



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
02.03.94 Patentblatt 94/09

⑤① Int. Cl.⁵ : **C22C 21/00, C22C 21/02**

②① Anmeldenummer : **90910657.7**

②② Anmeldetag : **29.06.90**

⑧⑥ Internationale Anmeldenummer :
PCT/EP90/01048

⑧⑦ Internationale Veröffentlichungsnummer :
WO 91/00370 10.01.91 Gazette 91/02

⑤④ **INTERMETALLISCHE LEGIERUNG, IHRE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG.**

③⑩ Priorität : **01.07.89 DE 3921709**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
22.04.92 Patentblatt 92/17

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
02.03.94 Patentblatt 94/09

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-A- 2 333 198
FR-A- 2 190 553
FR-A- 2 287 467
US-A- 2 967 351

⑦③ Patentinhaber : **Deutsche Forschungsanstalt
für Luft- und Raumfahrt e.V.**
Linder Höhe Postfach 90 60 58
D-51126 Köln (DE)

⑦② Erfinder : **MARCI, Günter**
Amselthal 1
D-6719 Altleiningen (DE)
Erfinder : **MANGERS, Helmut**
Franz-Schaaf-Strasse 3
D-5000 Köln 90 (DE)
Erfinder : **ESCHWEILER, Johannes**
In den Weingärten 10
D-5204 Lohmar 1 (DE)

⑦④ Vertreter : **Jönsson, Hans-Peter et al**
Patentanwälte von Kreisler Selting Werner,
Postfach 10 22 41
D-50462 Köln (DE)

EP 0 480 975 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft intermetallische Legierungen aus den Hauptkomponenten Aluminium, Chrom und Silicium, die einer besonderen Wärmebehandlung unterworfen werden, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Strukturwerkstoff, insbesondere bei Temperaturen bis 720 K, oder als Schutzschicht für andere Strukturwerkstoffe.

Die vorliegenden Legierungen können für Turbinen- und Flugzeugteile, Gehäuse von elektrischen Hochleistungsbatterien, Kolben und Pleuelstangen für Otto- und Dieselmotoren sowie als Beplankung für Raumfahrzeuge eingesetzt werden. Aus DE-OS 23 33 198 sind Aluminiumlegierungen bekannt, die bis zu 12 % Silicium und 3 bis 15 % Chrom enthalten können, die nach einem speziellen Verfahren erstarrt und anschließend im Bereich von 200 bis 500 °C verdichtet werden.

Es ist bekannt, daß Legierungen aus intermetallischen Phasen hohe Festigkeit bis zu relativ hohen Temperaturen haben. Die derzeitigen Entwicklungen zielen auf Werkstoffe, die überwiegend aus einer einzigen intermetallischen Phase bestehen. Bekannte intermetallische Phasen in solchen Werkstoffen (mehr als 90 Gew.-% des Gefüges bestehen aus nur einer intermetallischen Phase) sind beispielsweise:

Ti_3Al , Ni_3Al , Ni_3Fe , Co_3V , Co_3Ti , $TiAl$, $CoAl$, $NiAl$, $NiTi$, $AgNi$, $FeTi$ und $MoFe$.

Ferner ist bekannt, daß feinkristallines Gefüge bei solchen "einphasigen" intermetallischen Werkstoffen eine Voraussetzung für eine akzeptable Duktilität ist. Es ist schließlich bekannt, daß das gewünschte feine Gefüge über schnelle Erstarrung aus dem schmelzflüssigen Zustand nach bekannten Verfahren erreicht werden kann.

