



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 22 C 38/08  
C 22 C 38/10

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**644 636**

|                                  |                      |                |                                                                                    |
|----------------------------------|----------------------|----------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| ⑳① Gesuchsnummer:                | 12407/78             | ㉚③ Inhaber:    | Special Metals Corporation, New Hartford/NY (US)                                   |
| ㉚② Anmeldungsdatum:              | 05.12.1978           |                |                                                                                    |
| ㉚③ Priorität(en):                | 08.12.1977 US 858590 | ㉚⑦ Erfinder:   | William Joseph Boesch, Utica/NY (US)<br>Gernant Elmer Maurer, New Hartford/NY (US) |
| ㉚④ Patent erteilt:               | 15.08.1984           |                |                                                                                    |
| ㉚⑤ Patentschrift veröffentlicht: | 15.08.1984           | ㉚⑦④ Vertreter: | Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich                                              |

**⑤④ Legierung auf Nickel-Eisen-Grundlage mit niederer Wärmeausdehnung.**

⑤⑦ Die giessbare Legierung auf Nickel-Eisen-Grundlage, welche sich zum Einsatz bei hohen Temperaturen eignet, besteht im wesentlichen aus mindestens 16 % Nickel, mindestens 10 % Kobalt, bis zu 5 % Columbium, bis zu 3 % Tantal, bis zu 2,5 % Titan, bis zu 2 % Aluminium, 0,06 % bis 0,25 % Bor, bis zu 0,1 % Kohlenstoff und dem Resten Eisen. Die Legierung weist niedere Wärmeexpansion auf und ist frei von Kerbempfindlichkeit und schädlicher Mikroschrumpfung in den Gussstücken.

# PATENTANSPRÜCHE

1. Legierung, welche sich zum Einsatz bei hohen Temperaturen eignet und eine niedere Wärmeausdehnung und Freiheit von Kerbempfindlichkeit und schädlicher Mikroschrumpfung aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 16% Nickel, mindestens 10% Kobalt, mindestens 0,06% Bor und ferner Eisen enthält.

2. Legierung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem bis zu 5% Columbium, und/oder bis zu 3% Tantal, und/oder bis zu 2,5% Titan, und/oder bis zu 0,1% Kohlenstoff und/oder bis zu 2% Aluminium enthält.

3. Legierung nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickel in einer Menge von 30 bis 50%, Kobalt in einer Menge von 10 bis 20%, Columbium in einer Menge von 2 bis 4%, Titan in einer Menge von 1 bis 2%, Aluminium in einer Menge von 0,25 bis 1%, Kohlenstoff in einer Menge von 0,015 bis 0,045% und Bor in einer Menge von 0,06 bis 0,30% zugegen ist, wobei der Rest im wesentlichen vollständig aus Eisen besteht.

4. Legierung nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie im wesentlichen aus etwa 38% Nickel, 15% Kobalt, 3% Columbium, 1,7% Titan, 0,8% Aluminium, 0,02% Kohlenstoff, 0,16% Bor und dem Rest Eisen besteht.

5. Legierung nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie eutektisches Borid enthält.

6. Legierung nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen durchschnittlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von etwa  $2,61 \times 10^{-6}$  cm/cm/°C bei Zimmertemperatur bis zu 427 °C aufweist.

