



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 425 972 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90120262.2**

51 Int. Cl.⁵: **C22C 27/06, C22C 29/18,
C22C 30/00**

22 Anmeldetag: **22.10.90**

30 Priorität: **03.11.89 CH 3976/89**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.05.91 Patentblatt 91/19

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

71 Anmelder: **ASEA BROWN BOVERI AG**
Haselstrasse
CH-5401 Baden(CH)

72 Erfinder: **Nazmy, Mohamed, Dr.**
Zelglistrasse 30
CH-5442 Fislisbach(CH)
Erfinder: **Staubli, Markus**
Haushalde 9
CH-5605 Dottikon(CH)

54 **Oxydations- und korrosionsbeständige Hochtemperaturlegierung auf der Basis einer intermetallischen Verbindung.**

57 Oxydations- und korrosionsbeständige Hochtemperaturlegierung auf der Basis einer intermetallischen Verbindung des Typs Chromsilizid mit der nachfolgenden Zusammensetzung:

Si = 23 - 27 At.-%

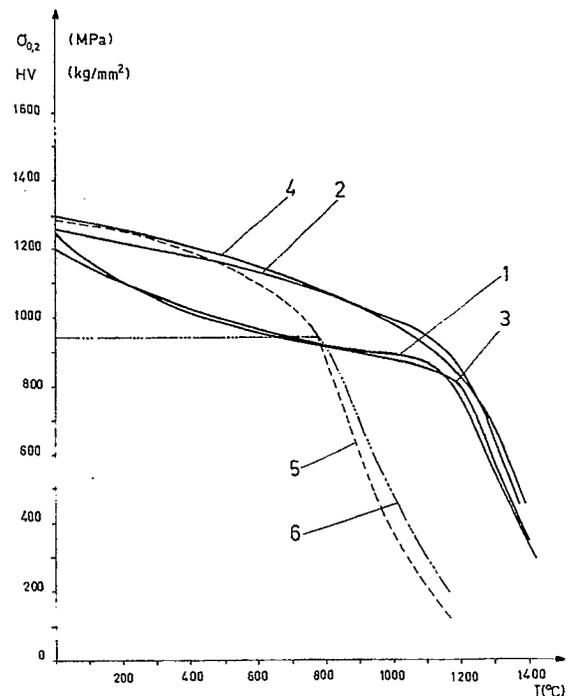
Mo = 5 - 20 At.-%

W = 1 - 3 At.-%

B = 0 - 1 At.-%

Cr Rest

Die Legierung weist mindestens 90 Vol.-% der Gesamtheit an intermetallischen Phasen Cr_3Si und Mo_3Si auf.



EP 0 425 972 A1

OXYDATIONS- UND KORROSIONSBESTÄNDIGE HOCHTEMPERATURLEGIERUNG AUF DER BASIS EINER INTERMETALLISCHEN VERBINDUNG

TECHNISCHES 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 einer intermetallischen Verbindung basierenden Legierungen mit weiteren, die Warmfestigkeit und die Oxydationsbeständigkeit erhöhenden Zusätzen.

Insbesondere betrifft sie eine oxydations- und korrosionsbeständige Hochtemperaturlegierung auf der Basis einer hochschmelzenden intermetallischen Verbindung.

STAND DER TECHNIK

Intermetallische Verbindungen haben einige interessante Eigenschaften, welche sie als Konstruktionswerkstoffe im mittleren und höheren Temperaturbereich als attraktiv erscheinen lassen. Dazu gehört unter anderem ihre gegenüber Superlegierungen niedrige Dichte, die nur ca. 2/3 des Wertes für Ni-Superlegierungen erreicht. Ihrer technischen Verwendbarkeit in der vorliegenden Form stehen allerdings ihre Sprödigkeit entgegen. Erstere kann durch Zusätze von Bor verbessert werden, wobei auch höhere Festigkeitswerte erreicht werden. Als mögliche und zum Teil bereits eingeführte intermetallische Verbindungen sind unter anderem Nickelaluminide, Nickelsilizide und Titanaluminide als Konstruktionsstoffe bekannt. Ferner wird ein Molybdänsilizid als Heizleiterwerkstoff verwendet.

Es ist bekannt, dass unter anderem Silizium den Korrosions- und Oxydationswiderstand von Schutzoxyde bildenden Oberflächenschichten in Überzügen von Hochtemperaturlegierungen erhöht. Darüber wurden ausgedehnte Untersuchungen gemacht.

Die Warmfestigkeit der bekannten Aluminide und Silizide lässt indessen noch zu wünschen übrig. Entsprechend dem vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt dieser Werkstoffe ist die Festigkeit, insbesondere die Kriechfestigkeit im oberen Temperaturbereich ungenügend, wie auch aus diesbezüglichen Veröffentlichungen hervorgeht.

