

(19)



(11)

EP 1 589 122 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.08.2008 Patentblatt 2008/32

(51) Int Cl.:
C22C 19/05 (2006.01) C23C 30/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05105696.8**

(22) Anmeldetag: **12.05.2000**

(54) **NiAl-Beta-Phase enthaltende Beschichtung**

Coating containing NiAl beta Phases

Revêtement comprenant des phases NiAl-beta

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: **08.06.1999 DE 19926669**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.10.2005 Patentblatt 2005/43

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
00810410.1 / 1 061 150

(73) Patentinhaber: **Alstom Technology Ltd**
5400 Baden (CH)

(72) Erfinder:
• **Nazmy, Mohamed, Dr.**
5442 Fislisbach (CH)
• **Schmutzler, Hans Joachim, Dr.**
67480 Edenkoben (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 207 874 WO-A-99/02745
US-A- 4 045 255 US-A- 4 451 431
US-A- 5 516 380

EP 1 589 122 B1

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).

Beschreibung**Technisches Gebiet**

5 **[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Werkstofftechnik. Sie betrifft eine Beschichtung, welche grosse Volumenanteile, im Bereich von 20 bis 90 Vol%, an NiAl- β -Phase in einer γ -Matrix enthält.

Stand der Technik

10 **[0002]** Es sind eine Vielzahl von Legierungen bekannt, welche zur Beschichtung von z. B. Gasturbinenkomponenten eingesetzt werden. Die Gasturbinenkomponenten, beispielsweise Turbinenschaufeln, sind hohen Temperaturen ausgesetzt und sollen mittels der Beschichtungen vor Oxidation und Korrosion geschützt werden.

15 **[0003]** Um den Vorteil einer hohen Temperatur zur Steigerung des Wirkungsgrades der Turbine und der hervorragenden mechanischen Eigenschaften des Grundmaterials (beispielsweise Einkristalle oder gerichtet erstarrte Gefüge) voll auszuschöpfen, ist es notwendig, dass das Beschichtungsmaterial das Grundmaterial nicht nur vor Oxidation und Korrosion schützt, sondern auch die mechanischen Eigenschaften des Grundmaterials nicht beeinträchtigt werden. Insbesondere soll eine niedrige Duktil-Spröd-Übergangstemperatur (Duktile Brittle Transition Temperature - DBTT) und damit eine gewisse Duktilität bei niedrigen Temperaturen für das Beschichtungsmaterial erreicht werden.

[0004] Dies ist bei den bisher bekannten Beschichtungen leider nicht der Fall.

20 **[0005]** In US 5,943,138 wird beispielsweise eine Beschichtung beschrieben, welche eine typische Ni-Basis-Superlegierung (Einkristall-Legierung) ist mit Zusatz von Yttrium und Silizium. Diese Elemente verbessern zwar die Kriechfestigkeit und führen ausserdem zu einer niedrigen Duktil-Spröd-Übergangstemperatur, aber die ausserdem enthaltenen Elemente W, Mo und die geringen Anteile an Cr und Co bewirken einen schädlichen Effekt auf den Oxidationswiderstand.

25 **[0006]** Die in den letzten Jahren entwickelten hochfesten NiAl-Legierungen können zwar in gewisser Weise mit den Ni-Basis-Superlegierungen konkurrieren, jedoch ist ein Nachteil ihre im Vergleich zu den duktilen hochzähen Ni-Basis-Superlegierungen niedrige Zähigkeit und ihre hohe DBT-Temperatur (R. Dariola: NiAl for Turbine Airfoil Application, Structural Intermetallics, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, S. 495-504), was sich in einer niedrigen Duktilität dieser Legierungen bei niedrigen Temperaturen widerspiegelt. Die β -Phase der NiAl-Legierungen weist eine geordnete kubische B2-Kristallstruktur (CsCl Prototyp) auf und besteht aus zwei einfachen sich durchdringenden kubischen Zellen, bei denen die Al-Atome die Würfecken des einen Subgitters und die Ni-Atome die Würfecken des anderen Subgitters besetzen. Die β -Phase ist grob und daher spröd.

