

(19)



(11)

**EP 4 438 751 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**02.10.2024 Patentblatt 2024/40**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C22C 1/02 (2006.01) C22C 28/00 (2006.01)**  
**C22C 30/00 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **24160264.8**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C22C 30/00; C22C 1/02; C22C 28/00**

(22) Anmeldetag: **28.02.2024**

(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 ME MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**GE KH MA MD TN**

(71) Anmelder: **Deloro Wear Solutions GmbH**  
**56070 Koblenz (DE)**

(72) Erfinder: **Mohamed, Othman**  
**56068 Koblenz (DE)**

(74) Vertreter: **Hannke, Christian**  
**Hannke Bittner & Partner**  
**Patent- und Rechtsanwälte mbB**  
**Firmungstraße 4-6**  
**56068 Koblenz (DE)**

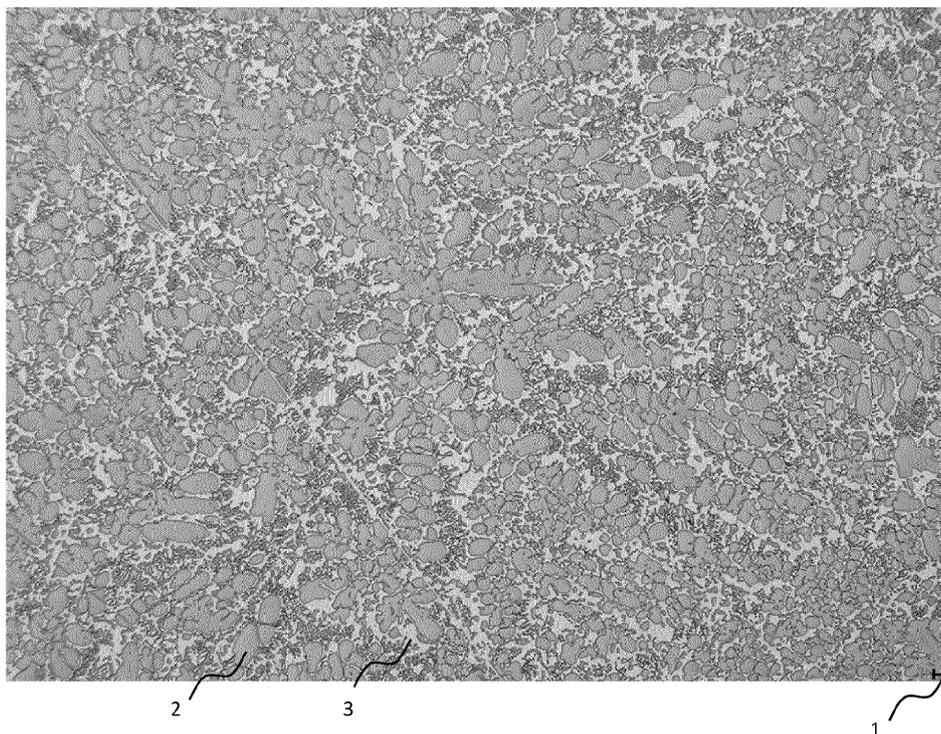
(30) Priorität: **29.03.2023 DE 102023108051**

### (54) MOLYBDÄN-BASIERTE LEGIERUNG

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Legierung auf Molybdänbasis für industrielle Anwendungen. Sie zeichnet sich vor allem durch geringen Verschleiß und gute Korrosionsbeständigkeit in einem hohen Temperaturbereich aus und kann auch bei schlechter Schmierung der Komponenten zum Einsatz gebracht werden. Die vorteilhaften Eigenschaften der Molyb-

dän-basierten Legierung beruhen auf dem metallurgischen Aufbau mit Laves-Phasen und einer neuartigen Werkstoffzusammensetzung. Die Verarbeitung der Legierung kann durch verschiedene Verfahren, wie Gießen, Schmieden, Sintern, Schweißen oder Metallspritzen erfolgen und zur Herstellung von Bauteilen oder auch Beschichtungen verwendet werden.

Figur 1



**EP 4 438 751 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Legierung auf Molybdänbasis für industrielle Anwendungen. Sie zeichnet sich vor allem durch geringen Verschleiß und gute Korrosionsbeständigkeit in einem hohen Temperaturbereich aus und kann auch bei schlechter Schmierung von Bauteilen zum Einsatz gebracht werden. Die vorteilhaften Eigenschaften der Molybdän-basierten Legierung beruhen auf dem metallurgischen Aufbau mit Laves-Phasen und einer neuartigen Werkstoffzusammensetzung. Die Verarbeitung der Legierung kann durch verschiedene Verfahren, wie Gießen, Schmieden, Sintern, Schweißen oder Metallspritzen erfolgen und zur Herstellung von Bauteilen oder auch Beschichtungen verwendet werden.

**[0002]** Neue technologische Herausforderungen erfordern auf den Einsatzzweck speziell abgestimmte Werkstoffe. Nicht nur die Belastung des Materials durch einwirkende Kräfte, sondern auch die thermische Belastung steigt mit der Weiterentwicklung von Maschinen kontinuierlich an. Hinzu kommen korrosive Eigenschaften der Medien und Betriebsstoffe oder auch das Fehlen oder Verringern von Medien, die zur Kühlung und/oder Schmierung der Bauteile beitragen könnten. Beispielhaft sei hier der Einsatz von Ventilsitzringen in gasbetriebenen hochaufgeladenen Verbrennungsmotoren genannt. Durch die immer höhere spezifische Leistung steigt die thermische Belastung der Ventilsitzringe und der Wärmestrom, der bei geschlossenen Ventilen über die Ventilsitzringe abgeführt werden muss. Hinzu kommt noch eine korrosive Wirkung des Gasgemisches, dem die Ventilsitzringe über die Lebenszeit des Aggregats standhalten müssen.

**[0003]** Metalllegierungen mit guten Korrosions- und Verschleißseigenschaften sind z.B. unter der Bezeichnung Tribaloy™ bekannt. Diese Legierungen sind Cobaltbasiert und weisen eine harte und verschleißfeste Struktur auf, die mit Hilfe von Laves-Phasen erzielt wird.