Im Gegensatz zu den oben erwähnten "einphasigen" intermetallischen Werkstoffen wurde überraschenderweise gefunden, daß auch intermetallische Legierungen, die überwiegend aus mehreren intermetallischen Phasen oder Zwischenphasen bestehen, bereits eine gute Duktilität besitzen. Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, intermetallische Legierungen aus den Hauptkomponenten Aluminium, Chrom und Silicium bereitzustellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit intermetallische Legierungen mit einer ungefähren $SiCrAl$ -Zusammensetzung mit einem überwiegenden Anteil des Gefüges aus einer oder mehreren intermetallischen Phasen oder Zwischenphasen, enthaltend

8 bis 12 Gew.-% Silicium,

15 bis 20 Gew.-% Chrom,

64 bis 72 Gew.-% Aluminium,

einschließlich der üblichen Begleitelemente,

0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer zusätzlicher Legierungselemente, ausgewählt aus Silber, Magnesium, Vanadin, Nickel und Kupfer, und

0 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer zusätzlicher Legierungselemente, ausgewählt aus Beryllium, Bor, Cer, Titan und Yttrium, wobei die Summe der Gew.-% der genannten Elemente 100 % ergibt, herstellbar durch eine Wärmebehandlung der Legierungen bei Temperaturen oberhalb von 820 °C.

Die erfindungsgemäßen Legierungen besitzen eine hohe Festigkeit und Steifigkeit, verbunden mit guter Korrosionsbeständigkeit.

Bei den erfindungsgemäßen Legierungen handelt es sich um intermetallische Legierungen, die von über schnelle Erstarrung erhaltenen übersättigten Mischkristallegierungen zu unterscheiden sind. Bei den letzteren werden die besonderen mechanischen Eigenschaften durch die Ausscheidung geringer Mengen kleinster Kristallstrukturen (intermetallische Verbindungen) in übersättigten Mischkristallen erhalten. Bei den erfindungsgemäßen Legierungen beruhen dagegen die besonderen Eigenschaften allein auf den Eigenschaften der intermetallischen Phase(n). Sollten in den erfindungsgemäßen Legierungen dennoch Mischkristalle nach der Wärmebehandlung oberhalb von 820 K enthalten sein, so sind diese geringen Mengen von feinverteilter Beimengung ohne größere Bedeutung für die mechanischen Eigenschaften der Legierung.

Die erfindungsgemäßen Legierungen haben, je nach Kombination der Bestandteile, ein spezifisches Gewicht zwischen 3,0 und 3,3 g/cm³.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bestehen die erfindungsgemäßen Legierungen entweder aus 19,6 Gew.-% Cr, 10,7 Gew.-% Si, 2 Gew.-% Ni und 0,6 Gew.-% Cu, Rest Al, oder aus 18,8 Gew.-% Cr, 10,1 Gew.-% Si und 3,9 Gew.-% Ag, Rest Al. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bestehen die erfindungsgemäßen Leichtmetalllegierungen aus 19,3 Gew.-% Cr, 10,4 Gew.-% Si, Rest Al.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Legierungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Legierungen nach dem Aufschmelzen unter Bildung eines feinkristallinen Gefüges zunächst schnell erstarren läßt und dieses Gefüge anschließend einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur oberhalb von 820 K unterzieht. Hierbei wandelt sich das feinkristalline

Gefüge in ein überwiegend aus mehreren intermetallischen Phasen oder Zwischenphasen bestehendes Gefüge um. Aufheiz- und Abkühlraten sind bei der erfindungsgemäßen Wärmebehandlung nur von untergeordneter Bedeutung.

Die Legierungen werden nach dem Aufschmelzen zunächst schnell erstarrt, beispielsweise durch Luftverdüsung oder Plasmaspray. Das feinkörnige Gefüge besteht nach dem schnellen Erkalten aus übersättigten Mischkristallen und intermetallischen Phasen mit niedriger Anzahl von Atomen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die schnell erstarrten Legierungen durch die bekannten Verfahren kompaktiert und weiterverarbeitet.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich von 820 K bis 900 K durchgeführt.

Die nach der Wärmebehandlung im vorstehend beschriebenen Temperaturbereich vorliegenden intermetallischen Phasen bzw. Zwischenphasen werden in ihrer quantitativen und qualitativen Zusammensetzung durch die Wahl der Temperatur und der Wärmebehandlungsdauer bei einer vorgegebenen chemischen Zusammensetzung beeinflusst. Schnell erstarrte Partikel können nach der Kompaktierung nach bekannten Verfahren weiter verarbeitet werden.

