(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1852999 B
(45)授权公告日 2012.05.30

(21)申请号 200480027085.7
(22)申请日 2004.09.15
(30)优先权数据
GM640/2003 2003.09.19 AT
(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.03.20
(86)PCT申请的申请数据
PCT/AT2004/000314 2004.09.15
(87)PCT申请的公布数据
WO2005/028692 DE 2005.03.31
(73)专利权人 奥地利普兰西股份公司
地址 奥地利乐特市
(72)发明人 帕斯卡·热埃纳
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 楼仙英
(51)Int.Cl.
C22C 27/04(2006.01)
C22C 32/00(2006.01)
C22C 1/04(2006.01)
C22C 1/10(2006.01)

(56)对比文件
JP 60075545 A,1985.04.27, 全文.
JP 60197839 A,1985.10.07, 全文.
CN 1269426 A,2000.10.11, 全文.
EP 0275580 A1,1988.07.27, 全文.
WO 9622042 A1,1996.07.25, 权利要求 1-19.
US 6090227 A,2000.07.18, 实施例 1-5,权利要求 1-2.

审查员 陈大洲

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54)发明名称

弥散强化钼-硅-硼合金

(57)摘要

本发明涉及一种钼-硅-硼合金,其含有钼或钼固溶体,其中含有等于25到90体积%的钼硅化物和钼硼硅化物,还可以包括钼硼化物,这种合金也含有0.1～5体积%的在1500℃的蒸气压＜5000Pa的一种或多种细小分散形式的氧化物或混合氧化物。氧化物添加剂不仅提高了热强度,也极大地增加了延展性。

CN 1852999 B

1. 一种钼－硅－硼 (Mo-Si-B) 合金，包括金属间相的钼硅化物和钼硼硅化物，选择地包括钼硼化物，其中金属间相成分的总含量是 25 到 90 体积％，进一步微结构成分的含量＜ 5 体积％，其余成分是钼或钼固溶体，其特征在于，所述的钼－硅－硼合金包括 0.1 ～ 8.9 重量％的硅，0.1 ～ 5.3 重量％的硼，所述合金含有 0.1 ～ 5 体积％的，在 1500℃下的蒸气压为＜ 5000Pa 的，金属的一种或多种氧化物；所述金属选自包括钇 (Y)、镧系元素、锆 (Zr)、铪 (Hf)、钛 (Ti)、铝 (Al)、钙 (Ca)、镁 (Mg) 和锶 (Sr) 的一组金属，其余为钼。

2. 根据权利要求 1 所述的钼－硅－硼合金，其特征在于，所述一种氧化物或多种氧化物的平均颗粒大小＜ 5μm。

3. 根据前述权利要求 1 所述的钼－硅－硼合金，其特征在于，所述一种氧化物或多种氧化物的蒸气压＜ 50Pa。

4. 根据前述权利要求 1 所述的钼－硅－硼合金，其特征在于，所述一种氧化物或多种氧化物源自包括金属钇 (Y)、镧系元素、锆 (Zr)、铪 (Hf)、钛 (Ti)、铝 (Al)、钙 (Ca)、镁 (Mg) 和锶 (Sr) 的氧化物的一组氧化物。

5. 根据前述权利要求 1 所述的钼－硅－硼合金，其特征在于，所述钼硅化物和钼硼硅化物的总含量等于 40 ～ 80 体积％。

6. 根据前述权利要求 1 所述的钼－硅－硼合金，其特征在于，所述钼固溶体含有一种或多种金属，所述金属选自包括铼 (Re)、钛 (Ti)、锆 (Zr)、铪 (Hf)、钒 (V)、铌 (Nb)、钽 (Ta)、铬 (Cr) 和铝 (Al) 的一组金属。

7. 根据前述权利要求 1 所述的钼－硅－硼合金，其特征在于，所述钼－硅－硼合金包括 2 ～ 6 重量％的硅，0.5 ～ 2 重量％的硼和 0.2 ～ 1 体积％的氧化钇 (Y_2O_3)，其余为钼。

8. 根据前述权利要求 1 所述的钼－硅－硼合金，其特征在于，所述钼－硅－硼合金包括 0.1 ～ 8.9 重量％的硅，0.1 ～ 5.3 重量％的硼，1 ～ 25 重量％的铌 (Nb)，0.1 ～ 5 体积％金属的一种或多种氧化物，所述金属选自包括钇 (Y)、镧系元素、锆 (Zr)、铪 (Hf)、钛 (Ti)、铝 (Al)、钙 (Ca)、镁 (Mg) 和锶 (Sr) 的一组金属，其余为钼。