**[0004]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die metallischen Eigenschaften in einem hohen Temperaturbereich von ca. 700 °C bis 800 °C weiter zu verbessern und gleichzeitig eine Legierungszusammensetzung zu verwenden, die ressourcenschonend und kostengünstig herstellbar ist. Hierbei soll die Legierungszusammensetzung dermaßen beschaffen sein, dass sie für die unterschiedlichsten Anwendungsfälle einsetzbar ist. Dies setzt unterschiedliche Formen der Verarbeitung, wie Gießen, Schmieden, Sintern oder Spritzen voraus. Eigenschaften der Legierung, die hierbei bewusst verbessert werden sollen, sind die Verschleißfestigkeit, also ein geringer Materialabtrag/-abrieb, und die Korrosionsbeständigkeit, also der Verbleib des Materials in seinem Herstellungszustand ohne weiteren chemischen Umwandlungsprozess, wie Oxidation, was zu einer Verschlechterung der Materialeigenschaften führen würde. Für den Einsatz bei schlechter oder fehlender äußerer Schmierung ist neben einem geringen Verschleiß und

der damit einhergehenden hohen Härte, auch ein niedriger Reibwert zu den in Kontakt stehenden Bauteilen erforderlich.

**[0005]** Es hat sich gezeigt, dass diese Aufgabenstellung durch eine Legierung nach Anspruch 1 gelöst werden kann.

**[0006]** Verschleißfeste und temperaturbeständige Legierungen auf Cobalt-Basis, wie die Legierungen Tribaloy™ T-400 und T800, spiegeln den aktuellen Stand der Technik wider. Im Gegensatz hierzu weist die vorliegende Erfindung eine Molybdän-Basis auf. Als Basismaterial wird hierbei das Element bezeichnet, welches den höchsten Gewichtsanteil an der Legierung aufweist.

**[0007]** Das Molybdän (Mo) bildet vorzugsweise den Grundstein zur Entstehung der harten und widerstandsfähigen Laves-Phasen. Diese Mo-basierten Laves-Phasen bieten eine thermische Stabilität von bis zu 1230 °C.

**[0008]** Laves-Phasen sind topologisch dicht gepackte intermetallische Verbindungen mit hexagonaler C14- oder C36-Struktur oder mit kubischer C15-Struktur. Um Laves-Phasen bilden zu können, müssen die Metalle ein bestimmtes Verhältnis der Atomradien aufweisen. Nur dann können sich diese in der besonders dichten Packung anordnen, in der die Atome der Metalle besonders effizient die Lücken auffüllen. Die vorliegende Legierung weist vorzugsweise hexagonale C14- und C36-Strukturen auf.

**[0009]** Ist der Anteil des Molybdäns in der Legierung zu gering, wird die gewünschte Härte nicht erzielt. Ist er hingegen zu hoch, kann eine Versprödung der Legierung eintreten; unerwünschten Materialeigenschaften sind die Folge. Durch die neuartige Molybdän-Basis kann im Vergleich zum Stand der Technik der Anteil an Cobalt (Co) reduziert und der des Elements Molybdän erhöht werden. Dadurch wird nicht nur die Ressource des seltenen Cobalts geschont, was die Legierung gegenüber dem Stand der Technik nachhaltiger macht, sondern auch die Wirtschaftlichkeit durch das kostengünstigere Molybdän als Legierungsbasis erhöht. Zudem verbessert Molybdän die Hochtemperaturleistung und bildet mit Cobalt eine feste Verbindung, die die Festigkeit der Legierung erhöht und ihre Verformungsbeständigkeit bei hohen Temperaturen verbessert. Das Legierungselement Molybdän ist daher in einem Bereich von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-% in der metallischen Struktur vorhanden, vorteilhaft in einem Bereich von 22 Gew.-% bis 38 Gew.-% und besonders vorteilhaft in einem Bereich von 26 Gew.-% bis 28 Gew.-%.

**[0010]** Im Allgemeinen wird Chrom (Cr) in Legierungen eingesetzt, um die Korrosionsanfälligkeit zu minimieren. Auch in der vorliegenden Erfindung wird dieses Element für die benötigte Korrosionsfähigkeit eingesetzt, indem es eine passive Oxidschicht auf der Oberfläche der Legierung bildet, die sie vor weiterer Korrosion schützt. Die Legierung neigt bei Cr-Gehalten unter 10 Gew.-% zu Korrosion und erfüllt nicht die gestellten Anforderungen. Zu hohe Cr-Gehalte von über 30 Gew.-% führen im Allgemeinen zu einer Versprödung des Materials und somit

zu einer unzureichenden Materialgüte.

**[0011]** Ein optimaler Chromanteil in der Legierung ermöglicht die Aufteilung des Elements Cr zu etwa 55 % bis 65 %, bevorzugt 60 %, in die Laves-Phase und zu etwa 35 % bis 45 %, bevorzugt 40 %, in die Matrix und verbessert so die Oxidationsbeständigkeit der gesamten Legierung bis zu 1230 °C, indem die Bildung einer Chromoxid-Passivierungsschicht anstelle einer dickeren Co-Mo-Cr-Oxidschicht erfolgt, wie es bei Legierungen, die dem aktuellen Stand der Technik entsprechen, der Fall ist.

**[0012]** Das Legierungselement Chrom (Cr) ist daher in einem Bereich von 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% in der metallischen Struktur vorhanden, vorteilhaft in einem Bereich von 13 Gew.-% bis 17 Gew.-% und besonders vorteilhaft in einem Bereich von 14 Gew.-% bis 16 Gew.-%.

**[0013]** Sofern nicht anders angegeben, sollen alle im Zusammenhang mit dieser Erfindung angegebenen Prozentangaben als Gewichtsprozent (Gew.-%), bezogen auf die Gesamtmasse der Legierung, verstanden werden.