Es wurden bereits Eisen-Nickel-Legierungen entwickelt, welche äusserst niedere Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen, welche sie befähigen, innerhalb weiter Temperaturbereiche verwendet zu werden, ohne die Festigkeit zu verlieren und ohne eine wesentliche Veränderung der Elastizität zu erleiden. Beispiele derartiger Legierungen sind in den US-PS 3 157 495 und 4 006 011 beschrieben und enthalten bestimmte Mengen an Kobalt, Columbium und Titan. Sie werden für Anwendungen, wie z. B. Raketenantriebssteile und dergleichen eingesetzt, welche eine hervorragende Festigkeit gegen thermische Ermüdung aufweisen müssen. Eine Schwierigkeit mit Legierungen dieser Art besteht jedoch in ihrer Härteempfindlichkeit und ihrer ernstlichen Mikroschrumpfung beim Abkühlen aus dem geschmolzenen Zustand. Als Resultat davon wurden sie nicht in gegossener Form verwendet.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Feststellung, dass kritische Mengen an Bor zu Legierungen auf Nickel-Eisen-Grundlage der oben beschriebenen Art zugesetzt werden können, um die Härteempfindlichkeit und die schädliche Mikroschrumpfung von Gussstücken zu eliminieren. Gleichzeitig behält die Legierung ihre niederen Wärmeexpansionseigenschaften. Insbesondere wurde gefunden, dass der Zusatz von etwa 0,06 bis 0,25% Bor zu gewissen Typen von Legierungen auf Eisen-Nickel-Grundlage die Bildung eines eutektischen Borids während der Verfestigung begünstigt; und es ist die Gegenwart dieses eutektischen Borids, welche die Giessbarkeit der Legierung verbessert. Legierungen dieser Art zeichnen sich aus durch einen grossen Bereich von flüssig zu fest (liquidus to solidus range) und können gegossen oder heiss verarbeitet werden und in schmiedbarer Form

verwendet werden, sofern eine geeignete Wärmebehandlung für die schmiedbare Form zur Verfügung steht.

Diese und andere Ziele und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden ausführlichen Beschreibung im Zusammenhang mit den beiliegenden Zeichnungen, in welchen

Fig. 1A und 1B Mikrofotografien in einer Vergrösserung von  $50\times$  und  $400\times$ , welche die Bildung eines eutektischen Borids in der erfindungsgemässen Legierung und

Fig. 2A und 2B unterschiedliche Einflüsse der Temperatur, welche die Wirkung der Änderung des Borgehaltes in der Legierung auf die Verfestigungstemperatur zeigen, darstellen.

Die erfindungsgemässe Legierung weist die folgenden allgemeinen und bevorzugten Bereiche der Zusammensetzung auf:

Tabelle I

|             | allgemein        | bevorzugt    |
|-------------|------------------|--------------|
| 20 Nickel   | mindestens 16%   | 10–50%       |
| Kobalt      | mindestens 10%   | 10–20%       |
| Columbium   | 0–5%             | 2–4%         |
| 25 Tantal   | 0–3%             | 0–1%         |
| Titan       | 0–2,5%           | 1–2%         |
| Aluminium   | 0–2%             | 0,25–1%      |
| Bor         | mindestens 0,06% | 0,06–0,30%   |
| Kohlenstoff | 0–0,1%           | 0,015–0,045% |
| 30 Eisen    | Rest             | Rest         |

Der Kohlenstoffgehalt sollte so nieder wie möglich gehalten werden, um keine Carbideinschlüsse in dem weiter unten beschriebenen eutektischen Borid zu bilden. Ausserdem kann die Legierung bis zu 0,1% Zirkon enthalten, welches wünschenswert ist, um die Bildung von  $Ni_3Cb$  an den Korngrenzen (grain boundaries) der Legierung zu verhindern. Bis zu 0,1% seltene Erden können zugesetzt werden, welche als Spülmittel wirken, um schädliche Sulfidbildungen und die Bildung nadelförmiger Phasen zu verhindern, während bis zu 1% Hafnium zugesetzt werden kann, welches als Carbiddbildner wirkt und den Temperaturbereich von der Verflüssigung bis zur Verfestigung erweitert. Bekanntlich sind oft kleine Mengen Tantal mit im Handel erhältlichem Columbium vereinigt. Üblicherweise treten diese kleinen Tantalmenigen in Mengen bis zu etwa 3% des Gesamtgehaltes an Columbium und Tantal auf. In der vorliegenden Beschreibung und den Ansprüchen bedeutet daher der Ausdruck «Columbium» reines Columbium, sofern dieses erhältlich ist, oder Columbium plus eine gewisse Menge an Tantal. Eine gewisse Menge des Columbiumgehaltes kann jedoch durch reines Tantal im Verhältnis von zwei Teilen Tantal zu einem Teil Columbium ersetzt sein.