9. 根据前述权利要求 1 所述的钼－硅－硼合金，其特征在于，所述钼－硅－硼合金包括 2 ～ 6 重量％的硅，0.5 ～ 2 重量％的硼，0.2 ～ 1 体积％的氧化钇 (Y_2O_3)，5 ～ 10 重量％的铌 (Nb)，其余为钼。

10. 根据权利要求 1 ～ 9 中任一所述的钼－硅－硼合金的制备方法，其特征在于，所述一种氧化物或多种氧化物用机械熔合的方法磨成合金粉末，所述粉末是基本的粉末或预熔合的粉末形式；所述机械熔合而成的粉末用热压制法进行致密化。

弥散强化钼－硅－硼合金

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钼－硅－硼合金，包括金属间相的钼硅化物和钼硼硅化物，还可以包括钼硼化物，其中所有的金属间相成分含量等于25到90体积％，进一步的微结构成分的比例＜5体积％，其余的成分包括钼或钼固溶体。

背景技术

[0002] 由于在高温下具有优异的机械强度，钼和钼合金在技术领域得到广泛使用。这种合金的一个问题是在温度高于约600℃时的低抗氧化性。同样有大量的已知技术被用于改善氧化性能。这些技术包括从涂覆表面保护层到熔合的方法。

[0003] EP 0804627描述了一种抗氧化的钼合金，其中含有钼基质，和分散在其中的金属间相，其包括10～70体积％的钼－硼－硅化物，还可能包括最多20体积％的钼硼化物，也可能包括最多20体积％的钼硅化物。除了钼，该合金还含有碳(C)、钛(Ti)、铪(Hf)、锆(Zr)、钨(W)、铼(Re)、铝(Al)、铬(Cr)、钒(V)，铌(Nb)、钽(Ta)、硼(B)和硅(Si)，上述元素的存在形式除了上述的相，还可以是钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、铝(Al)中的一种或多种元素以0.3～10重量％存在于钼(Mo)固溶体相。该合金也可能含有最多2.5体积％的碳化物。该合金可以用各种方法制成，优选的是粉末冶金工艺或分层沉积法。在高于540℃的温度，EP 0804627描述的合金会形成防止氧气进一步渗透入合金体内部的硼硅化物层。钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)或铝(Al)之类元素的添加促进硼硅化物层润湿，提高其熔点，使硼硅化物层下形成一层高熔点的氧化物层，该层减少进一步的氧气进入内部。

[0004] 碳化物的添加使机械强度提高。此类合金的一个缺点是其断裂韧度低。这不仅限制了其在工业上的应用，也导致由其生产的组件的成型困难。比如，具有根据抗氧化性优化的硅和硼含量的合金（约4重量％的硅，约1.5重量％的硼）不再能用变形技术生产。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种具有高强度抗氧化的钼－硅－硼合金，其与已知的合金比，在约1000℃时，具有改善的断裂韧度和变形性能。

[0006] 本发明的目的由钼－硅－硼合金实现，该合金含有0.1～5体积％的一种或多种在1500℃的蒸气压＜5000Pa(5×10^{-2}bar)的氧化物或混合氧化物。

[0007] 本发明的物质含有金属间相的钼硅化物和钼硼硅化物，还可以包括钼硼化物和钼或钼固溶体，也可能含有进一步的微结构成分，实验表明这些进一步的成分的含量必须＜5体积％。Mo_3Si和Mo_5SiB_2可作为优选的钼硅化物和钼硼硅化物相。在1500℃的蒸气压＜5000Pa(5×10^{-2}bar)的氧化物或混合氧化物在这种合金基质中以精细分散的形式存在。优选的平均颗粒大小＜5μm。

[0008] 发现向钼－硅－硼合金添加氧化物不仅如同对于其它的弥散强化(OxideDispersion Strengthened，ODS)合金一样可以增加强度，出乎意料地，还能大大改善延展性。例如，具有本发明结构的合金与硅和硼含量相同、但没有添加本发明的氧化物的

现有技术的钼－硅－硼合金相比，在1200℃的断裂伸长因子至少高3倍。需要在1500℃的蒸气压＜(5000Pa 5×10^{-2}bar)以确保有效的加工性能。本发明中的优选氧化物包括：氧化钇(Y_2O_3)、氧化锆(ZrO_2)、氧化铪(HfO_2)、氧化钛(TiO_2)、氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)和氧化锶(SrO)。若用混合氧化物，也能达到本发明所述的效果。

[0009] 另外，本发明的合金也可包括与钼形成固溶体的元素，包括铼(Re)、钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、铬(Cr)和铝(Al)，优选的是添加铌(Nb)。向含有8.8原子％的硅，7.6原子％的硼和0.5体积％的氧化钇的钼－硅－硼合金添加5原子％的铌(Nb)使在1000℃的试验温度下抗张强度提高5％，同时断裂伸长增加80％。