30 **[0007]** Aus US 5,116,438 sind β -Phasen Ni-Aluminide bekannt, die mit Gallium mikrolegiert sind. Diese weisen bei etwa 0,25 Atom% Ga eine signifikante Verbesserung der Duktilität bei Raumtemperatur auf. Ein höherer Ga-Anteil wirkt sich negativ aus.

35 **[0008]** Die Zugabe von geringen Anteilen an Bor, sowie Hf, Zr, Fe und Kombinationen dieser Elemente zu Ni₃Al-Legierungen zum Zwecke der Duktilitätsverbesserung ist beispielsweise aus US 4,478,791 und US 4,612,165 bekannt.

40 **[0009]** Aus US 4,045,255 ist eine eutektische gerichtet erstarrte Ni-Basis-Superlegierung bekannt, welche eine γ -Phase und einen erheblichen Anteil an β -Phase aufweist und als Grundmaterial für lastaufnehmende Bauteile eingesetzt wird, weil diese Legierung eine erhöhte Temperaturfestigkeit aufweist. Für Beschichtungen ist sie aber nicht geeignet. In der Druckschrift EP 0 207 874 werden verschiedene Beschichtungsmaterialien mit geringem Anteil (<10%) an der NiAl- β -Phase offenbart. Die US 4,451,431 beschreibt eine korrosionsbeständige und duktile Beschichtung für Turbinenbauteile aus einer Superlegierung, wobei die Beschichtung aus einer Ni-Basis-Legierung besteht mit z. B. folgender Zusammensetzung: 18 % Cr, 12 % Co, 12 % Al, 0.6 % Y, 1.2 % Mo oder 2.8 % Mo, Rest Nickel.

Darstellung der Erfindung

[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Duktilität von NiAl-Beschichtungen, welche einen hohen Anteil an β -Phase in einer γ -Matrix aufweisen, zu verbessern. Die β -Phase kann dabei eine unterschiedliche Zusammensetzung haben, beispielsweise NiAlCr, NiAlMo.

50 **[0011]** Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass die Beschichtung aus einer Ni-Basislegierung mit einem Al-Gehalt, welche eine NiAl- β -Phase mit einem Anteil an NiAl- β im Bereich von 20 bis 90 Vol.% in einer γ -Matrix enthält, folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%) der Beschichtung aufweist: 13 Cr, 30 Co, 11.5 Al, 0.5 Ta, 1.2 Si, 0.3 Y, 0.1-8 Fe, sowie wahlweise 0.0005-0.9 B und/oder 0.0005-1 Zr, und/oder 0.1-8 Mo und/oder 0.1-8 Ga, wobei der Gesamtanteil Fe, Mo und Ga maximal 10 % beträgt, Rest Ni und unvermeidbare Verunreinigungen.

55 **[0012]** Die Erfindung wird in den Ansprüchen angegeben.

[0013] Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, dass die Duktilität der Beschichtung wesentlich verbessert wird. Durch das Mikrolegieren mit Fe und wahlweise mit Ga und Mo wird erreicht, dass die β -Phase verfeinert und damit die Duktilität erhöht wird, ohne dass der Oxidationswiderstand verringert wird. Werden die angegebenen Bereiche über-

schritten, so hat das ungünstige Auswirkungen auf die Duktilität und den Widerstand gegen Oxidation und Korrosion.

[0014] Es ist besonders zweckmässig, wenn die Beschichtung max. 4 Gew.-% Fe, Ga, Mo enthält.

[0015] Ferner ist es vorteilhaft, wenn zusätzlich geringe Mengen an B (0.001-0.5 Gew.-%), Zr (0.001-0.5 Gew.-%) und/oder C (0.5 Gew.-%) zugegeben werden. B, Zr und C festigen die Korngrenzen und die β/γ -Phasengrenzen.

5

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0016] In der Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel der Erfindung dargestellt.

[0017] Es zeigen:

10

Fig. 1 ein Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für die Legierung VL 2 (Stand der Technik) und

Fig. 2 ein Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für die Legierung L 21 in einer Ausführungsvariante der Erfindung.

Weg zur Ausführung der Erfindung

15

[0018] Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispieles und der Fig. 1 bis 2 näher erläutert.

[0019] Der Duktilisierungseffekt der erfindungsgemässen Mikrolegierung von Schichtmaterialien, welche grosse Anteile an NiAl- β -Phase in einer γ -Matrix enthalten, wurde an Proben nachgewiesen, die durch Schmelzen des Materials und anschliessendes Schmieden zu einem Streifen der Grösse 7 x 2 x 35 mm³ hergestellt wurden und die etwa 40-70 Vol.% NiAl- β enthalten.

