



12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **90113560.8**

51 Int. Cl.⁵: **C22C 19/03**

22 Anmeldetag: **16.07.90**

30 Priorität: **26.07.89 CH 2789/89**

CH-5401 Baden(CH)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.01.91 Patentblatt 91/05

72 Erfinder: **Nazmy, Mohamed, Dr.**

Zelglistrasse 30

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI NL SE

CH-5442 Fislisbach(CH)

Erfinder: **Staubli, Markus**

Haushalde 9

71 Anmelder: **ASEA BROWN BOVERI AG**
Haselstrasse

CH-5605 Dottikon(CH)

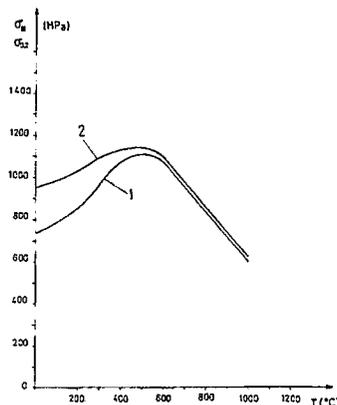
54 **Oxydations- und korrosionsbeständige Hochtemperaturlegierung hoher Zähigkeit bei Raumtemperatur für gerichtete Erstarrung auf der Basis einer intermetallischen Verbindung des Typs Nickelaluminid.**

57 Oxydations- und korrosionsbeständige Hochtemperaturlegierung hoher Zähigkeit bei Raumtemperatur für gerichtete Erstarrung auf der Basis einer intermetallischen Verbindung des Typs Nickelaluminid mit der nachfolgenden Zusammensetzung:

Al =	10 - 20 At.-%
Si =	0,5 - 8 At.-%
Nb =	2 - 10 At.-%
B =	0,1 - 2 At.-%
Ni =	Rest,

wobei die Summe von Al, Si, Nb und B höchstens den Wert von 25 At.-% ausmacht. Die Legierung weist mindestens 90 Vol.-% der intermetallischen Phasen Ni₃Al, Ni₃Si und Ni₃Nb auf.

EP 0 410 252 A1



**OXYDATIONS- UND KORROSIONSBESTÄNDIGE HOCHTEMPERATURLEGIERUNG HOHER ZÄHIGKEIT BEI
RAUMTEMPERATUR FÜR GERICHTETE ERSTARRUNG AUF DER BASIS EINER INTERMETALLISCHEN
VERBINDUNG DES TYPUS NICKELALUMINID**

TECHNNISCHES GEBIET

Hochtemperaturlegierungen mit hohem Oxydations- und Korrosionswiderstand auf der Basis von intermetallischen Verbindungen, welche sich für gerichtete Erstarrung eignen und die konventionellen Nickelbasis-Superlegierungen ergänzen.

Die Erfindung bezieht sich auf die Weiterentwicklung und Verbesserung der auf der intermetallischen Verbindung Ni_3Al basierenden Legierungen mit weiteren, die Warmfestigkeit und die Oxydationsbeständigkeit erhöhenden Zusätzen.

In engerem Sinne betrifft sie eine oxydations- und korrosionsbeständige Hochtemperaturlegierung hoher Zähigkeit bei Raumtemperatur für gerichtete Erstarrung auf der Basis einer intermetallischen Verbindung des Typs Nickelaluminid.

STAND DER TECHNIK

Die intermetallische Verbindung Ni_3Al hat einige interessante Eigenschaften, welche sie als Konstruktionswerkstoff im mittleren Temperaturbereich als attraktiv erscheinen lassen. Dazu gehört unter anderem ihre gegenüber Superlegierungen niedrige Dichte. Ihrer technischen Verwendbarkeit in der vorliegenden Form stehen allerdings ihre Sprödigkeit und ihr ungenügender Korrosionswiderstand entgegen. Erstere kann zwar durch Zusätze von Bor verbessert werden, wobei auch höhere Festigkeitswerte erreicht werden (verg. C.T.Liu et al, "Nickel Aluminides for structural use", Journal of Metals, May 1986, pp. 19-21). Nichtsdestoweniger hat dieses Verfahren, selbst unter Anwendung hoher Abkühlungsgeschwindigkeiten bei der Erzeugung von Bändern zu keinen praktisch brauchbaren Ergebnissen geführt.

