIERUNG MIT VERBESSERTEN TMF-EIGENSCHAFTEN, ROHMATERIAL UND BAUTEIL**

(57) Durch eine verbesserte Zusammensetzung einer nickelbasierten Superlegierung mit Ni-8Cr-10Co-0,6Mo-8Ta-1,25Re-5,7Al-0Ti-0,1Hf-0,25Si-0,008B-0,0210C-0,02Y werden verbessernde TMF-Eigenschaften erreicht.

EP 3 287 535 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine nickelbasierte SX-Legierung mit verbesserten TMF-Eigenschaften, ein Rohmaterial und ein Bauteil.

[0002] Um eine höhere Turbineneintrittstemperatur und damit einen höheren Wirkungsgrad zu ermöglichen, werden derzeit SX-Werkstoffe aus Nickelbasis untersucht. Diese Werkstoffe sollen über eine deutlich höhere Kriechbeständigkeit im Vergleich zu den bekannten SX-Werkstoffen und insbesondere bei hohen Temperaturen über eine deutlich erhöhte Zugfestigkeit verfügen. Allerdings zeigt sich in ersten Untersuchungen zum TMF-Verhalten, dass die Werkstoffe bei tieferen Temperaturen (373K) und hohen Dehnschwingbreiten zu einem spröden Verhalten und damit zu reduzierten TMF-Lebensdauern tendiert.

Die LCF-Lebensdauer bei hohen Dehnschwingbreiten wird ebenfalls durch das Sprödbbruchverhalten zwischen Raumtemperatur und 923 K reduziert.

Während früher die Kriecheigenschaften als lebensdauerbestimmend galten, gewinnen die TMF-Eigenschaften jedoch zunehmend an Bedeutung. Dies liegt an verbesserten Kühlluftkonzepten, die für lokale kalte und heiße Bereiche sorgen: Gleichzeitig werden die Zeitabschnitte einer stationären Nutzung zunehmend kürzer. Die systematische Untersuchung von TMF-Eigenschaften befindet sich noch ganz am Anfang. Daher sind die Probleme dieses Werkstoffs bislang nicht bekannt geworden.

[0003] Es ist daher Aufgabe der Erfindung oben genanntes Problem zu lösen.

[0004] Die Aufgabe wird gelöst durch eine Legierung gemäß Anspruch 1, ein Rohmaterial gemäß Anspruch 2 und ein Bauteil gemäß Anspruch 3.

[0005] In den Unteransprüchen sind weitere vorteilhafte Maßnahmen aufgelistet, die beliebig miteinander kombiniert werden können, um weitere Vorteile zu erzielen.

[0006] Die Beschreibung stellt nur Ausführungsbeispiele der Erfindung dar.

[0007] Vorzugsweise ist ein Werkstoff mit der folgenden Zusammensetzung vorteilhaft:

Nickelbasierte Legierung,
zumindest aufweisend (in Gew.-%):

Chrom (Cr)	7,0% - 9,0%,	insbesondere 8,0%,
Kobalt (Co)	9,0% - 11%,	insbesondere 10%,
Molybdän (Mo)	0,4% - 0,8%,	insbesondere 0,6%,
Tantal (Ta)	7,0% - 9,0%,	insbesondere 8,0%,
Wolfram (W)	7,0% - 9,0%,	insbesondere 8,0%,
Rhenium (Re)	1,0% - 1,30%,	insbesondere 1,25%,
Aluminium (Al)	5,0% - 6,4%,	insbesondere 5,7%,
Hafnium (Hf)	0,08% - 0,12%,	insbesondere 0,1%,
Silizium (Si)	0,018% - 0,32%,	insbesondere 0,25%,
Bor (B)	0,003% - 0,015%,	insbesondere 0,008%,
Kohlenstoff (C)	0,01% - 0,05%,	insbesondere 0,0210%,
Yttrium (Y)	0,017% - 0,023%,	insbesondere 0,02%.