Wie aus der folgenden Beschreibung ersichtlich ist, weisen Legierungen mit den oben genannten Bereichen der Zusammensetzung niedere Wärmeexpansionscharakteristika auf und sind frei von Kerbempfindlichkeit, was sie besonders geeignet macht für die Verwendung als Legierung für Gussstücke, welche zur Verwendung innerhalb eines weiten Temperaturbereiches vorgesehen sind.

Die Eigenschaften der neuen und verbesserten Legierung gemäss der vorliegenden Erfindung sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt, welche die Analyse von fünf verschiedenen Schmelzgängen mit variierenden Mengen an Borzusätzen zeigen:

Tabelle II

| Schmelze Nr. | Analyse (Ziel) (Prozent) |       | Ni   | Co   | Cb  | Ti  | Al  | Fe   |
|--------------|--------------------------|-------|------|------|-----|-----|-----|------|
|              | C                        | B     |      |      |     |     |     |      |
| DI-939       | 0,03                     | 0,005 | 38,2 | 15,3 | 3,0 | 1,7 | 0,8 | Rest |
| DI-940       | 0,03                     | 0,050 | 38,2 | 15,3 | 3,0 | 1,7 | 0,8 | Rest |
| DI-979       | 0,02                     | 0,100 | 38,2 | 15,3 | 3,0 | 1,7 | 0,8 | Rest |
| DI-1032      | 0,02                     | 0,160 | 38,2 | 15,3 | 3,0 | 1,7 | 0,8 | Rest |
| DI-1287      | 0,02                     | 0,300 | 38,2 | 15,3 | 3,0 | 1,7 | 0,8 | Rest |

Die Schmelze Nr. DI-939 ist eine Standard-Legierung bekannter Art, ähnlich wie sie in der oben genannten US-PS 3 157 495 beschrieben ist. Eine Legierung dieser Art zeichnet sich durch eine Mikrostruktur aus, welche keine eutektische Boridphase aufweist und grosse Mengen an Porosität enthält, welche zu einer schlechten Ermüdungsbruch-Lebensdauer führt. Alle Schmelzen der oben stehenden Tabelle II

wurden in Formen gegossen, um Teststäbe zu ergeben. Diese Stäbe wurden sodann wärmebehandelt und zu Stäben von 6,50 mm (0,250 Inch) Durchmesser bearbeitet, welche sodann auf Ermüdungsbruch getestet wurden. Die Resultate dieser Tests sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt:

Tabelle III

| Schmelze Nr. | Bor** (Gew. %) | Ermüdungsbruch (649 °C/6327 kg/cm <sup>2</sup> ) |                      | Flächenreduktion (%) |
|--------------|----------------|--------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
|              |                | Lebenszeit (Stunden)                             | Ausdehnung (Prozent) |                      |
| DI-939       | 0,0052         | 0,2                                              | 2,0                  | 9,2                  |
| DI-940       | 0,050          | 0,7                                              | 1,3                  | 6,9                  |
| DI-979       | 0,094          | 66,2                                             | 3,9                  | 6,7                  |
| DI-1032      | 0,256          | 138,5                                            | 8,0                  | 9,7                  |
| DI-1032*     | 0,156          | 172,2                                            | 8,2                  | 11,2                 |

\* Kombination von glattem Zugstab und gekerbtem Zugstab.

\*\* Tatsächliche Gewichtsprozent im Gegensatz zu den Zielwerten der Tabelle II.