Die Korrosions- und Oxydationsbeständigkeit derartiger, auf Ni_3Al beruhender Legierungen kann durch Zusätze von Silizium oder Chrom verbessert werden (vergl. M.W.Grünling und R. Bauer, "The role of Silicon in corrosion resistant high temperature coatings", Thin Films, Vol. 95, 1982, pp. 3-20). Im allgemeinen ist das Zulegieren von Silizium der gangbarere Weg als dasjenige von Chrom, da die gleichzeitig auftretende intermetallische Verbindung Ni_3Si in Ni_3Al vollständig mischbar ist. Es handelt sich also um isomorphe Zustände, wobei keine weiteren, unerwünschten Phasen gebildet werden (vergl. Shouichi Ochiai et al, "Alloying behaviour of Ni_3Al ; Ni_3Ga , Ni_3Si and Ni_3Ge ", Acta Met. Vol. 32, No. 2, pp. 289, 1984).

Die Warmfestigkeit des Ni_3Al sowie der obigen modifizierten Legierungen ist indessen noch ungenügend, wie aus Veröffentlichungen über intermetallische Verbindungen hervorgeht (Vergl. N.S.Stoloff, "Ordered alloys-physical metallurgy and structural applications", International metals review, Vol. 29, No. 3, 1984, pp. 123-135).

Es ist bekannt, dass unter anderem Silizium den Korrosions- und Oxydationswiderstand von Schutzoxide bildenden Oberflächenschichten in Überzügen von Hochtemperaturlegierungen erhöht. Darüber wurden ausgedehnte Untersuchungen gemacht (vgl. F.Fitzer and J. Schlichting, "Coatings containing chromium, aluminium, and silicon for high temperature alloys", High temperature corrosion, National association of corrosion engineers, Houston Texas, San Diego California, March 2-6, 1981, pp.604-614).

Die Eigenschaften dieser bekannten modifizierten Ni_3Al -Werkstoffe genügen den technischen Anforderungen im allgemeinen noch nicht, um daraus brauchbare Werkstücke herzustellen. Dies gilt insbesondere bezüglich Warmfestigkeit und Hochtemperatur-Korrosionsfestigkeit (Widerstand gegen Sulfidation) sowie Duktilität und Zähigkeit bei Raumtemperatur. Es besteht daher ein Bedürfnis nach Weiterentwicklung und Verbesserung derartiger Werkstoffe.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Legierung hoher Zähigkeit bei Raumtemperatur mit

EP 0 410 252 A1

hohem Oxydations- und Korrosionswiderstand, insbesondere gegen Sulfidation bei hohen Temperaturen und gleichzeitig hoher Warmfestigkeit im Temperaturbereich von 400 bis 800 °C anzugeben, die sich gut für gerichtete Erstarrung eignet und im wesentlichen aus einer intermetallischen Verbindung des Typs Nickelaluminid mit weiteren Zusätzen besteht. Die Legierung soll im Temperaturbereich von 400 bis 700 °C eine Warmfliessgrenze von mindestens 900 MPa und eine Warmzugfestigkeit von mindestens 950 MPa haben. Ferner soll sie eine hohe Duktilität und Zähigkeit vor allem bei Raumtemperatur aufweisen. Die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur sollen mindestens die nachfolgenden Werte erreichen:
Streckgrenze = 700 MPa
Zugfestigkeit = 900 MPa
Dehnung = 4 %

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die eingangs erwähnte Hochtemperaturlegierung die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

Al =	10 - 20 At.-%
Si =	0,5 - 8 At.-%
Nb =	2 - 10 At.-%
B =	0,1 - 2 At.-%
Ni =	Rest,

wobei die Summe von Al, Si, Nb und B höchstens den Wert von 25 At.-% ausmacht, und dass sie zu mindestens 90 Vol.% aus einer Mischung der intermetallischen Phasen Ni_3Al , Ni_3Si und Ni_3Nb besteht.