[0010] 若硅含量是0.1～8.9重量％而且硼含量是0.1～5.3重量％，则优选的硅和硼含量的选择方法是，钼－硅－硼三种材料系统中的成分在Mo-Mo_3Si-T_2(Mo_5SiB_2)-Mo_2B范围之内。在强度、蠕变破裂强度、断裂韧度和氧化性质方面都优越的浓度范围是2～6重量％的硅，0.5～2重量％的硼和0.2～1体积％的氧化物。如果使用合适的粉末冶金技术，则可以保证添加的氧化物在合金基质中以足够精细和均匀地存在。在这种情况下，用机械合金熔合法来处理含有相应成分的粉末混合物时，可以使用基本的粉末和预熔合的粉末。所使用的设备是标准高能磨粉机，比如超微磨碎机、球磨或振动磨。为了避免熔合成分发生氧化，有益的是制粉工艺在氢气存在下进行。热等静压已经被证明是一种合适的压制方法。在本例中，磨后的粉末进入钼合金制的容器，其以真空密闭方式焊接封闭，在1300℃～1500℃温度范围内压制。还可以使用其它的压力辅助的热压制过程，比如粉末挤压。为了精制和均匀化微结构，有益的是将压制后的材料进行成形处理。若热压制是真空烧结而成的，则上述方法特别有益。在本例中，烧结后粗糙的金属间相成分被粉碎。氧化物添加剂防止金属间相成分在热机械处理中变得更加粗糙。另外，还防止了再结晶，特别是富钼相成分的再结晶。

[0011] 除了粉末冶金工艺技术，理论上也可以使用熔融冶金生产工艺。在本发明中，特别指喷雾压制工艺，其中在喷雾相中混合氧化物添加剂。

具体实施方式

[0012] 以下在实施例的基础上进一步详细描述本发明。

[0013] 实施例1

[0014] 将费希尔(Fisher)法测得的平均颗粒尺寸为0.8μm的氧化钇0.5重量％与颗粒尺寸为4.12μm的钼96.5重量％，颗粒尺寸为4.41μm的硅3.1重量％，还有颗粒尺寸0.92μm的硼1.14重量％混合，然后机械熔合。该机械熔合在氢气存在下在超微磨碎机内进行。超微磨碎机容积50升，其中使用质量100公斤、直径9mm的铁－铬－镍合金球。磨碎时间10小时。经过机械熔合，用X射线衍射(XRD)只检测出钼和氧化钇(Y_2O_3)。然后将粉末引入钼基合金制的容器。抽空该容器，用真空密闭方式焊接封闭。用间接熔炉加热容器和粉末，达到1500℃温度，通过挤压而致密化。挤压率是1：6。上述方法制得的压出半成品通过腐蚀和车削工艺制得有抗拉强度的样品。作为对比，用上述方法制备一种不含氧化钇的材料，本发明的样品和对照样品用应变率10^{-4}秒$^{-1}$的热拉力试验来检测。逐渐地升高实验温度，直到受测实验样品被拉伸了至少10％。对于本发明的样品而言，测得的温度是1000℃。对于不含氧化钇的材料，温度是1300℃。相应地在1300℃处，本发明的样品强度

值是 300Mpa，不含氧化钇的材料强度值是 200Mpa。

[0015] 实施例 2

[0016] 将平均颗粒尺寸为 0.2μm 的 $La(OH)_3$ 0.7 重量%与颗粒尺寸为 4.25μm 的钼 93.9 重量%，颗粒尺寸为 4.30μm 的硅 3.9 重量%，还有颗粒尺寸为 1.15μm 的硼 1.4 重量%混合，然后进行机械熔合。机械熔合仍在超微磨碎机内，在氢气存在下进行 10 小时。将粉末在 200MPa(2000bar) 下进行冷等静压，然后通过在氢气存在下进行 1350℃ /5 小时的烧结处理致密化。密度测定结果显示能够获得理论密度 (8.7g/cm^3) 的 91%。由于开孔率可忽略不记，因此可以无需容器而直接用热等静压进行进一步的致密化。此时用到的温度是 1500℃，压力 198MPa(1980bar)，热等静压 (HIP) 时间是 4 小时。热等静压后的密度是 9.5g/cm^3，相当于理论密度的 99%。将这种合金的样品在 1200℃进行氧化处理。在 1，3，10 和 30 小时后测量重量。上述值以及测量不含氧化物添加剂，但是其它组分相同，制备方法也相同的材料所得值请见下表。

[0017]

材料	在实验温度 1200℃的重量损失（mg/cm^{-2}）			
	实验时间 =1 小时	实验时间 =3 小时	实验时间 =10 小时	实验时间 =30 小时
根据本发明实施例 2 中的材料	25	42	45	46
实施例 2 中不含氧化物添加剂的材料	27	50	58	60