Im allgemeinen liegt die Wärmebehandlungsdauer, je nach Dicke und Größe der Bauteile, zwischen 30 und 300 min. So kann die Behandlung in einer oder mehreren Stufen durchgeführt werden. Einen damit vergleichbaren Einfluß hat die Wahl des Verfahrens zur schnellen Erstarrung aus dem schmelzflüssigen Zustand. Hier kann der Anteil übersättigter Mischkristalle und ihr Übersättigungsgrad sowie der Anteil der nach der Erstarrung vorliegenden intermetallischen Phasen mit niedriger Anzahl Atome beeinflusst werden. Die Wahl des Verfahrens zur schnellen Erstarrung sowie die gewählte Wärmebehandlung wird sich, wie dem Fachmann bekannt ist, nach den angestrebten Eigenschaften und wirtschaftlichen Überlegungen richten.

Die Festlegung der chemischen Zusammensetzung der erfindungsgemäß erhaltenen Legierungen der Hauptkomponenten Aluminium, Chrom und Silicium fixiert die qualitativen und quantitativen Möglichkeiten der intermetallischen Phasen und Zwischenphasen in diesem im wesentlichen ternären System. Durch Zugabe zusätzlicher Legierungselemente werden diese Möglichkeiten wesentlich erweitert, d.h., intermetallische Phasen, insbesondere Zwischenphasen mit hoher Anzahl von Atomen, werden möglich. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die physikalischen und chemischen Eigenschaften den Anforderungen individuell anzupassen.

Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der vorstehend beschriebenen intermetallischen Legierungen als Strukturwerkstoff, insbesondere für den Einsatz bei Temperaturen bis 720 K, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen intermetallischen Legierungen als Schutzschicht auf anderen Strukturwerkstoffen, wiederum insbesondere für den Einsatz bei Temperaturen bis 720 K.

Die vorstehende Erfindung wird im folgenden durch ein Ausführungsbeispiel näher erläutert.

35 Beispiel

Eine Legierung aus 67,2 Gew.-% Aluminium, 18,8 Gew.-% Chrom, 10,1 Gew.-% Silicium und 3,9 Gew.-% Silber wurde nach dem Aufschmelzen in eine Kupfer-Schleudergußkokille mit 8 mm Wanddicke vergossen. Daraufhin wird diese Legierung einer Wärmebehandlung in der Weise unterzogen, indem man sie 2 h bei 560 °C (~ 833 K) und anschließend 4 h bei 600 °C (~ 873 K) beläßt und schließlich im Ofen abkühlt. Die so erhaltene Legierung besitzt sehr gute Oxidationsbeständigkeit. In den Abb. 1 bis 3 ist das erhaltene Gefüge vor und nach der Wärmebehandlung dargestellt.

Abb. 1 zeigt das Gefüge bei 100facher Vergrößerung im Gußzustand.

Die Abb. 2 und 3 zeigen das Gefüge nach der oben beschriebenen Wärmebehandlung. Abb. 2 zeigt das Gefüge in 100facher Vergrößerung und Abb. 3 zeigt das Gefüge in 1000facher Vergrößerung.

Die Leichtmetalllegierung weist nach der Wärmebehandlung folgende mechanische Eigenschaften beim Raumtemperatur und bei 350 °C (~ 623 K) auf:

Tabelle

5 Herstellung einer erfindungsgemäßen Aluminium-Chrom-Silicium-
 legierung mit Anteilen des zusätzlichen Legierungselements Silber.

		RT (298 K)	350°C (623 K)
10	Streckgrenze $R_{p0,2}$	315 N/mm ²	290 N/mm ²
	Festigkeit R_m	380 N/mm ²	360 N/mm ²
15	Dehnung A	2,6 %	4,2 %
	Elastizitätsmodul E	115 KN/mm ²	106 KN/mm ²

20 Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Legierungen in bezug auf "schnelle Erstarrung" durch den
 Guß in einer Kupferkokille ist, wie dem Fachmann bekannt, ein nicht günstiges Herstellungsverfahren. Es wurde
 lediglich bei der Legierungsentwicklung benutzt, um die Eigenschaften der Legierung abzuschätzen. Deshalb
 sind die angegebenen mechanischen Werte auch nur untere Grenzwerte.