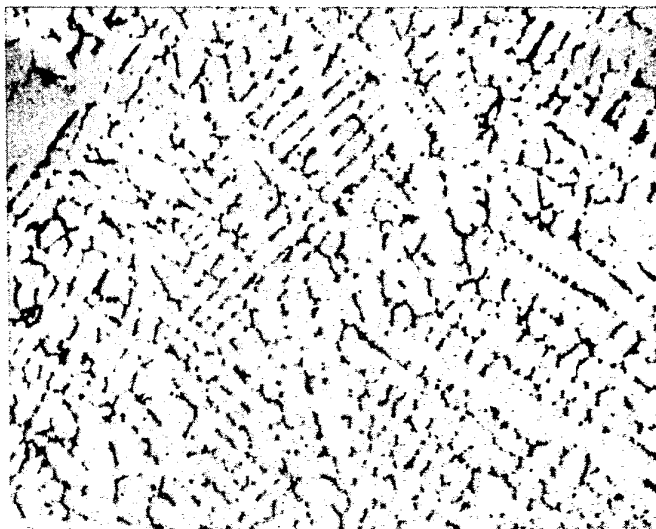
Wie aus der vorstehenden Tabelle III ersichtlich ist, weist die bekannte Standard-Legierung DI-939, welche nur 0,0052% Bor enthält, eine Ermüdungsbruch-Lebensdauer von nur 0,2 Stunden bei (649 °C/6327 kg/cm<sup>2</sup>) mit einer 2%igen Elongation und 9,2% Flächenreduktion auf. Weitere Zusätze von Bor bis zu 0,05% (Schmelze DI-940) sind nur wenig wirksam auf die Ermüdungsbruch-Lebensdauer, welche nur auf 0,7 Stunden bei 1,3% Elongation und 6,9% Flächenreduktion erhöht wird. Bei der Schmelze DI-979 mit einem Borzusatz von 0,094% ist die Ermüdungsbruch-Lebensdauer unter denselben Bedingungen sehr stark erhöht, nämlich auf 66,2 Stunden bei 3,9% Elongation und 6,7% Flächenreduktion. Borzusätze von 0,156% (Schmelze DI-1032) erzielen mehr als eine Verdoppelung der Ermüdungsbruch-Lebensdauer auf 138,5 Stunden bei 8% Elongation und 9,7% Flächenreduktion. Die Schmelze DI-1032\* ist dieselbe wie die soeben beschriebene mit der Ausnahme, dass der Teststab eine Kombination von glattem Zugstab und gekerbtem Zugstab war. Hier war die Ermüdungsbruch-Lebensdauer weiter erhöht.

Wie aus den Fig. 1A und 1B ersichtlich ist, weisen Mikrofotografien der Legierung der Schmelze DI-1032, welche 0,16% Bor enthält, grosse Mengen an eutektischem Borid und Freiheit von schädlicher Mikroschrumpfung auf. Die

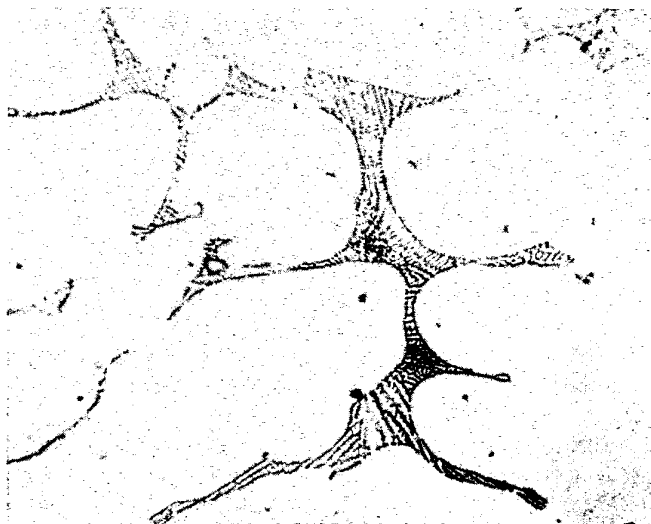
Legierung weist einen mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten von etwa  $281,46 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $5,7 \times 10^{-6} \text{ Inch/Inch/}^{\circ}\text{F}$ ) bei Zimmertemperatur bis 423 °C auf. Es wird angenommen, dass die verbesserte Giessbarkeit der erfindungsgemässen Legierung auf der Bildung von eutektischem Borid während der Verfestigung beruht.

