

(19)



(11)

EP 1 664 362 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
01.02.2012 Patentblatt 2012/05

(51) Int Cl.:
C22C 27/04 (2006.01) **C22C 32/00** (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01) **C22C 1/10** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04761036.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT2004/000314

(22) Anmeldetag: **15.09.2004**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2005/028692 (31.03.2005 Gazette 2005/13)

(54) **ODS-MOLYBDÄN-SILIZIUM-BOR-LEGIERUNG**

ODS-ALLOY OF MOLYBDENUM, SILICON AND BORON

ALLIAGE ODS MOLYBDENE-SILICIUM-BORE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **19.09.2003 AT 6402003 U**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.06.2006 Patentblatt 2006/23

(73) Patentinhaber: **PLANSEE SE
6600 Reutte (AT)**

(72) Erfinder: **JEHANNO, Pascal
6600 Höfen (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 275 580 EP-A- 0 512 632
WO-A-96/22402 US-A- 4 195 247
US-A- 5 865 909 US-A- 6 090 227**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0100, Nr. 56 (C-331), 6. März 1986 (1986-03-06) -& JP 60 197839 A (TOSHIBA KK), 7. Oktober 1985 (1985-10-07)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0092, Nr. 11 (C-300), 29. August 1985 (1985-08-29) -& JP 60 075545 A (TOSHIBA KK), 27. April 1985 (1985-04-27)**

EP 1 664 362 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Mo-Si-B-Legierung, bestehend aus den intermetallischen Phasen Molybdänsilizid und Molybdänborsilizid, wahlweise zusätzlich Molybdänborid, wobei der Summengehalt intermetallischer Phasenbestandteile 25 bis 90 Vol.% und der Anteil weiterer Gefügebestandteile gemäß Anspruch 1 beträgt und der Rest aus Molybdän oder Molybdänmischkristall besteht.

[0002] Molybdän und Molybdän-Legierungen finden wegen ihrer guten mechanischen Festigkeitseigenschaften bei hohen Temperaturen verbreitet technische Verwendung. Ein Problem dieser Legierungen ist deren geringe Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb etwa 600°C. Entsprechend vielfältig sind die bekannten Maßnahmen zur Verbesserung der Oxidationseigenschaften. Sie reichen vom Aufbringen oberflächlicher Schutzschichten bis zu legierungstechnischen Maßnahmen.

[0003] Die EP 0 804 627 beschreibt eine oxidationsbeständige Molybdän-Legierung, die aus einer Molybdän-Matrix und darin dispergierten, intermetallischen Phasenbereichen aus 10 - 70 Vol.% Mo-B-Silizid, wahlweise bis zu 20 Vol.% Mo-Borid und wahlweise bis zu 20 Vol.% Mo-Silizid besteht. Die Legierung umfasst neben Molybdän die Elemente C, Ti, Hf, Zr, W, Re, Al, Cr, V, Nb, Ta, B und Si in der Form, dass neben den oben genannten Phasen eines oder mehrere Elemente der Gruppe Ti, Zr, Hf und Al in einem Anteil von 0,3 - 10 Gew.% in der Mo-Mischkristallphase vorhanden sein muss. Wahlweise kann die Legierung bis zu 2,5 Vol.% Karbid enthalten. Die Legierung lässt sich nach verschiedenen Verfahren fertigen, vorzugsweise mittels pulvermetallurgischer Verfahren oder über Schichtabscheideverfahren. Legierungen gemäß der EP 0 804 627 bilden bei Temperaturen über 540°C eine Borsilikat-Schicht aus, die ein weiteres Eindringen von Sauerstoff ins Körperlinnere verhindert. Die Zugabe von Elementen wie Ti, Zr, Hf oder Al fördert die Benetzung der Bor-Silikatschicht, erhöht deren Schmelzpunkt und führt zur Bildung einer hochschmelzenden Oxidschicht unterhalb der Bor-Silikatschicht, welche einen weiteren Sauerstofftransport ins Innere verringert.

[0004] Die Zugabe von Karbiden führt zu einer Steigerung der mechanischen Festigkeit. Ein schwerwiegender Nachteil derartiger Legierungen ist deren niedrige Bruchzähigkeit. Es schränkt nicht nur die technische Anwendung ein, sondern erschwert und beschränkt die Formgebung von daraus gefertigten Bauteilen. So lassen sich Legierungen mit einem in Hinblick auf deren Oxidationsbeständigkeit optimalen Silizium- und Bor-Gehalt (ca. 4 Gew.% Si, ca. 1,5 Gew.% B) umformtechnisch nicht mehr herstellen.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist danach die Bereitstellung einer oxidationsbeständigen Mo-Si-B-Legierung mit hoher Festigkeit, welche gegenüber bekannten Legierungen eine verbesserte Bruchzähigkeit und ein verbessertes Umformvermögen bei Temperaturen von ca. 1000°C besitzt.

[0006] Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Mo-Si-B-Legierung, die 0,1 - 5 Vol.% eines oder mehrerer Oxide oder Mischoxide mit einem Dampfdruck bei 1500 °C von $< 5 \times 10^{-2}$ bar enthält wie gemäß Anspruch 1.

[0007] Der erfindungsgemäße Werkstoff besteht aus den intermetallischen Phasen Molybdänsilizid und Molybdänborsilizid, wahlweise auch Molybdänborid und Molybdän bzw. Molybdänmischkristall. Als bevorzugte Molybdänsilizid bzw. Molybdänborsilizid Phasen sind dabei Mo_3Si und Mo_5SiB_2 zu nennen. In dieser Legierungsmatrix sind Oxide oder Mischoxide, die einen Dampfdruck bei 1500°C von $< 5 \times 10^{-2}$ bar aufweisen, feinst verteilt. Die bevorzugte, mittlere Teilchengröße liegt dabei bei $< 5 \mu\text{m}$.