Patentansprüche

1. Intermetallische Legierungen mit einer ungefähren SiCrAl₇-Zusammensetzung mit einem überwiegenden
 30 Anteil des Gefüges aus einer oder mehreren intermetallischen Phasen oder Zwischenphasen, enthaltend
 8 bis 12 Gew.-% Silicium,
 15 bis 20 Gew.-% Chrom,
 64 bis 72 Gew.-% Aluminium,
 einschließlich der üblichen Begleitelemente,
 35 0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer zusätzlicher Legierungselemente, ausgewählt aus Silber, Magnesium,
 Vanadin, Nickel und Kupfer, und
 0 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer zusätzlicher Legierungselemente, ausgewählt aus
 Beryllium, Bor, Cer, Titan und Yttrium,
 wobei die Summe der Gew.% der genannten Elemente 100% ergibt,
 40 herstellbar durch eine Wärmebehandlung der Legierungen bei Temperaturen oberhalb von 820 °K.
2. Legierung nach Anspruch 1, bestehend aus
 10,4 Gew.-% Silicium,
 19,3 Gew.-% Chrom und
 45 70,3 Gew.-% Aluminium (SiCrAl₇-Zusammensetzung).
3. Legierung nach Anspruch 1, bestehend aus
 10,7 Gew.-% Silicium,
 19,6 Gew.-% Chrom,
 50 2 Gew.-% Nickel,
 0,6 Gew.-% Kupfer,
 Rest Aluminium.
4. Legierung nach Anspruch 1, bestehend aus
 10,1 Gew.-% Silicium,
 55 18,8 Gew.-% Chrom,
 3,9 Gew.-% Silber,
 Rest Aluminium.

5. Leichtmetalllegierung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der überwiegende Anteil des Gefüges aus mehreren intermetallischen Phasen oder Zwischenphasen mehr als 70 % beträgt.
- 5 6. Herstellung von Legierungen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Legierungen nach dem Aufschmelzen unter Bildung eines feinkristallinen Gefüges zunächst schnell erstarren läßt und dieses Gefüge anschließend einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur oberhalb von 820 K unterzieht.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Legierungen nach dem Aufschmelzen zunächst durch Luftverdüsung oder Plasmaspray schnell erstarrt.
8. Verfahren nach Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die schnell erstarrten Legierungen durch an sich bekannte Verfahren kompaktiert und weiterverarbeitet.
- 15 9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wärmebehandlung der Legierungen bei Temperaturen im Bereich von 820 K bis 900 K ausführt.
10. Verwendung der Legierungen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5 oder der gemäß irgendeinem der Ansprüche 6 bis 9 erhaltenen Legierungen als Strukturwerkstoff, insbesondere für den Einsatz bei Temperaturen bis 720 K.
- 20 11. Verwendung der Legierungen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5 oder der nach Ansprüchen 6 bis 9 erhaltenen Legierungen als Schutzschicht für andere Strukturwerkstoffe, insbesondere für den Einsatz im Temperaturbereich bis 720 K.

Claims

- 30 1. Intermetallic alloys having an approximate composition of SiCrAl_7 having a predominant portion of the structure of one or more intermetallic phases or intermediate phases, containing
from 8 to 12 % by weight of silicon,
from 15 to 20 % by weight of chromium,
from 64 to 72 % by weight of aluminum,
including the conventional companion elements,
35 from 0 to 5 % by weight of one or more additional alloying elements selected from silver, magnesium, vanadium, nickel and copper, and
from 0 to 1 % by weight of one or more further additional alloying elements selected from beryllium, boron, cerium, titanium and yttrium,
with the sum of the % by weight of said elements amounting to 100%,
40 producible by a heat treatment of the alloys at temperatures above 820 K.
2. An alloy according to claim 1, consisting of
10.4 % by weight of silicon,
19.3 % by weight of chromium,
45 70.3 % by weight of aluminum (SiCrAl_7 composition).
3. An alloy according to claim 1, consisting of
10.7 % by weight of silicon,
19.6 % by weight of chromium,
50 2 % by weight of nickel and
0.6 % by weight of copper,
balance aluminum.
4. An alloy according to claim 1, consisting of
55 10.1 % by weight of silicon,
18.8 % by weight of chromium,
3.9 % by weight of silver,
balance aluminum.