**[0014]** Weiterhin wird darauf hingewiesen, dass die oben genannten bevorzugten Gewichtsanteile ebenso wie die für die weiteren Bestandteile der Legierung im Folgenden genannten bevorzugten Gewichtsanteile jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden können. So ist beispielsweise denkbar, dass ein Anteil an Cr in einem als bevorzugt erwähnten Bereich liegt, ein Anteil an Fe aber beispielsweise in einem nicht als bevorzugt beschriebenen Bereich liegt, sondern aus einem weiteren Bereich ausgewählt ist. Analog gilt dies auch bezüglich der als besonders bevorzugt erwähnten Bereiche, welcher ebenfalls für jeden Bestandteil der Legierung unabhängig davon gewählt werden kann, ob auch der Anteil anderer Bestandteile innerhalb eines als besonders bevorzugt offenbarten Bereich ausgewählt ist.

**[0015]** Ein Anteil an Silizium (Si) in der Legierung kann die Materialeigenschaften verbessern. Das Verhältnis von Silizium zu den weiteren Elementen, welche die Laves-Phase bilden, ist hierbei abgestimmt. Der Gewichtsanteil an Silizium beträgt bis zu 5,0 Gew.-%, in einer bevorzugten Ausführungsform 1,5 Gew.-% bis 4,5 Gew.-%, und in einer besonders bevorzugten Ausprägungsform beträgt der Gewichtsanteil 2,5 Gew.-% bis 3,5 Gew.-%.

**[0016]** Um eine übereutektische Legierung zu erreichen, liegt das (Gew.-) Verhältnis der Elemente Mo zu Si in dieser Legierung zwischen 5 und 14, bevorzugt zwischen 6 und 13 und besonders bevorzugt zwischen 7,5 und 11,5.

**[0017]** Eisen (Fe) ist aus Sicht der Kosten und der Ressourcenschonung ein günstiges und häufig vorkommendes Element. Somit ist ein möglichst hoher Anteil an der Legierung erstrebenswert. Zudem kann es zum Einstellen der gewünschten Materialeigenschaften genutzt werden, da es im Vergleich zu anderen Elementen der Le-

gierung ein dehnbares, recht reaktionsfreudiges Metall darstellt, das bei einer gezielten Dosierung die Rissanfälligkeit der Legierung vermindert und so die Verarbeitbarkeit verbessert. Eine obere Grenze des Gewichtsanteils der Legierung ist durch die Korrosionsneigung und die optimale Bildung von Laves-Phasen begrenzt. Fe ist in einem Bereich von 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorteilhaft in einem Bereich von 13 Gew.-% bis 17 Gew.-% und besonders vorteilhaft in einem Bereich von 14 Gew.-% bis 16 Gew.-%, in der Legierung vorhanden.

**[0018]** Cobalt (Co) wird hauptsächlich zur Erhöhung der Kaltverfestigungsrate, also der Fähigkeit, Spannungen zu absorbieren, eingesetzt. Dieses geht mit einer Erhöhung der Verschleißfestigkeit und der Korrosionsbeständigkeit einher. Ist der Anteil zu Cobalt zu gering, wird die gewünschte Gefügestruktur nicht erreicht. Ein zu hoher Anteil an Cobalt führt hingegen zu einer Versprödung des Materials. Der Anteil von Co in der Legierung beträgt zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%, in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 17 Gew.-% und 23 Gew.-% und in einer besonders bevorzugten Ausprägungsform beträgt der Gewichtsanteil zwischen 18 Gew.-% und 22 Gew.-%.

**[0019]** Auch der gezielte Einsatz von Nickel (Ni) führt zu einer Strukturverbesserung des Gefüges und somit einer verbesserten Duktilität. Es wird zur Steigerung der Hochtemperatur- und Korrosionsbeständigkeit eingesetzt, da es eine schützende Oxidschicht auf der Oberfläche bildet. Anteilig beträgt der Gewichtsanteil zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%, in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 17 Gew.-% und 23 Gew.-% und in einer besonders bevorzugten Ausprägungsform beträgt der Gewichtsanteil zwischen 18 Gew.-% und 22 Gew.-%.

**[0020]** Mangan (Mn) ist ebenfalls Bestandteil der Legierung. Es wird hauptsächlich für eine verbesserte Weiterverarbeitung eingesetzt. Geringe Anteile von Mangan verbessern die Schmied- und Schweißbarkeit, so dass sich ein großer Anwendungsbereich erschließt. Der Anteil von Mangan beträgt bis zu 2 Gew.-% and der Legierung, bevorzugt bis zu 0,8 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 0,7 Gew.-%.

**[0021]** Generell nimmt mit dem Gehalt an Kohlenstoff (C) die Härte zu, allerdings neigt eine Legierung mit hohem Kohlenstoffgehalt zur Versprödung, auch die Schweißfähigkeit nimmt ab. Der Anteil an Kohlenstoff in der Legierung beträgt bis zu 2 Gew.-%. Bevorzugt beträgt der Gewichtsanteil bis zu 0,15 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 0,1 Gew.-% in der Legierung.

**[0022]** Weitere Bestandteile der Legierung können Verunreinigungen, Spurenelemente, Kornfeinungsmittel und/oder seltene Erden sein. Der Gewichtsanteil kann bis zu 4 Gew.-%, bevorzugt 3 Gew.-% und besonders bevorzugt 2,2 Gew.-% betragen.

**[0023]** Diese weiteren Bestandteile sind nicht notwendig, um die beschriebenen Legierungseigenschaften zu erlangen. Sie sind in einer Legierung allerdings aufgrund der verwendeten Rohmaterialien und Grundstoffe nicht

vermeidbar. Vielmehr zeigt ein hoher Anteil an weiteren Bestandteilen bei gleichzeitig noch ausreichenden Materialeigenschaften eine hohe Robustheit der Legierung in der praktischen Anwendung.

**[0024]** Auch Phosphor (P) und Schwefel (S) können in der Legierung in Gewichtsanteilen von je bis zu 0,1 Gew.-%, bevorzugt je 0,06 Gew.-%, besonders bevorzugt je 0,03 Gew.-%, vorhanden sein. Schwefel kann zum einen als Verunreinigung der Grundstoffe in die Legierung gelangen, zum anderen kann es in geringen Mengen auch eingesetzt werden, um die Zerspanbarkeit der Legierung zu erhöhen, allerdings geht dies mit einer Verringerung der Duktilität, also der plastischen Verformung unter Belastung, einher. Ebenso kann Phosphor aufgrund von Verunreinigung in die Legierung gelangen. Kleine Mengen an Phosphor beeinträchtigen die Legierungseigenschaften nicht.