WEG ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch eine Figur näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt:

Die Figur eine graphische Darstellung der Fliessgrenze und der Zugfestigkeit für eine neue Legierung auf der Basis einer intermetallischen Verbindung des Typs Nickelaluminid.

Die Figur bezieht sich auf eine Darstellung der Fliessgrenze $\sigma_{0,2}$ und der Zugfestigkeit σ_B in MPa in Funktion der Temperatur T in °C. Die Kurve 1 stellt den Verlauf der Fliessgrenze für eine neue Legierung mit 17,5 At.-% Al; 2 At.-% Si; 4 At.-% Nb; 0,5 At.-% B; Rest Ni dar. Sie erreicht ein Maximum von über 1100 MPa bei einer Temperatur von ca. 500 °C. Bei 700 °C beträgt die Fliessgrenze noch 950 MPa, bei 800 °C noch über 800 MPa. Die Kurve 2 bezieht sich auf den Verlauf der Zugfestigkeit für die gleiche Legierung. Ihr Wert steigt ab Raumtemperatur von 950 MPa auf über 1130 MPa bei 500 °C an und fällt für 700 °C auf 970 MPa und für 800 °C auf 860 MPa ab.

Ausführungsbeispiel 1:

Im Vakuumofen wurde eine Legierung der nachfolgenden Zusammensetzung erschmolzen:

Al =	17,5 At.-%
Si =	2 At.-%
Nb =	4 At.-%
B =	0,5 At.-%
Ni =	Rest.

Die Schmelze wurde zu einem Gussrohling von ca. 140 mm Durchmesser und ca. 160 mm Höhe abgegossen. Der Rohling wurde unter Vakuum zu gerichteter Erstarrung in Form von Stäben mit ca. 15 mm Durchmesser und ca. 140 mm Länge gezwungen.

Die Stäbe wurden ohne weitere Wärmebehandlung direkt zu Zugproben verarbeitet. Die damit erreich-

EP 0 410 252 A1

ten Werte für die Streckgrenze und die Zugfestigkeit in Funktion der Prüftemperatur sind in Kurve 1 und 2 der Figur wiedergegeben. Bei Raumtemperatur wurde eine Dehnung von 7 % gemessen. Der Werkstoff zeigte für eine intermetallische Verbindung somit eine beträchtliche Verformbarkeit bis zum Bruch. Damit konnte vor allem die bei Raumtemperatur geforderte Bedingung nach vergleichsweise hoher Duktilität und
5 Zähigkeit erfüllt werden.

Ausführungsbeispiel 2:

10 Analog Beispiel 1 wurde die nachfolgende Legierung unter Vakuum erschmolzen:

15	Al =	20 At.-%
	Si =	1 At.-%
	Nb =	3 At.-%
	B =	0,2 At.-%
	Ni =	Rest.

20 Die Schmelze wurde genau gleich wie unter Beispiel 1 abgegossen, unter Vakuum wieder aufgeschmolzen und in Stabform zu gerichteter Erstarrung gezwungen. Die auf diese Weise hergestellten Stäbe hatten die gleichen Abmessungen wie diejenigen von Beispiel 1. Die Festigkeitswerte waren mit denjenigen der Figur vergleichbar. Die Maxima waren indessen nach etwas niedrigeren Temperaturen (knapp unter 500
25 °C) verschoben.

Ausführungsbeispiel 3:

30 Es wurde die nachfolgende Legierung unter Vakuum erschmolzen:

35	Al =	15 At.-%
	Si =	3 At.-%
	Nb =	6 At.-%
	B =	0,5 At.-%
	Ni =	Rest.

40 Die Herstellung der gerichtet erstarrten Stäbe und der Zugproben erfolgte analog Beispiel 1. Die Festigkeitswerte lagen im gleichen Grössenordnungsbereich wie bei diesem Beispiel. Die Maxima waren indessen nach höheren Temperaturen (ca. 600 °C) verschoben.