5. A light metal alloy according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the predominant proportion of the structure comprising several intermetallic phases or intermediate phases amount to more than 70 %.
- 5 6. A process for producing alloys according to any one of claims 1 to 5, characterized in that the alloys once molten are first allowed to rapidly solidify to form a finely crystalline structure and the resulting structure is subsequently subjected to a heat treatment at a temperature in excess of 820 K.
7. The process according to claim 6, characterized in that the alloys once molten are first rapidly caused to solidify by air atomizing or plasma spray.
- 10 8. The process according to claims 6 or 7, characterized in that the alloys rapidly solidified are compacted and further processed by means of per se known processes.
- 15 9. The process according to any one of claims 6 to 8, characterized in that the heat treatment of the alloys is carried out at temperatures within the range of from 820 K to 900 K.
10. Use of the alloys according to any one of claims 1 to 5 or of the alloys produced according to any one of claims 6 to 9 as a structure material, and especially for a use at temperatures up to 720 K.
- 20 11. Use of the alloys according to any one of claims 1 to 5 or of the alloys produced according to any one of claims 6 to 9 as a protective layer for other structure materials, and especially for a use at temperatures up to 720 K.

25 Revendications

1. Alliages intermétalliques ayant pour composition approximative SiCrAl_7 , avec une proportion prédominante de la structure formée d'une ou plusieurs phases intermétalliques ou phases intermédiaires, contenant :
30 8 à 12 % en poids de silicium,
15 à 20 % en poids de chrome,
64 à 72 % en poids d'aluminium,
y compris les impuretés habituelles,
0 à 5 % en poids d'un ou plusieurs éléments supplémentaires d'alliage, choisis parmi l'argent, le
35 magnésium, le vanadium, le nickel et le cuivre, et
0 à 1 % en poids d'un ou plusieurs autres éléments supplémentaires d'alliages, choisis parmi le béryllium, le bore, le cérium, le titane et l'yttrium,
la somme des pourcentages en poids des éléments cités formant 100 %, que l'on peut préparer par un traitement de chauffage des alliages à des températures supérieures à
40 820°K.
2. Alliage selon la revendication 1, consistant en :
10,4 % en poids de silicium,
19,3 % en poids de chrome et
45 70,3 % en poids d'aluminium
(composition: SiCrAl_7).
3. Alliage selon la revendication 1, consistant en :
10,7 % en poids de silicium,
50 19,6 % en poids de chrome,
2 % en poids de nickel,
0,6 % en poids de cuivre,
le reste étant de l'aluminium.
- 55 4. Alliage selon la revendication 1, consistant en :
10,1 % en poids de silicium,
18,8 % en poids de chrome,
3,9 % en poids d'argent,

le reste étant de l'aluminium.

- 5
5. Alliage métallique léger selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la proportion prédominante de la structure consiste pour plus de 70 % en plusieurs phases intermétalliques ou phases intermédiaires.
- 10
6. Préparation d'alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'après la fusion, on laisse tout d'abord refroidir rapidement les alliages avec formation d'une structure cristalline fine et l'on soumet ensuite cette structure à un traitement de chauffage à une température supérieure à 820 K .
- 15
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on solidifie rapidement les alliages, après la fusion, tout d'abord par insufflation d'air ou projection d'un plasma.
8. Procédé selon les revendications 6 ou 7, caractérisé en ce qu'on soumet les alliages rapidement refroidis à un compactage effectué selon les procédés connus en eux-mêmes et à la suite de leur traitement.
- 20
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement de chauffage des alliages à des températures comprises entre 820 K et 900 K.
- 25
10. Utilisation d'alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ou des alliages obtenus selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 comme matériau structurel, en particulier pour une utilisation à des températures allant jusqu'à 720 K.
11. Utilisation d'alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou des alliages obtenus selon les revendications 6 à 9 comme couche protectrice pour d'autres matériaux de structure, notamment pour une utilisation dans l'intervalle des températures allant jusqu'à 720 K.