**[0025]** Spurenelemente wie beispielhaft Titan (Ti), Tantal (Ta) und Hafnium (Hf) können aufgrund der Verunreinigung der Rohstoffe ebenfalls in der Legierung vorhanden sein, ohne die Werkstoffeigenschaften negativ zu beeinflussen. Ein zu großer Anteil kann allerdings zu einer verstärkten Karbidbildung führen und die Wirksamkeit der intermetallischen Laves-Phasen schwächen. Der Anteil an den genannten und auch anderen Spurenelementen in der Legierung sollte daher jeweils kleiner als 0,4 Gew.-%, vorteilhaft jeweils kleiner als 0,2 Gew.-%, und besonders vorteilhaft kleiner 0,1 Gew.-% sein.

**[0026]** Der Gesamtanteil an Spurenelementen wie beispielhaft Titan (Ti), Tantal (Ta) und Hafnium (Hf) in der Legierung kann bis zu 2 Gew.-%, bevorzugt bis zu 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 1 Gew.-%, betragen, ohne die Materialeigenschaften negativ zu beeinflussen; die Verschleißfestigkeit und die Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen bleiben erhalten. Somit weist die Legierung eine hohe Robustheit in ihrer Herstellung und Weiterverarbeitung auf.

**[0027]** Aluminium (Al) kann als Desoxidationsmittel zugesetzt werden, um mit den Gasen in der Schmelze zu reagieren. Die Einbringung kann zusammen mit dem Entschlackungspulver erfolgen. Um die Gießbarkeit an der Luft nicht zu beeinträchtigen, beträgt der Anteil an Al bis zu 0,75 Gew.-%, bevorzugt bis zu 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 0,25 Gew.-%.

**[0028]** In einer vorteilhaften Ausführungsform wird Bor (B) zur Steigerung der Hochtemperatureigenschaft und Bruchfestigkeit eingesetzt. Ebenso kann B als Kornfeinungsmittel für die Co-Cr-Mo-Ni-Systeme wirken. Dennoch sollte der Gehalt auf max. 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 Gew.-% beschränkt werden, um die Bildung von Ni-Cr-Boriden zu minimieren und die die Bearbeitbarkeit der Legierung nicht zu beeinträchtigen.

**[0029]** Die Karbide und die intermetallischen Phasen (Laves-Phase) beeinflussen die tribologischen Eigenschaften. Legierungen, deren Eigenschaften mehr auf Laves-Phasen beruhen als auf der von Karbiden, weisen eine höhere thermische Stabilität auf, da Karbide meh-

rere metallurgische Veränderungen durchlaufen, welche die thermische Stabilität der Legierung bei hohen Temperaturen beeinträchtigen können

**[0030]** Die Herstellung eines Gefüges mit ausgeprägten Mo-basierten Laves-Phasen und auch die Erhöhung des Anteils der Laves-Phasen in der Legierung, verglichen mit dem Stand der Technik, führen zu verbesserten Oxidations- und Verschleißseigenschaften. Der Anteil an Laves-Phasen in der Legierung beträgt von 50 bis 85 Vol.-%, in einer bevorzugten Ausführung von 60 bis 80 Vol.-% und in einer besonders bevorzugten Ausführung von 65 bis 75 Vol.-%.

**[0031]** Die Legierung behält die Thermische Stabilität bis hin zu hohen Temperaturen von 1230 °C bei. Dies ermöglicht den Einsatz der Legierung in Maschinen und Anlagen unter extremen Bedingungen und eröffnet den Einsatz von neuen, kosteneffizienten, wirkungsgradoptimierten und vor allem auch umweltfreundlichen und nachhaltigen Anwendungen und Verfahren. Neben dem Einsatz in Gasmotoren sei hier auch der Betrieb von Motoren mit synthetischen Kraftstoffen, die eine aggressiv korrosive Wirkung auf das Material haben können, genannt; ebenso wie Biogase, Methanol oder auch Wasserstoff als mögliche Energiequelle. Auch der Einsatz von Ammoniak zur Abgasnachbehandlung von Verbrennungsmotoren mit modernen mageren Brennverfahren, benötigt eine entsprechende Legierung.

**[0032]** Auch bei der reibungsoptimierten Auslegung von Maschinen und Motoren kann die neuartige Legierung zur Wirkungsgradsteigerung beitragen. Etwa für Lagerschalen oder auch als Beschichtung von Lagerschalen kann die reibungsoptimierte und hoch verschleißfeste Legierung eingesetzt werden. Im Zusammenspiel mit neuen, evtl. hoch viskosen und reibungsoptimierten Ölen können Lagerstellen in Bezug auf Reibung optimiert werden, ohne dass sich dies negativ auf Verschleiß und Betriebsdauer auswirkt.

**[0033]** Die Legierung zeichnet sich durch eine hohe Härte aus. Das Messen der Härte nach Rockwell ist hierbei ein gebräuchliches Prüfverfahren, bei dem die Eindringtiefe eines Prüfkörpers in einen Werkstoff getestet wird. Die Härte der Legierung liegt zwischen 42 und 54 HRC, vorzugsweise zwischen 45 und 52 HRC, besonders bevorzugt zwischen 47 und 49 HRC.

**[0034]** Die Legierung zeichnet sich zudem durch einen geringen Reibwert aus. Der Reibwert  $\mu$  der Legierung, bestimmt mit einem Kugel-auf-Scheiben-Tribometer, liegt zwischen 0,06 und 0,30 besonders bevorzugt zwischen 0,100 und 0,150 und besonders bevorzugt zwischen 0,110 und 0,130.

**[0035]** Die Korrosionsbeständigkeit ist definiert durch eine Massenabnahme über einen Definierten Zeitraum in einem bestimmten Testmedium. Über eine Zeitspanne von 2000 Stunden in Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ ) bei 720 °C +/- 30 °C ist bei dieser neuartigen Legierung beispielsweise eine Abnahme von bis zu 0,3 Massen-%, bevorzugt 0,2 Massen-% und besonders bevorzugt 0,1 Massen-% gegeben.