[0008] Dieser Werkstoff unterscheidet sich von bisherigen Ni-SX Zusammensetzungen durch einen deutlich höheren Anteil an Chrom (Cr), einen reduzierten Anteil an Rhenium (Re), den Zusatz von Silizium (Si) und Yttrium (Y) sowie dadurch, dass er kein Titan (Ti) enthält, bis auf Verunreinigungen von max. 0,1 Gew.-%.

[0009] Der neue Werkstoff hat die folgenden Vorteile:

Durch den Zusatz von Silizium (Si) erhöht sich die TMF-Festigkeit um den Faktor 2. Dieser Effekt beruht auf folgender Wirkung durch Silizium:

- Silizium (Si) verbessert die Oxidationsbeständigkeit,
- durch Zugabe von Silizium (Si) wird eine erhöhte Dehngrenze bei tiefen Temperaturen erzielt, die im TMF-Versuch zu reduzierten Druckspannungen im Hochtemperaturbereich unter Outof-Phase Bedingungen und damit zu einem geringeren Rekristallisationsrisiko führt.

[0010] Die LCF Lebensdauer wird durch die erhöhte Dehngrenze bei niedrigen Temperaturen und hohe Dehnschwingbreiten erhöht. Durch die Reduktion des Anteils an Rhenium (Re) sinkt das Risiko für TCP-Phasenbildung, die sich sehr negativ auf das TMF-Verhalten auswirken, sofern sie sich während des Betriebes ausbilden.

[0011] In Kombination mit der Entfernung von Titan (Ti) ermöglicht die Reduktion an Rhenium (Re) weiterhin eine Anhebung des Chrom-Anteils ohne unerwünschte TCP-Phasen zu stabilisieren. Dadurch sollte der neue Werkstoff über Oxidationseigenschaften verfügen, die mindestens auf dem Niveau des Alloy 247 liegen.

[0012] Die Zugabe von Yttrium (Y) bewirkt dabei, dass der Werkstoff über eine besonders gute zyklische Oxidationseigenschaften verfügt (Verbesserung der Al₂O₃-Deckschichthaftung) .

[0013] In der titanfreien Legierung wird das Silizium (Si) vorwiegend in der γ' -Phase eingebaut, während es in titanhaltigen Werkstoffen in der γ -Phase eingebaut wird. Die Anreicherung von Silizium (Si) in γ -Phase ist eher unerwünscht, da dies die Ausscheidung von Sprödphasen in den Kanälen begünstigen würde (z.B. G-Phase). Weiterhin wird durch den Silizium-Einbau in die γ' -Phase deren Scherfestigkeit erhöht.

[0014] Durch den reduzierten Anteil an Rhenium (Re) wird die Legierung deutlich günstiger. Der γ' -Anteil ändert sich nur unwesentlich.

Die Kriechbeständigkeit bleibt demnach nahezu unbeeinflusst.

[0015] Die oben vorgestellte Legierung ist vollständig neu. Sofern die TMF-Lebensdauer tatsächlich um den Faktor 2 erhöht werden kann, ergeben sich folgende Vorteile:

- Lebensdauerverlängerung der Turbinenschaufeln,
- dadurch reduzierte LCCs,
- technische Vorreiterschaft durch eigene SX-Legierung.

Patentansprüche

1. Nickelbasierte Legierung,
zumindest aufweisend (in Gew.-%):

Chrom (Cr)	7,0% - 9,0%,	insbesondere 8,0%,
Kobalt (Co)	9,0% - 11%,	insbesondere 10%,
Molybdän (Mo)	0,4% - 0,8%,	insbesondere 0,6%,
Tantal (Ta)	7,0% - 9,0%,	insbesondere 8,0%,
Wolfram (W)	7,0% - 9,0%,	insbesondere 8,0%,
Rhenium (Re)	1,0% - 1,30%,	insbesondere 1,25%,
Aluminium (Al)	5,0% - 6,4%,	insbesondere 5,7%,
Hafnium (Hf)	0,08% - 0,12%,	insbesondere 0,1%,
Silizium (Si)	0,018% - 0,32%,	insbesondere 0,25%,
Bor (B)	0,003% - 0,015%,	insbesondere 0,008%,
Kohlenstoff (C)	0,01% - 0,05%,	insbesondere 0,0210%,
Yttrium (Y)	0,017% - 0,023%,	insbesondere 0,02%,

insbesondere bestehend aus diesen Elementen.