20

[0020] An diesen Proben wurden Drei-Punkt-Biegeversuche bei 200 °C durchgeführt. Es wurde der Betrag der plastische Deformation ermittelt, welcher ein Mass für die Duktilität der Beschichtungen darstellt.

[0021] Als Vergleichsmaterial diente folgende Legierung (Angabe in Gew.-%):

25

Tabelle 1: Vergleichslegierungen

	Ni	Cr	Co	Al	Y	Si	Ta
VL 2	Rest	13	30	11.5	0.3	1.2	0.5

30

[0022] Erfindungsgemäss wurde die Vergleichslegierung VL 2 mikrolegiert mit Zr und Fe. Im einzelnen wurde folgende Legierung (Angaben in Gew.-%) hergestellt, an der ebenfalls im Drei-Punkt-Biegeversuch bei 200 °C die plastische Deformation ermittelt wurde:

35

Tabelle 2: Erfindungsgemässe Legierung (modifizierte Vergleichslegierung)

	Gemäss Tab. 1	Zr	Fe
L 21	VL 2	0.2	3

40

[0023] Gemäss Fig. 1 kam es bei der Drei-Punkt-Biege-Probe der aus dem Stand der Technik bekannten Vergleichslegierung VL2 bei einer Krafteinwirkung von etwa 0.9 kN und einer Durchbiegung von etwa 1.65 mm zum Bruch.

[0024] Wird dagegen die erfindungsgemässe Legierung L 21 (= VL 2 + 0.2 Gew.-% Zr + 3 Gew.-% Fe) im Drei-Punkt-Biegeversuch untersucht (Fig. 2), so kann die plastische Durchbiegung wesentlich erhöht werden. Der Bruch trat erst bei einer Kraft von ca. 1.4 kN ein, wobei die Durchbiegung der Probe ca. 2,5 mm betrug.

45

[0025] Durch Mikrolegieren mit Fe und Zr kann somit die Duktilität der NiAl- β -Phase enthaltenen Beschichtungen erhöht werden. Die Mikrolegierungselemente verfeinern die grobe β -Phase. B, Zr und C festigen die Korngrenzen und die β/γ -Phasengrenzen.

[0026] Die plastische Deformation und damit die Duktilität der Beschichtungslegierung konnte somit entscheidend durch die Zugabe dieser zusätzlichen Elemente erhöht werden. Durch die Duktilisierung der NiAl-Phase wird die Rissausbreitung verlangsamt, d. h. die Risszähigkeit wird erhöht, was sich positiv auf das Beanspruchungsverhalten der Beschichtungen auswirkt.

50

[0027] Selbstverständlich ist die Erfindung gemäss den Ansprüchen nicht auf das beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt. Die genannten Elemente verfeinern die β -Phase und erhöhen damit die Duktilität, ohne den Oxidationswiderstand zu verringern. Werden die angegebenen Bereiche überschritten, so hat das ungünstige Auswirkungen auf die Duktilität und den Widerstand gegen Oxidation und Korrosion.

55

[0028] Ausser der im Ausführungsbeispiel beschriebenen Zugabe von Zr kann als ein β/γ -Phasengrenzenfestiger auch C und/oder B zulegiert werden. Es ist die Zugabe von 0.0005 bis 0.9, vorzugsweise 0.001 bis 0.5 Gew.-% B, 0.0005

EP 1 589 122 B1

bis 1.0, vorzugsweise 0.001 bis 0.5 Gew.-% Zr und 0.0005 bis 0.8 Gew.-% C vorgesehen.

[0029] Die Phasengrenzenverfestiger B, C und Zr können einzeln oder in Kombination zugegeben werden.