**[0036]** Die Oxidationsbeständigkeit wird durch eine Lagerung der Legierung bei einer definierten hohen Temperatur bestimmt. Bei einer Lagerung von 4 Stunden bei 1200 °C beträgt die Schichtdicke der Oxide vorzugsweise 50 bis 400 µm, bevorzugt 75 bis 300 µm und besonders bevorzugt 100 bis 150 µm.

**[0037]** Die Oxidationsbeständigkeit von Legierungen des Standes der Technik haben bei den genannten Bedingungen einer Lagerung von 4 Stunden bei 1200 °C eine wesentlich höhere Schichtdicke der Oxide von 1,0 bis 1,5 mm.

**[0038]** Die Legierung kann für alle bekannten Fertigungsverfahren eingesetzt werden. Dazu gehören Urformen, Umformen, Fügen, Beschichten und Spanen. Darüber hinaus können Wärmebehandlungen durchgeführt werden, um die Werkstoffeigenschaften weiter zu optimieren.

**[0039]** In einer vorteilhaften Ausführung kann die Legierung erwärmt und mit Schmiedewerkzeugen umgeformt werden. Alle Arten des Freiform- und Gesenkschmiedens sind möglich, ebenso wie Tiefziehen, Biegen oder Walzen.

**[0040]** In einer anderen vorteilhaften Ausführung wird die Legierung erhitzt und geschmolzen und die flüssige Schmelze in eine Form gegossen, in der sie anschließend erstarrt. Sowohl das genaue Gießverfahren als auch die Gießform können für die jeweilige Anwendung optimiert werden. Alle Arten des Gießens wie Formguss, Druckguss, Blockguss und Strangguss, Feinguss, Harzschalenguss und Schleuderguss sind mögliche Anwendungsformen. Hierbei liegt der Schmelzbereich der Legierung zwischen 1050 °C und 1450 °C, bevorzugt zwischen 1100 °C und 1400 °C und besonders bevorzugt zwischen 1170 °C und 1350 °C.

**[0041]** In einer weiteren vorteilhaften Ausführung besitzt die Legierung neben der Hochtemperaturbeständigkeit und der Verschleißfestigkeit eine reduzierte Dichte von bis zu 10 % im Vergleich zum Stand der Technik, dies wird hauptsächlich durch eine Reduktion des Cobalt-Anteils an der Legierung und der neuartigen Zusammensetzung erreicht. Gerade für bewegliche Bauteile, die rotatorischen und/oder translatorischen Bewegungen unterliegen, führt dies nicht nur zu einem geringeren Gewicht, sondern auch zu geringeren Kräften, die auf das Bauteil wirken. Gerade für z.B. Turbinenschaufeln ist dies ein positiver Effekt. Die Dichte der Legierung liegt zwischen 7 g/cm<sup>3</sup> und 9 g/cm<sup>3</sup>, bevorzugt zwischen 7,5 g/cm<sup>3</sup> und 8,5 g/cm<sup>3</sup> und besonders bevorzugt zwischen 7,8 g/cm<sup>3</sup> und 8,2 g/cm<sup>3</sup>.

**[0042]** Die Legierung kann an der Luft oder in Anwesenheit von Argon als Schutzgasatmosphäre geschmolzen werden. Zudem ist die Zusammensetzung der Legierung optimiert, um eine Versprödung der Legierung und Gussrisse zu vermeiden oder zumindest deutlich zu reduzieren und demzufolge die Ausschussrate und die weiterführende Bearbeitung der Legierung zu erleichtern.

**[0043]** In einer weiteren vorteilhaften Ausführung kön-

nen Werkstücke der Legierung durch Schweißen gefügt werden. Hierbei ist es möglich, dass alle Bauteile und ein evtl. vorhandenes Zusatzmaterial aus der gleichen Legierung bestehen. In einer anderen Ausführungsform können zwei Bauteile unterschiedlicher Legierung durch Schweißen zusammengefügt werden. Hierbei kann ein eventuell verwendetes Zusatzmaterial aus einem der beiden zu fügenden Werkstoffe bestehen, oder aus einem dritten Werkstoff einer anderen Legierungszusammensetzung. Das Reibschweißen von z.B. Ventilen ist eine weitere mögliche Anwendungsform.

**[0044]** In einer weiteren Ausführungsform kann die Legierung in Form von Schweißstäben, -drähten und -elektroden für das Schutzgasschweißen verarbeitet sein. Hierbei sind die Ausführungsformen Inertgasschweißen und Aktivgasschweißen denkbar. Der Grundwerkstoff kann aus dem gleichen Werkstoff wie der Zusatzwerkstoff, also dem Schweißstab, bestehen oder auch eine andere Legierungszusammensetzung aufweisen.

**[0045]** In einer weiteren Ausführungsform des Fügens können Bauteile der Legierung gelötet werden. Hierbei können beide oder auch nur ein Bauteil, die gefügt werden, aus der Legierung gefertigt sein. Natürlich ist ein Kleben von Bauteilen der Legierung ebenso möglich.

**[0046]** In einer vorteilhaften Ausführungsform kann ein Bauteil der Legierung durch spanende Arbeiten weiterbearbeitet werden. Trotz der harten und widerstandsfähigen Legierung ist eine Fertigung in mehreren Schritten möglich, so dass ein Rohling durch weitere spanende Arbeiten, wie etwa Bohren, Fräsen oder Sägen zu einem präzisen gefertigten, maßhaltigen Endprodukt weiterverarbeitet wird. Beispielhaft sei hier die Ausführungsform eines Zylinderkopfs, im Druckgussverfahren gegossen, mit gefrästen Planflächen, Lagersitzen und gebohrten Gewindegängen, genannt.

**[0047]** Ebenso ist in einer weiteren Ausführungsform die Fertigung von Halbzeugen möglich, die für individuelle Anwendungen weiterverarbeitet werden können.

**[0048]** In einer weiteren Ausführungsform wird ein Bauteil, hergestellt aus der vorliegenden Legierung, beschichtet. Ebenso ist es möglich, Bauteile, die aus anderen Werkstoffen hergestellt sind, mit der vorliegenden Legierung zu beschichten. Hierbei können verschiedenen Verfahren angewendet werden. Unter anderem kann die Legierung durch thermisches Spritzen oder auch durch Laser-Auftragsschweißen an Oberflächen unterschiedlichster Bauteile aufgetragen werden.