Zum Stand der Technik werden die nachfol-

genden Dokumente zitiert:

- C.T.Liu et al, "Nickel aluminides for structural use", Journal of Metals, May 1986, pp. 19-21.

- N.S.Stoloff, "Ordered alloys-physical metallurgy and structural applications", International metals review, vol. 29, No. 3, 1984, pp. 123-135.

- G.Sauthoff, "Intermetallische Phasen", Werkstoffe zwischen metall und Keramik, Magazin neue Werkstoffe 1/89, S. 15-19

- SHOUICHI OCHIAI YOSHIHIRO OYA and TOMOO SUZUKI, "ALLOYING BEHAVIOUR OF Ni₃Al, Ni₃Si and Ni₃Ge", Acta metall. Vol. 32, No. 2, pp. 289-298, 1984

- TOMOO SUZUKI, YOSHIHIRO OYA, and SHOUICHI OCHIAI, "The Mechanical Behavior of Nonstoichiometric Compounds Ni₃Si, Ni₃Ge, and Fe₃Ga", Metallurgical Transactions A, Volume 15A, January 1984-173

- 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 der bekannten modifizierten intermetallischen Verbindungen genügen den technischen Anforderungen im allgemeinen noch nicht, um daraus brauchbare Werkstücke herzustellen. Dies gilt insbesondere bezüglich Warmfestigkeit und Hochtemperatur-Korrosionsfestigkeit (Widerstand gegen Sulfidation). Es besteht daher ein Bedürfnis nach Weiterentwicklung und Verbesserung derartiger Werkstoffe.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine vergleichsweise leichte Legierung mit hohem Oxydations- und Korrosionswiderstand, insbesondere gegen Sulfidation bei hohen Temperaturen und gleichzeitig hoher Warmfestigkeit im Temperaturbereich von 600 bis 1200 °C anzugeben, die sich gut für gerichtete Erstarrung eignet und im wesentlichen aus einer hochschmelzenden intermetallischen Verbindung besteht. Die Legierung soll im Temperaturbereich von 400 bis 1000 °C eine Warmflussgrenze von mindestens 800 MPa haben.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die eingangs erwähnte Hochtemperaturlegierung auf der Basis von Chromsilizid Cr₃Si aufgebaut ist und die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

Si = 23 - 27 At.-%

Mo = 5 - 20 At.-%

W = 1 - 3 At.-%

B = 0 - 1 At.-%

Cr = Rest

und dass sie zu mindestens 90 Vol.% aus einer Mischung der intermetallischen Phasen Cr₃Si und Mo₃Si 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 mechanischen Werkstoffeigenschaften in Funktion der Temperatur für neue Legierungen auf der Basis einer intermetallischen Verbindung des Typs Chromsilizid.

Die Figur bezieht sich auf eine Darstellung der mechanischen Eigenschaften in Funktion der Temperatur T in °C für verschiedene Legierungen.

Die Kurve 1 stellt die Fließgrenze $\sigma_{0,2}$ (0,2 % Dehngrenze) in MPa für eine Legierung mit 25 At.-% Si; 14 At.-% Mo; 1 At.-% W; Rest Cr dar. 2 ist die zugehörige Warmhärte HV_{0,3} in Vickers-Einheiten (kg/mm²). Die Kurve 3 bezieht sich auf die Fließgrenze $\sigma_{0,2}$ für eine Legierung mit 25 At.-% Si; 13 At.-% Mo; 2 At.-% W; 0,5 At.-% B; Rest Cr. 4 ist die zugehörige Warmhärte HV_{0,3}.

Zum Vergleich sind die mechanischen Eigenschaften von zwei bekannten Nickelbasis-Superlegierungen in Funktion der Temperatur T in °C wiedergegeben.

Die Kurve 5 bezieht sich auf die Fließgrenze $\sigma_{0,2}$ für die oxyddispersionsgehärtete Nickelbasis-Superlegierung mit dem Handelsnamen MA 6000 (INCO) mit der folgenden Zusammensetzung:

Cr = 15 Gew.-%

W = 4,0 Gew.-%

Mo = 2,0 Gew.-%

Al = 4,5 Gew.-%

Ti = 2,5 Gew.-%

Ta = 2,0 Gew.-%

C = 0,05 Gew.-%

B = 0,01 Gew.-%

Zr = 0,15 Gew.-%

Y₂O₃ = 1,1 Gew.-%

Ni = Rest

Die Kurve 6 bezieht sich auf die Fließgrenze $\sigma_{0,2}$ für die Nickelbaiss-Guss-Superlegierung mit der Bezeichnung TRW NASA VI A mit der nachfolgenden Zusammensetzung:

Cr = 7,1 Gew.-%

Co = 7,5 Gew.-%

Mo = 2 Gew.-%

W = 5,8 Gew.-%

Ta = 9 Gew.-%

Nb = 0,5 Gew.-%

Al = 5,4 Gew.-%

Ti = 1 Gew.-%

5 C = 0,13 Gew.-%

B = 0,02 Gew.-%

Ni = Rest

Die Kurven 1 und 3 liegen bis zu einer Temperatur von ca. 800 °C in der gleichen Größenordnung wie die Vergleichskurven 5 und 6. Während jedoch die Warmfestigkeit der konventionellen Nickelbasis-Superlegierungen oberhalb dieser Temperatur verhältnismässig steil abfällt, bleibt sie bei den neuen Legierungen auf der Basis von Cr₃Si bis 1200 °C annähernd konstant. Bei einer Temperatur von ca. 1100 °C beträgt die Warmstreckgrenze der neuen Legierungen rund das 3 1/2-fache derjenigen der Nickelbasislegierungen. Der Einsatzbereich dieser Legierungen dürfte bis ca. 1400 °C reichen.

Ausführungsbeispiel 1:

25 Im Induktionsofen wurde unter Argon als Schutzgas eine Legierung der nachfolgenden Zusammensetzung erschmolzen:

Si = 25 At.-%

Mo = 14 At.-%

30 W = 1 At.-%

Cr = Rest

Die Schmelze wurde zu einem Gussrohling von ca. 120 mm Durchmesser und ca. 120 mm Höhe abgegossen. Der Rohling wurde unter Schutzgas wieder aufgeschmolzen und ebenfalls unter Schutzgas zur Erstarrung in Form von Stäben mit ca. 12 mm Durchmesser und ca. 120 mm Länge gezwungen.

Die Stäbe wurden ohne anschliessende Wärmebehandlung direkt zu Zugproben für Kurzzeitversuche verarbeitet. Die damit erreichten mechanischen Eigenschaften in Funktion der Prüftemperatur sind in den Kurven 1 bis 4 wiedergegeben. Zum Vergleich dienen die Kurven 5 und 6.

45 Eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch eine geeignete Wärmebehandlung liegt im Bereich des Möglichen. Ausserdem besteht die Möglichkeit zur Verbesserung durch gerichtete Erstarrung, wofür sich die Legierung besonders eignet.

Ausführungsbeispiel 2:

55 Analog Beispiel 1 wurde die nachfolgende Legierung unter Argon erschmolzen:

Si = 25 At.-%

Mo = 13 At.-%

W = 2 At.-%

B = 0,5 At.-%

Cr = Rest

Die Schmelze wurde analog zum Ausführungsbeispiel 1 abgegossen, unter Argon wieder aufgeschmolzen und in Stabform zur Erstarrung gezwungen. Die Dimensionen der Stäbe entsprachen dem Ausführungsbeispiel 1. Die Stäbe wurden ohne anschließende Wärmebehandlung direkt zu Zugproben verarbeitet. Die damit erreichten Werte der mechanischen Eigenschaften in Funktion der Prüftemperatur entsprachen annähernd denjenigen von Beispiel 1. Diese Werte können durch eine Wärmebehandlung weiter verbessert werden.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Grundsätzlich weist die oxydations- und korrosionsbeständige Hochtemperaturlegierung auf der Basis einer intermetallischen Verbindung des Typs Chromsilizid Cr_3Si die nachfolgende Zusammensetzung auf:

Si = 23 - 27 At.-%

Mo = 5 - 20 At.-%

W = 1 - 3 At.-%

B = 0 - 1 At.-%

Cr = Rest

Sie enthält mindestens 90 Vol.-% einer Mischung der intermetallischen Phasen Cr_3Si und Mo_3Si . Das Si wirkt sich günstig auf die Hochtemperatur-Korrosionsfestigkeit insbesondere gegenüber Schwefel aus, während das Mo die Warmfestigkeit weiter steigert. Das letztere gilt auch vom Einfluss des W.

Ansprüche

1. Oxydations- und korrosionsbeständige Hochtemperaturlegierung auf der Basis einer hochschmelzenden intermetallischen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass die intermetallische Verbindung Chromsilizid Cr_3Si ist und dass die Legierung die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

Si = 23 - 27 At.-%

Mo = 5 - 20 At.-%

W = 1 - 3 At.-%

B = 0 - 1 At.-%

Cr = Rest

und dass sie zu mindestens 90 Vol.-% aus einer Mischung der intermetallischen Phasen Cr_3Si und Mo_3Si besteht.