Ausführungsbeispiel 4:

45 Die im Vakuum erschmolzene Legierung hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

50	Al =	11 At.-%
	Si =	5 At.-%
	Nb =	8 At.-%
	B =	0,5 At.-%
	Ni =	Rest.

55

Es wurde genau gleich wie unter Beispiel 1 verfahren. Die Festigkeitswerte lagen noch geringfügig über denjenigen von Beispiel 1. Die Maxima befanden sich bei einer Temperatur von ca. 700 °C.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Grundsätzlich weist die oxydations-

EP 0 410 252 A1

und korrosionsbeständige Hochtemperaturlegierung hoher Zähigkeit bei Raumtemperatur für gerichtete Erstarrung auf der Basis einer intermetallischen Verbindung des Typs Nickelaluminid die nachfolgende Zusammensetzung auf:

5

Al =	10 - 20 At.-%
Si =	0,5 - 8 At.-%
Nb =	2 - 10 At.-%
B =	0,1 - 2 At.-%
Ni =	Rest,

10

wobei die Summe von Al, Si, Nb im B höchstens den Wert von 25 At.-% ausmacht. Sie enthält mindestens 90 Vol.-% einer Mischung der intermetallischen Phasen Ni_3Al , Ni_3Si , und Ni_3Nb . Das Si wirkt sich günstig auf die Hochtemperaturkorrosionsfestigkeit aus, während das Nb die Warmfestigkeit steigert und deren Maximum nach höheren Temperaturen verschiebt. Die Duktilität bei Raumtemperatur ist vergleichsweise hoch, was sich bei der Montage von Bauteilen beim Bau thermischer Maschinen und bei der Inbetriebsetzung günstig auswirkt.

15

20

Ansprüche

1. Oxydations- und korrosionsbeständige Hochtemperaturlegierung hoher Zähigkeit bei Raumtemperatur für gerichtete Erstarrung auf der Basis einer intermetallischen Verbindung des Typs Nickelaluminid, dadurch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

25

Al =	10 - 20 At.-%
Si =	0,5 - 8 At.-%
Nb =	2 - 10 At.-%
B =	0,1 - 2 At.-%
Ni =	Rest,

30

wobei die Summe von Al, Si, Nb und B höchstens den Wert von 25 At.-% ausmacht, und dass sie zu mindestens 90 Vol.-% aus einer Mischung der intermetallischen Phasen Ni_3Al , Ni_3Si und Ni_3Nb besteht.

35

2. Hochtemperaturlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

40

Al =	17,5 At.-%
Si =	2 At.-%
Nb =	4 At.-%
B =	0,5 At.-%
Ni =	Rest

45

3. Hochtemperaturlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

50

Al =	20 At.-%
Si =	1 At.-%
Nb =	3 At.-%
B =	0,2 At.-%
Ni =	Rest.

55

EP 0 410 252 A1

4. Hochtemperaturlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

5

Al =	15 At.-%
Si =	3 At.-%
Nb =	6 At.-%
B =	0,5 At.-%
Ni =	Rest.

10

5. Hochtemperaturlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

15

Al =	11 At.-%
Si =	5 At.-%
Nb =	8 At.-%
B =	0,5 At.-%
Ni =	Rest.