**[0049]** In einer vorteilhaften Ausführungsform kann die Legierung als Pulver zum Sintern von Bauteilen und Werkstücken verwendet werden. Das Legierungspulver wird durch Pressen verfestigt. Durch eine anschließende Wärmebehandlung wird der Werkstoff in seine endgültige Form gebracht.

**[0050]** In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann die Legierung als Pulver zum Metallspritzen verwendet werden. Hierbei wird das Legierungspulver mit hoher kinetischer und thermischer Energie auf ein hierfür vorbereitetes Werkstück aufgespritzt.

**[0051]** In einer weiteren vorteilhaften Ausführung kann die Legierung zu einem Pulver für Plasma-Transfer-Lichtbogenschweißen, Laserauftragsschweißen, Plasmaspritzen und/oder Hochgeschwindigkeitsflammspritzen verarbeitet werden. Die Korngröße des Pulvers kann dem jeweiligen Verfahren angepasst werden. Ebenso kann das Legierungspulver in den genannten Grenzen auf den zu schweißenden Grundwerkstoff abgestimmt werden.

**[0052]** Für den jeweiligen Anwendungsfall kann die Legierung innerhalb der genannten Grenzen variiert werden, um optimale Eigenschaften für den Fertigungsprozess und/oder das Werkstück zu erzielen.

**[0053]** In einer vorteilhaften Ausführungsform kann eine Wärmebehandlung nach der Herstellung eines Bauteils, oder dem Aufbringen der Legierung erfolgen, um die spezifischen Eigenschaften, wie Verschleiß, Reibung und/oder Härte für den jeweiligen Anwendungsfall weiter zu optimieren.

**[0054]** In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform sind in den Laves-Phasen die Atompositionen von Ni durch Fe und Co zur Hälfte belegt, sodass die Laves-Phasen eine Zusammensetzung von Mo - Si - Cr + (0,25 Fe + 0,25 Co + 0,5 Ni) aufweisen.

**[0055]** In einer vorteilhaften Ausführungsform kann die Legierung mithilfe eines Gießverfahrens hergestellt werden, bei dem zuerst der Ofen, beispielsweise ein Induktionsofen, mit Rohmaterial, bzw. den Grundstoffen der Legierung, beschickt wird. Die Rohmaterialien, bzw. Grundstoffe entsprechen hierbei den Stoffen und den entsprechenden Gewichtsprozentanteilen der beschriebenen Ausführungsformen der Legierung.

**[0056]** Das Rohmaterial, bzw. die Grundstoffe der Legierung, werden vorzugsweise auf eine Temperatur von 1600 °C oder höher aufgeheizt und die Temperatur beispielsweise für mindestens 60 Sekunden gehalten. Das Aufheizen und/oder die Haltezeit können in einer vorteilhaften Ausführungsform unter einer Argon Schutzatmosphäre stattfinden. Im Anschluss hieran erfolgt das Abschlacken. Die Legierung kann im Folgenden bei einer Temperatur > 1600 °C in Schleuderguss und/oder Sandguss gegossen werden.

**[0057]** Möglich ist auch das Gießen bei Temperatur > 1500 °C bei Feinguss und/oder Harzschalen. Hierbei beträgt die Schalentemperatur bei einem Feinguss bevorzugt zwischen 700 und 1200 °C, weiter bevorzugt zwischen 850 und 1050 °C. Die Schale wird bei Harzschalen, Schleuderguss und/oder Sandguss nicht vorab aufgeheizt.

Figur 1: Schliffbild einer metallographischen Struktur der vorliegenden Erfindung mit einer Molybdän-basierten Legierung

Figur 2: Schliffbild einer metallographischen Struktur des Tribaloy™ T800 mit einer Cobaltbasierten Legierung.

**[0058]** Figur 1 zeigt das Schliffbild einer Probe einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Als Maßstab 1 wurden 10 µm gewählt. Die metallische Struktur ist in der neuartigen Legierung hauptsächlich geprägt von zwei Phasen. Den größten Raum nehmen hierbei die homogenen Mo-basierten Laves-Phasen 2 mit Dendriten ein. Diese Dendriten sind zum Teil weit verzweigt und weisen nicht nur primäre, sondern auch sekundäre und tertiäre Strukturen auf. Diese sind in eine zweite Phase 3, der Matrix, gebettet.

**[0059]** Figur 2 zeigt das Schliffbild einer Probe des Standes der Technik Tribaloy™ T800. Im Vergleich zu der neuartigen Legierung fällt bei gleichem Maßstab 1 von 10 µm eine wesentlich gröbere Struktur des Gefüges auf. Die Co-basierten Laves-Phasen 4 weisen meist keine, oder nur primäre Dendriten auf. Zudem ist durch die gröbere Struktur der Laves-Phasen 4 der Bereich der zweiten Phase 5 größer.

## 20 Bezugszeichenliste

### [0060]

- 1 Maßstab 10 µm
- 2 Mo-basierte Laves-Phasen
- 3 Phase 2
- 4 Co-basierte Laves-Phasen
- 5 Phase 2

## 30 Patentansprüche

1. Metallische Ni-Co-Cr-Fe-Mo Legierung auf Mo-Basis zur Erzeugung von Bauteilen, Beschichtungen und Substraten, die in einem hohen Temperaturbereich verschleißarme, korrosions- und oxidationsresistente und reibungsminimierte Eigenschaften aufweist, wobei die metallische Zusammensetzung enthält:

Mo zwischen 10 Gew.-% und 60 Gew.-%,  
 Cr zwischen 10 Gew.-% und 30 Gew.-%,  
 Si zwischen 0,5 Gew.-% und 5,0 Gew.-%,  
 Fe zwischen 10 Gew.-% und 30 Gew.-%,  
 Co zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%,  
 Ni zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%,  
 Mn bis zu 2,0 Gew.-%,  
 C bis zu 2,0 Gew.-%,  
 weitere Bestandteile bis zu 4 Gew.-%.