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

Si = 25 At.-%

Mo = 14 At.-%

W = 1 At.-%

Cr = Rest

3. Hochtemperaturlegierung nach Anspruch 1, da-

durch gekennzeichnet, dass sie die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

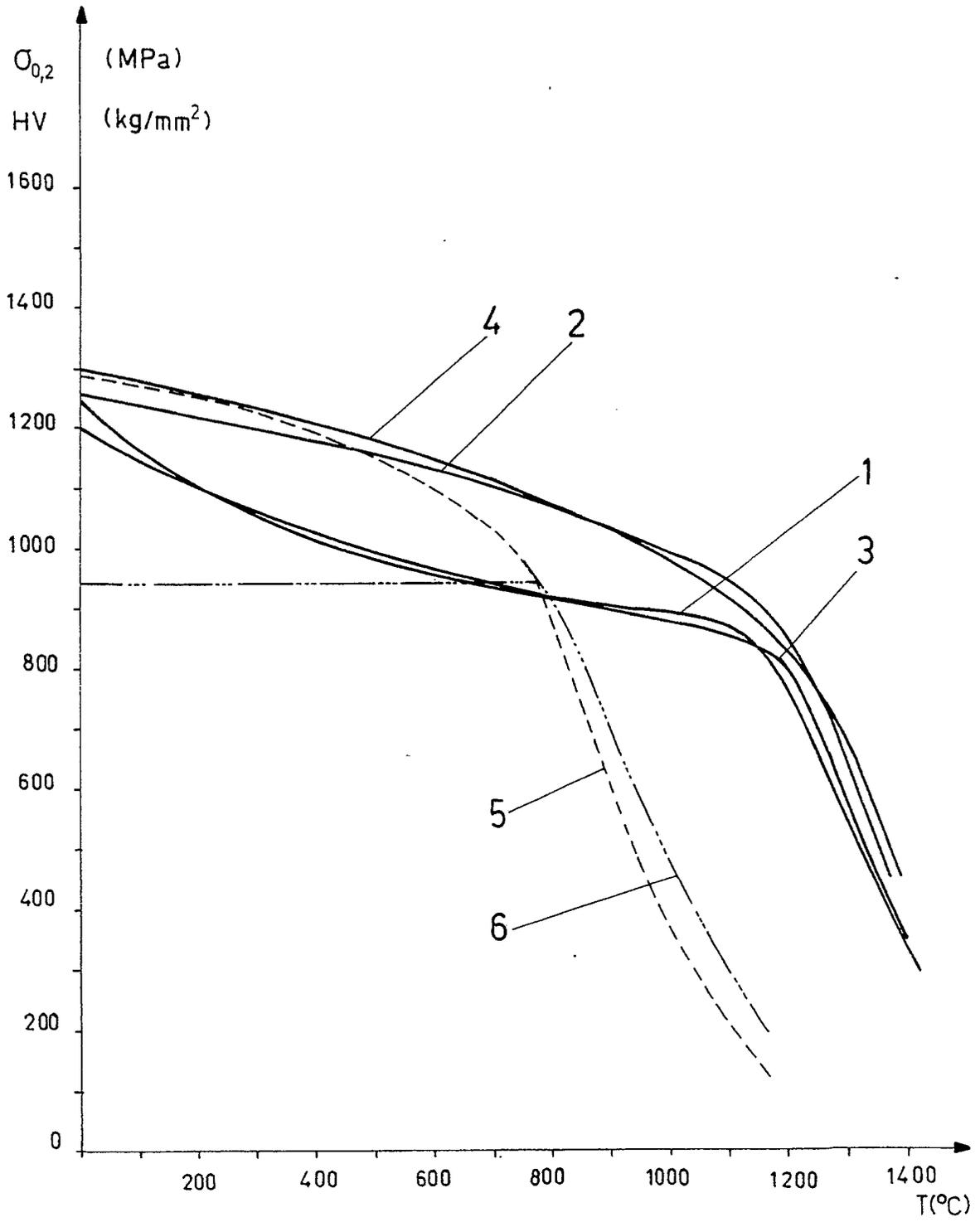
Si = 25 At.-%

Mo = 13 At.-%

W = 2 - At.-%

B = 0,5 - At.-%

Cr = Rest





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	GB-A-8 424 87 (UNION CARBIDE CORP.) * Ansprüche 1-8; Seite 1, Zeilen 20-82 * - - -	1-3	C 22 C 27/06 C 22 C 29/18 C 22 C 30/00
A	GB-A-9 432 28 (COMMONWEALTH OF AUSTRALIA) * Ansprüche 1-5 * - - - - -	1-3	C 22 C 30/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 22 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		28 Januar 91	
Prüfer			
LIPPENS M.H.			
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: nichtschriftliche 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	