Die Ermüdungsbruch-Eigenschaften der Schmelze DI-1287 (Tabelle II), welche 0,3% Bor enthält, wurden nicht bestimmt; hingegen zeigen Mikrofotografien dieser Legierung dieselbe grosse Menge an eutektischem Borid. Es wird angenommen, dass Borzusätze eines über 0,3% das Volumen des inneren dendrischen Eutecticums übermässig erhöhen, was zu grossen Bruchwegen führt, welche die physikalischen Eigenschaften der Legierung beeinträchtigen könnten.

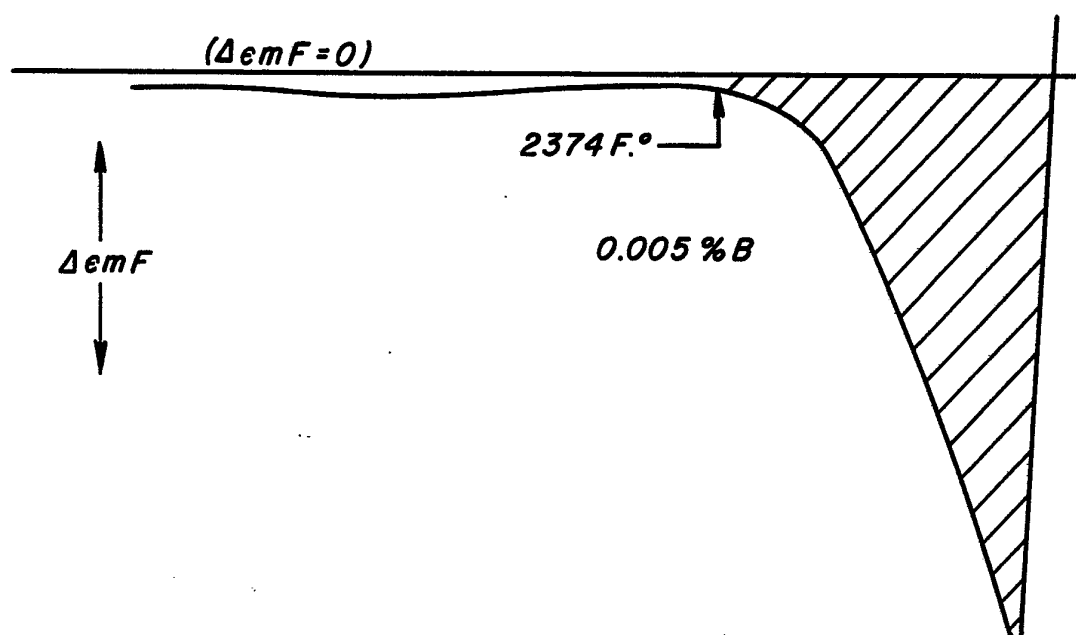
Der Unterschied in den Verfestigungseigenschaften dieser Legierung im Vergleich mit bekannten Legierungen ist aus den Kurven der Fig. 2A und 2B ersichtlich. Die obere Kurve (Fig. 2A) entspricht einer üblichen bekannten Nickel-Eisen-Legierung, welche 0,005% Bor enthält (Schmelze DI-939), während die Kurve der Fig. 2B der Schmelze DI-1032 entspricht, welche 0,16% Bor enthält. Es ist zu beachten, dass die Legierung gemäss der vorliegenden Erfindung einen breiteren Bereich von flüssigem zu festem Zustand aufweist.



***FIG. 1A.***



***FIG. 1B.***

**FIG. 2A.****FIG. 2B.**