2. Metallische Legierung nach Anspruch 1, wobei die metallische Zusammensetzung ein einzelnes, mehrere oder alle der im Folgenden genannten Elemente in dem jeweils angegebenen Gewichtsanteilbereich enthält:

Mo zwischen 22 Gew.-% und 38 Gew.-%,  
 Cr zwischen 13 Gew.-% und 17 Gew.-%,

- Si zwischen 1,5 Gew.-% und 4,5 Gew.-%,  
 Fe zwischen 13 Gew.-% und 17 Gew.-%,  
 Co zwischen 17 Gew.-% und 23 Gew.-%,  
 Ni zwischen 17 Gew.-% und 23 Gew.-%,  
 Mn bis zu 0,8 Gew.-%  
 C bis zu 1,40 Gew.-%,  
 weitere Bestandteile bis zu 3 Gew.-%.
3. Metallische Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
 wobei die metallische Zusammensetzung ein einzelnes, mehrere oder alle der im Folgenden genannten Elemente in dem jeweils angegebenen Gewichtsbereich enthält:
- Mo zwischen 26 Gew.-% und 28 Gew.-%,  
 Cr zwischen 14 Gew.-% und 16 Gew.-%,  
 Si zwischen 2,5 Gew.-% und 3,5 Gew.-%,  
 Fe zwischen 14 Gew.-% und 16 Gew.-%,  
 Co zwischen 18 Gew.-% und 22 Gew.-%,  
 Ni zwischen 18 Gew.-% und 22 Gew.-%,  
 Mn bis zu 0,7 Gew.-%  
 C bis zu 0,1 Gew.-%,  
 weitere Bestandteile bis zu 2,2 Gew.-%.
4. Metallische Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
 wobei ein Verhältnis von Mo zu Si zwischen 5 und 14 ist, bevorzugt zwischen 6 und 13 und besonders bevorzugt zwischen 7,5 und 11,5.
5. Metallische Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
 wobei der Anteil an P und S in der Legierung jeweils bis zu 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,06 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,03 Gew.-%, beträgt.
6. Metallische Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
 wobei der Anteil an Ti, Ta, Hf und anderen Spurenelementen in der Legierung jeweils bis zu 0,4 Gew.-%, bevorzugt 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 Gew.-%, beträgt und/oder der Gesamtanteil an Ti, Ta, Hf und anderen Spurenelementen in der Legierung bis zu 2 Gew.-%, bevorzugt 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 Gew.-%, beträgt.
7. Metallische Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
 wobei der Anteil an Al in der Legierung bis zu 0,75 Gew.-%, bevorzugt 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 Gew.-%, beträgt.
8. Metallische Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
 wobei der Anteil an B in der Legierung bis zu 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 Gew.-% beträgt.
9. Metallische Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
 wobei der Schmelzbereich von 1050 bis 1450 °C liegt, bevorzugt von 1100 bis 1400 °C und besonders bevorzugt zwischen von 1170 bis 1350 °C.
10. Metallische Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
 wobei der Anteil an Laves-Phasen in der Legierung 50 bis 85 Vol.-%, in einer bevorzugten Ausführung von 60 bis 80 Vol.-% und in einer besonders bevorzugten Ausführung von 65 bis 75 Vol.-% beträgt.
11. Metallische Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
 wobei der Reibwert  $\mu$  der Legierung, gemessen mit einem Kugel-auf-Scheiben-Tribometer, zwischen 0,06 und 0,30 besonders bevorzugt zwischen 0,100 und 0,150 und besonders bevorzugt zwischen 0,110 und 0,130 liegt.
12. Metallische Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
 wobei die Dichte zwischen 7 g/cm<sup>3</sup> und 9 g/cm<sup>3</sup>, bevorzugt zwischen 7,5 g/cm<sup>3</sup> und 8,5 g/cm<sup>3</sup> und besonders bevorzugt zwischen 7,8 g/cm<sup>3</sup> und 8,2 g/cm<sup>3</sup>, liegt.
13. Metallische Legierung nach einem der Ansprüche 10 bis 12,  
 wobei der Anteil an Laves-Phasen, die Härte, der Reibwert und/oder die Dichte durch ein gießendes Herstellungsverfahren ohne weiterführende Wärmebehandlung erreicht wird.
14. Verfahren zur Herstellung einer Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, welche die folgenden Schritte beinhaltet:
- a) Ofen mit Rohmaterial / Grundstoffen beschicken, wobei die Rohmaterialien / Grundstoffe zumindest die Elemente mit den entsprechenden Gewichtsprozentanteilen am Gesamtgewicht der Legierung nach einem der Ansprüche 1 - 8 beinhalten  
 b) Aufheizen des Rohmaterials auf eine Temperatur von 1600 °C oder höher
15. Verfahren zur Herstellung einer Legierung nach Anspruch 14, welche optional mindestens einen, bevorzugt mehrere, der folgenden zusätzlichen Schritte beinhaltet:
- c) Haltezeit der Temperatur von mindestens 60 Sekunden  
 d) Abschlacken  
 e) I) Gießen bei Temperatur > 1600 °C bei Schlegelguss und/oder Sandguss oder

e II) Gießen bei Temperatur > 1500 °C bei Feinguss und/oder Harzschalen  
wobei die Schalentemperatur bei einem Feinguss zwischen 700 und 1200 °C, bevorzugt zwischen 850 und 1050 °C liegt  
und wobei die Schale bei Harzschalen, Schleuderguss und/oder Sandguss nicht vorab aufgeheizt wird.