20

25

30

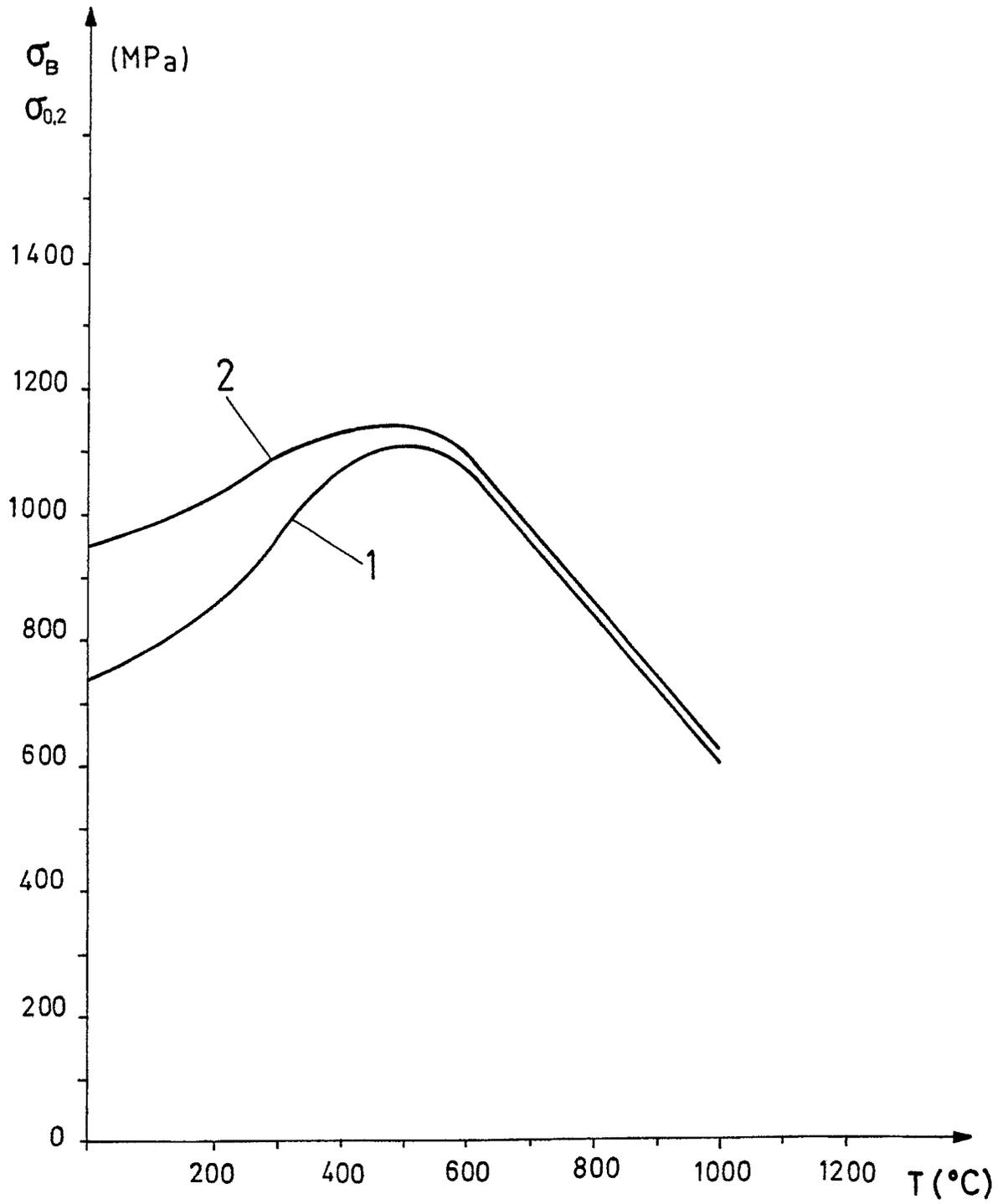
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 3560

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 217 304 (GENERAL ELECTRIC CO.) * Ansprüche 1,3 *	1	C 22 C 19/03
A	EP-A-0 217 305 (GENERAL ELECTRIC CO.) * Anspruch 1 *	1	
A	EP-A-0 110 268 (GENERAL ELECTRIC CO.) * Anspruch 1 *	1	
A	DE-A-1 812 144 (UNION CARBIDE CORP.) * Ansprüche 1,3 *	1	
A	US-A-4 325 756 (E.E. BROWN et al.) * Anspruch 1 *	1	
A	GB-A-2 037 322 (O. IZUMI et al.) * Zusammenfassung *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 22 C
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	05-10-1990	GREGG N. R.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)