2. Rohmaterial,
insbesondere Pulver,
zumindest aufweisend eine Legierung gemäß Anspruch 1.
3. Bauteil,
zumindest aufweisend eine Legierung gemäß Anspruch 1 oder hergestellt aus einem Rohmaterial gemäß Anspruch 2.
4. Bauteil nach Anspruch,
das ein Turbinenbauteil darstellt,
insbesondere eine Turbinenschaufel.
5. Legierung, Rohmaterial oder Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
die/das kein Titan (Ti) aufweist.
6. Legierung, Rohmaterial oder Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

die/das kein Zirkon (Zr) aufweist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 18 5120

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	GB 2 235 697 A (GEN ELECTRIC [US]) 13. März 1991 (1991-03-13) * Ansprüche 1-4 *	1-6	INV. C22C19/05
A	WO 2006/067189 A1 (SIEMENS AG [DE]; ARRELL DOUGLAS JAMES [US]; HASSELQVIST MAGNUS [SE]) 29. Juni 2006 (2006-06-29) * Anspruch 1 *	1-6	
A	EP 2 631 324 A1 (NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE [JP]) 28. August 2013 (2013-08-28) * Zusammenfassung *	1-6	
A	US 6 375 766 B1 (CZECH NORBERT [DE]) 23. April 2002 (2002-04-23) * Anspruch 5 *	1-6	
A	WO 2010/043375 A1 (SCHMIDT & CLEMENS GMBH & CO KG [DE]; JAKOBI DIETLINDE [DE]; KARDUCK PE) 22. April 2010 (2010-04-22) * Zusammenfassung *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 10. Januar 2017	Prüfer Rolle, Susett
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	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 16 18 5120

5

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.

10-01-2017

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2235697	A	13-03-1991	AU	621149 B2	05-03-1992
			AU	4163989 A	28-03-1991
			CA	1327132 C	22-02-1994
			FR	2654114 A1	10-05-1991
			GB	2235697 A	13-03-1991

WO 2006067189	A1	29-06-2006	BR	PI0519432 A2	20-01-2009
			CA	2592027 A1	29-06-2006
			CN	101087894 A	12-12-2007
			EP	1825012 A1	29-08-2007
			JP	2008525634 A	17-07-2008
			KR	20070091350 A	10-09-2007
			SE	0403162 A	24-06-2006
			US	2007199629 A1	30-08-2007
			US	2007202002 A1	30-08-2007
			US	2007202003 A1	30-08-2007
			US	2008101981 A1	01-05-2008
			WO	2006067189 A1	29-06-2006

EP 2631324	A1	28-08-2013	EP	2631324 A1	28-08-2013
			JP	5645093 B2	24-12-2014
			US	2013202913 A1	08-08-2013
			WO	2012053517 A1	26-04-2012

US 6375766	B1	23-04-2002	DE	69705959 D1	06-09-2001
			DE	69705959 T2	05-09-2002
			EP	0834587 A1	08-04-1998
			EP	0931169 A1	28-07-1999
			JP	2001501256 A	30-01-2001
			RU	2196185 C2	10-01-2003
			US	6375766 B1	23-04-2002
			WO	9814625 A1	09-04-1998

WO 2010043375	A1	22-04-2010	CA	2740160 A1	22-04-2010
			CN	102187003 A	14-09-2011
			DE	102008051014 A1	22-04-2010
			EA	201170560 A1	30-12-2011
			EP	2350329 A1	03-08-2011
			JP	2012505314 A	01-03-2012
			JP	2014185397 A	02-10-2014
			KR	20110079881 A	11-07-2011
			UA	109631 C2	25-09-2015
			US	2011272070 A1	10-11-2011
			US	2016108501 A1	21-04-2016
			WO	2010043375 A1	22-04-2010
			ZA	201102259 B	30-11-2011

EPO FORM P0461

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

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

EP 16 18 5120

5

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.

10-01-2017

10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung

15

20

25

30

35

40

45

50

EPO FORM P0461

55

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