5

10

15

20

25

30

35

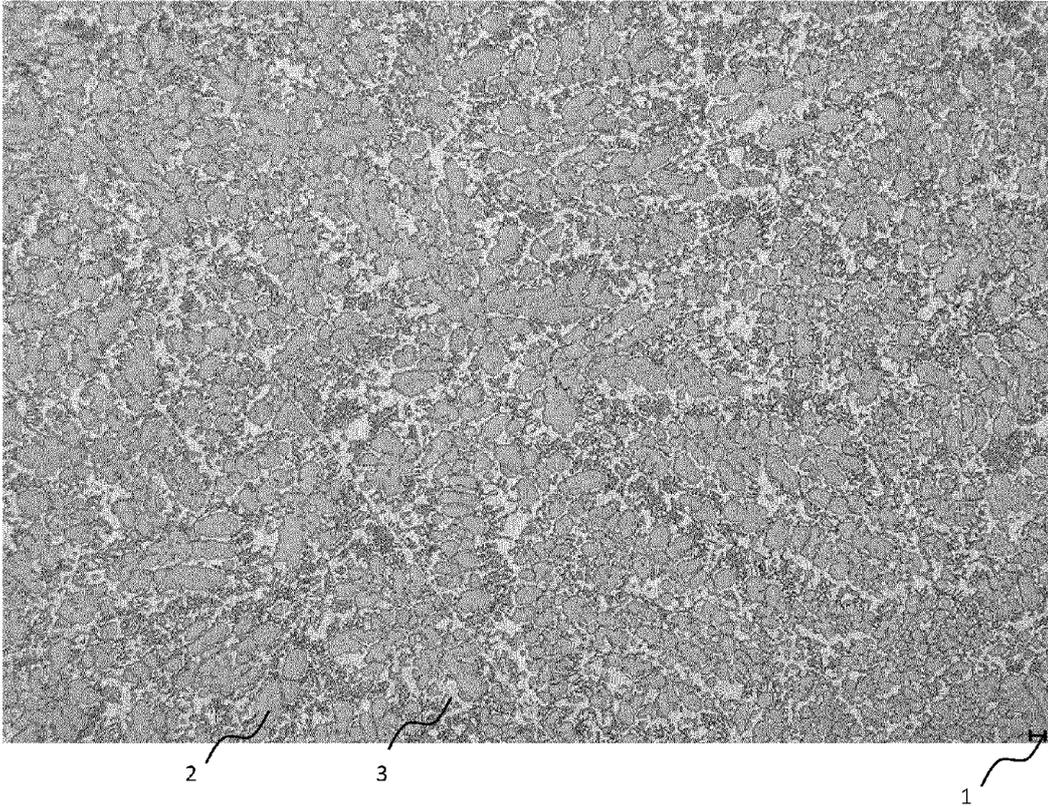
40

45

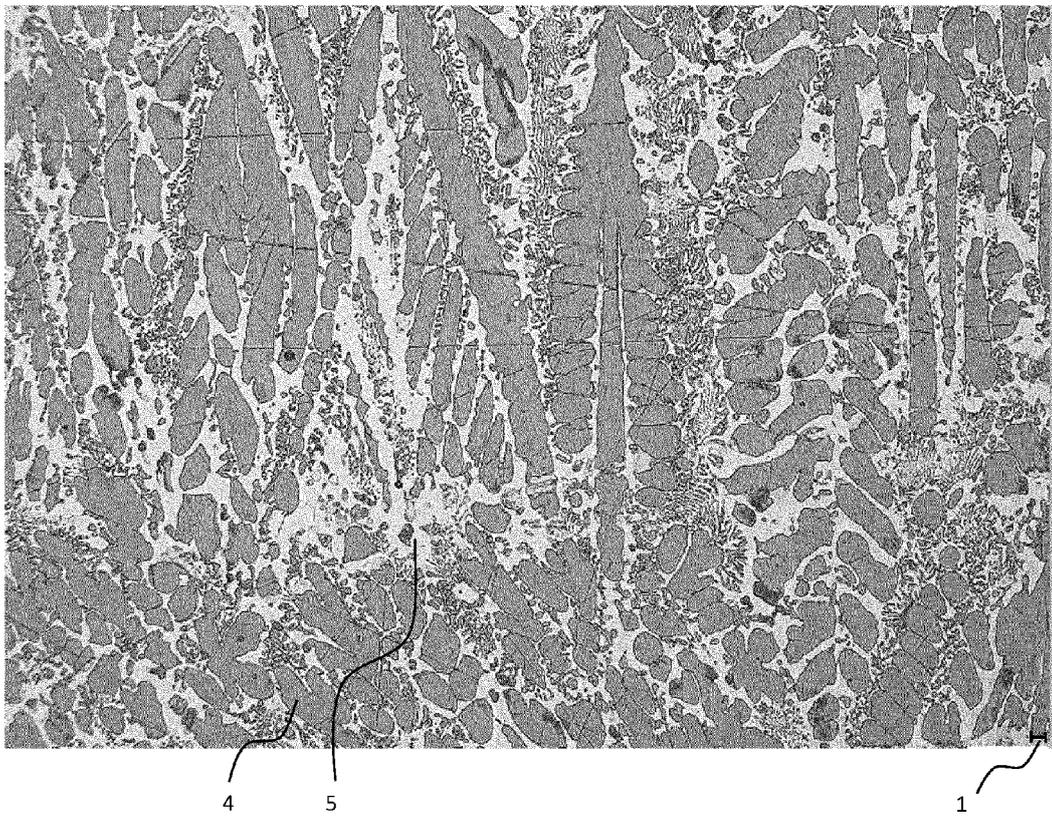
50

55

Figur 1



Figur 2





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 24 16 0264

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)
X	CN 114 457 271 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 10. Mai 2022 (2022-05-10) * Absätze [0037], [0043]; Ansprüche 1-4; Tabelle 1 *	1-15	INV. C22C1/02 C22C28/00 C22C30/00
X	US 2021/010113 A1 (QIAO CONG YUE [US] ET AL) 14. Januar 2021 (2021-01-14) * Absatz [0049]; Ansprüche 1,8,18; Tabelle 9 *	1-15	
X	YANG YUCHENG ET AL: "Microstructure and tribological behaviors of FeCoCrNiMoSix high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, Bd. 432, 1. Februar 2022 (2022-02-01), Seite 128009, XP093193436, NL ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.128009 * 2.1 Materials preparation; Abbildung 9; Tabelle 2 *	1,2,4-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>8. August 2024</b>	Prüfer <b>Rausch, Elisabeth</b>
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 Patentdokument, 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 03.82 (F04/C03)

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

EP 24 16 0264

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.

08-08-2024

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	CN 114457271 A	10-05-2022	KEINE	
15	US 2021010113 A1	14-01-2021	BR 102020014187 A2 CN 112210704 A CN 116536558 A EP 3763843 A1 US 2021010113 A1	19-01-2021 12-01-2021 04-08-2023 13-01-2021 14-01-2021
20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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