5 Patentansprüche

1. Beschichtung aus einer Ni-Basislegierung mit einem Al-Gehalt, welche eine NiAl- β -Phase mit einem Anteil an NiAl- β im Bereich von 20 bis 90 Vol.% in einer γ -Matrix enthält, **gekennzeichnet durch** folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%) der Beschichtung: 13 Cr, 30 Co, 11.5 Al, 0.5 Ta, 1.2 Si, 0.3 Y, 0.1-8 Fe, sowie wahlweise 0.0005-0.9 B und/oder 0.0005-1 Zr, und/oder 0.1-8 Mo und/oder 0.1-8 Ga, wobei der Gesamtanteil Fe, Mo und Ga maximal 10 % beträgt, Rest Ni und unvermeidbare Verunreinigungen.
2. Beschichtung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** (Angaben in Gew.-%) max. 4 Fe und/oder max. 4 Mo und/oder max. 4 Ga.
3. Beschichtung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** 0.001-0.5 Gew.-% Zr.
4. Beschichtung nach Anspruch 3, **gekennzeichnet durch** 0.2 Gew.-% Zr.
5. Beschichtung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** 0.001-0.5 Gew.-% B.
6. Beschichtung nach Anspruch 5, **gekennzeichnet durch** 0.2 Gew.-% B.
7. Beschichtung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** 0.5 Gew.-% C.
8. Beschichtung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** (Angaben in Gew.%) 13 Cr, 30 Co, 11,5 Al, 0,3 Y, 1,2 Si, 0,5 Ta, 0,2 Zr, 3 Fe, Rest Ni.

30 Claims

1. Coating comprising an Ni-base alloy with an Al content, which contains an NiAl- β phase with an NiAl- β content in the range from 20 to 90% by volume in a γ matrix, **characterized by** the following chemical composition (data in % by weight) of the coating: 13 Cr, 30 Co, 11.5 Al, 0.5 Ta, 1.2 Si, 0.3 Y, 0.1-8 Fe, and optionally 0.0005-0.9 B and/or 0.0005-1 Zr, and/or 0.1-8 Mo and/or 0.1-8 Ga, with the total content of Fe, Mo and Ga amounting to at most 10%, remainder Ni and inevitable impurities.
2. Coating according to Claim 1, **characterized by** (data in % by weight) max. 4 Fe and/or max. 4 Mo and/or max. 4 Ga.
3. Coating according to Claim 1, **characterized by** 0.001-0.5% by weight Zr.
4. Coating according to Claim 3, **characterized by** 0.2% by weight Zr.
5. Coating according to Claim 1, **characterized by** 0.001-0.5% by weight B.
6. Coating according to Claim 5, **characterized by** 0.2% by weight B.
7. Coating according to Claim 1, **characterized by** 0.5% by weight C.
8. Coating according to Claim 1, **characterized by** (data in % by weight) 13 Cr, 30 Co, 11.5 Al, 0.3 Y, 1.2 Si, 0.5 Ta, 0.2 Zr, 3 Fe, remainder Ni.

55 Revendications

1. Revêtement à base d'un alliage de base au Ni présentant une teneur en Al, qui comprend une phase de NiAl- β avec une proportion de NiAl- β dans la plage de 20 à 90 % en volume dans une matrice γ , **caractérisé par** la composition chimique suivante (données en % en poids) du revêtement : 13 Cr, 30 Co, 11,5 Al, 0,5 Ta, 1,2 Si, 0,3

EP 1 589 122 B1

Y, 0,1-8 Fe, ainsi qu'éventuellement 0,0005-0,9 B et/ou 0,0005-1 Zr, et/ou 0,1-8 Mo et/ou 0,1-8 Ga, la proportion totale de Fe, de Mo et de Ga étant d'au plus 10 %, le reste étant constitué de Ni et d'impuretés inévitables.

- 5
2. Revêtement selon la revendication 1, **caractérisé par** (données en % en poids) au plus 4 Fe et/ou au plus 4 Mo et/ou au plus 4 Ga.
 3. Revêtement selon la revendication 1, **caractérisé par** de 0,001 à 0,5 % en poids de Zr.
 - 10 4. Revêtement selon la revendication 3, **caractérisé par** 0,2 % en poids de Zr.
 5. Revêtement selon la revendication 1, **caractérisé par** de 0,001 à 0,5 % en poids de B.
 6. Revêtement selon la revendication 5, **caractérisé par** 0,2 % en poids de B.
 - 15 7. Revêtement selon la revendication 1, **caractérisé par** 0,5 % en poids de C.
 8. Revêtement selon la revendication 1, **caractérisé par** (données en % en poids) 13 Cr, 30 Co, 11,5 Al, 0,3 Y, 1,2 Si, 0,5 Ta, 0,2 Zr, 3 Fe, le reste étant constitué de Ni.

20

25

30

35

40

45

50

55

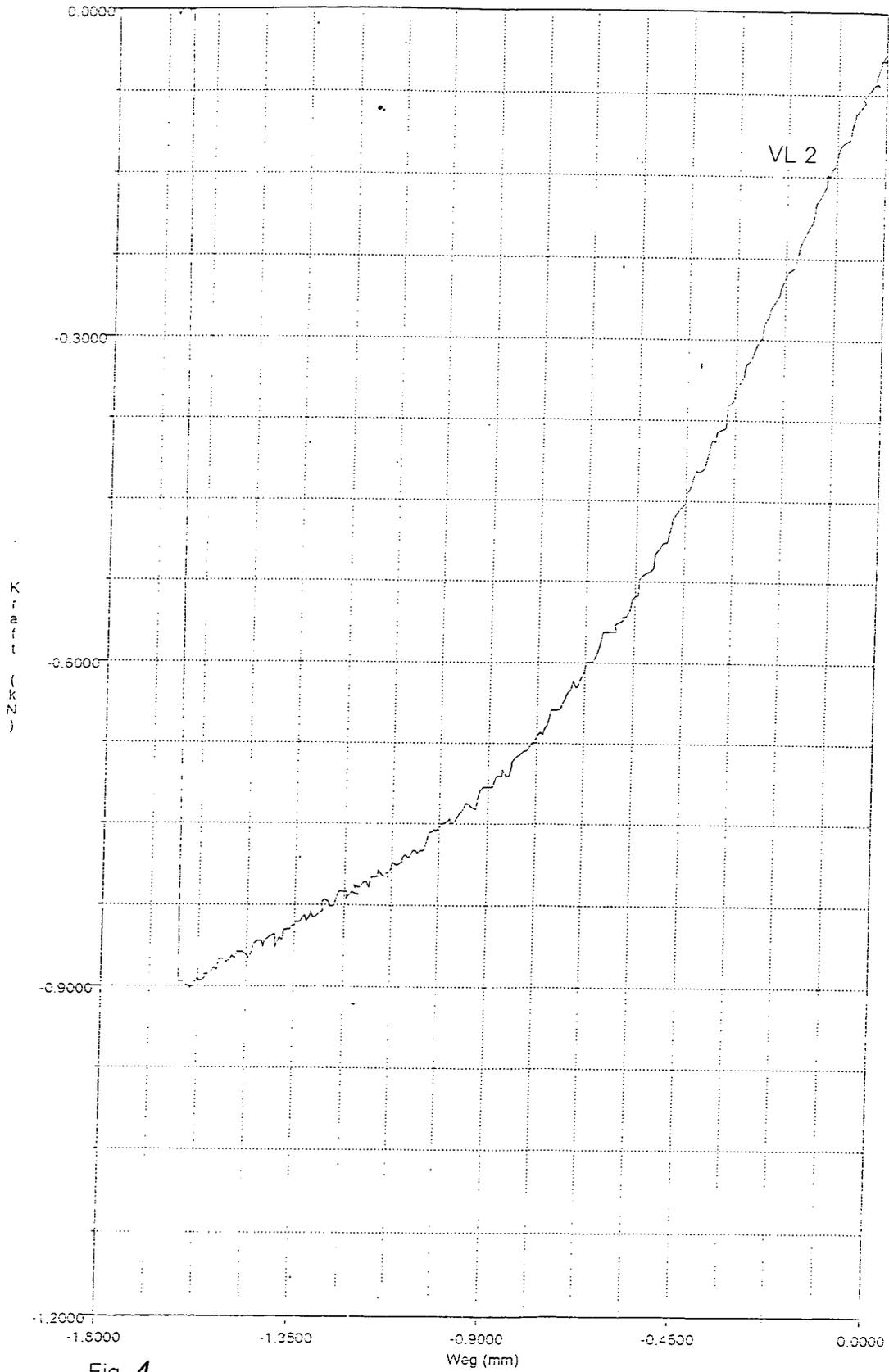


Fig. 1

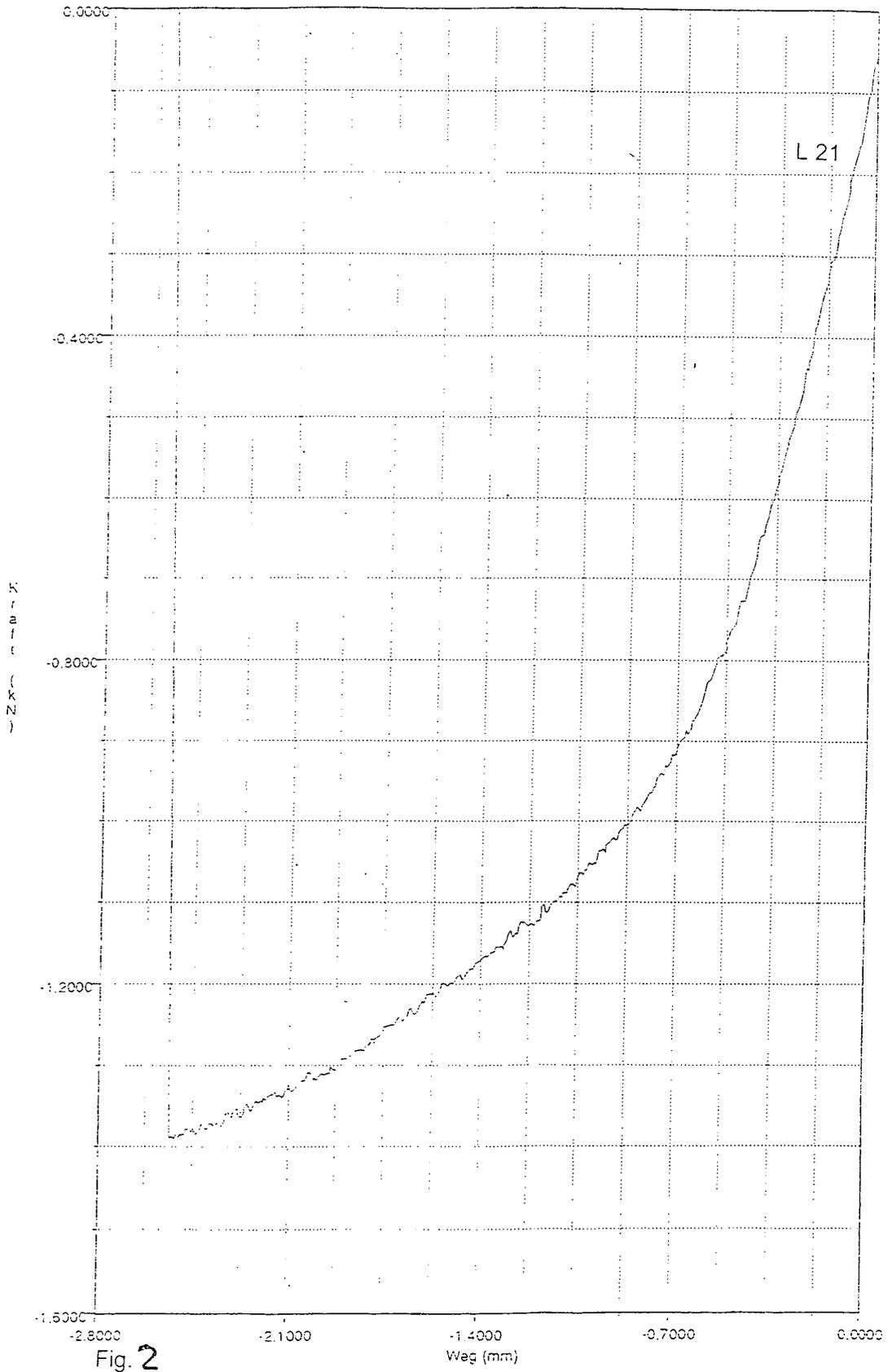


Fig. 2

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 5943138 A [0005]
- US 5116438 A [0007]
- US 4478791 A [0008]
- US 4612165 A [0008]
- US 4045255 A [0009]
- EP 0207874 A [0009]
- US 4451431 A [0009]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **R. DARIOLA.** NiAl for Turbine Airfoil Application, Structural Intermetallics, The Minerals. Metals & Materials Society, 1993, 495-504 [0006]