[0008] Es hat sich gezeigt, dass Oxidzusätze bei Mo-Si-B-Legierungen nicht nur, wie bei ODS-Legierungen üblich, die Festigkeit erhöhen, sondern überraschenderweise auch in hohem Maße die Duktilitätseigenschaften. So weisen Legierungen mit dem erfindungsgemäßen Aufbau eine bei 1200°C um zumindest den Faktor 3 höhere Bruchdehnung auf, als Mo-Si-B-Legierungen nach dem Stand der Technik mit gleichem Silizium- und Bor-Gehalt, jedoch ohne den erfindungsgemäßen Oxidzusätzen. Ein Dampfdruck bei 1500°C von $< 5 \times 10^{-2}$ ist erforderlich, um eine ausreichende Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. Als bevorzugte Oxide sind dabei zu nennen: Y_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO und SrO. Ein erfindungsgemäßer Effekt kann auch dann erzielt werden, wenn Mischoxide zum Einsatz kommen.

[0009] Weiters kann die erfindungsgemäße Legierung Elemente enthalten, die mit Molybdän einen Mischkristall bilden. Zu nennen sind dabei Re, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr und Al. Besonders vorteilhaft hat sich dabei ein Nb-Zusatz erwiesen. Durch die Zugabe von 5 Atom% Nb zu einer Mo-Si-B-Legierung mit 8,8 Atom% Si und 7,6 Atom% B und 0,5 Vol.% Yttriumoxid kann die Zugfestigkeit bei einer Prüftemperatur von 1000°C um 5 % gesteigert werden, bei gleichzeitiger Erhöhung der Bruchdehnung um 80 %.

[0010] Die Silizium- und Bor-Gehalte sind vorteilhafterweise so zu wählen, dass sich die Zusammensetzung im Dreistoffsystem Molybdän-Silizium-Bor im Bereich $\text{Mo-Mo}_3\text{Si-T}_2$ (Mo_5SiB_2) - Mo_2B befindet. Dies ist dann der Fall, wenn der Si-Gehalt bei 0,1 - 8,9 Gew.% und der B-Gehalt bei 0,1 - 5,3 Gew.% liegt. Ein besonders vorteilhafter Konzentrationsbereich sowohl im Hinblick auf Festigkeit, Kriechbeständigkeit, Bruchzähigkeit und Oxidationsverhalten liegt bei 2 - 6 Gew.% Si, 0,5 - 2 Gew.% B und 0,2 - 1 Vol.% Oxidanteil. Bei Anwendung geeigneter pulvermetallurgischer Verfahrenstechniken ist gewährleistet, dass die Oxidzusätze in ausreichender Feinheit und Homogenität in der Legierungsmatrix vorliegen. Dabei werden Pulvermischungen, die aus den entsprechenden Komponenten bestehen durch mechanisches Legieren behandelt, wobei sowohl elementare Pulver, als auch vorlegierte Pulver zum Einsatz kommen können. Als Aggregate sind dabei übliche Hochenergiemöhlen wie beispielsweise Attritoren, Kugelfallmöhlen oder Schwingmöh-

len geeignet. Um eine Oxidation der Legierungskomponenten zu vermeiden, ist es vorteilhaft, den Mahlprozess unter Wasserstoff durchzuführen. Als Kompaktierverfahren hat sich das heißisostatische Pressen bewährt. Dabei wird das gemahlene Pulver in eine Kanne aus einer Mo-Legierung gefüllt, vakuumdicht verschweißt und bei Temperaturen im Bereich von 1300°C - 1500°C verdichtet. Auch andere druckunterstützte Warmkompaktierverfahren, wie beispielsweise Pulverstrangpressen, können zum Einsatz kommen. Um eine Gefügefeynung und Homogenisierung zu erreichen, ist es vorteilhaft, den kompaktierten Körper einem Umformprozess zu unterziehen. Dies erweist sich besonders dann als günstig, wenn die Warmkompaktierung durch druckloses Sintern erfolgt. Dabei werden die nach dem Sintern grob vorliegenden intermetallischen Phasenanteile zerkleinert. Eine nennenswerte Vergrößerung der intermetallischen Phasenanteile während der thermomechanischen Behandlung wird durch die Oxidzusätze verhindert. Zudem wird eine Rekristallisation, speziell auch der molybdänreichen Phasenanteile, vermieden.

[0011] Neben pulvermetallurgischen Verfahrenstechniken können grundsätzlich auch schmelzmetallurgische Herstellprozesse zum Einsatz kommen. Zu nennen sind dabei besonders Sprühkompaktierverfahren, wo Oxidzusätze während der Sprühphase beigemischt werden.

[0012] Im Folgenden wird die Erfindung durch Beispiele näher beschrieben.

Beispiel 1

[0013] 0,5 Gew.% Yttriumoxidpulver mit einer mittleren Korngröße nach Fisher von 0,8 µm wurde mit 96,5 Gew.% Mo mit einer Korngröße von 4,12 µm, 3,1 Gew.% Si mit einer Korngröße von 4,41 µm und 1,14 Gew.% B mit einer Korngröße von 0,92 µm vermengt und mechanisch legiert. Das mechanische Legieren erfolgte in einem Attritor unter Wasserstoff. Das Attritorvolumen betrug 50 l und es kamen 100 kg Kugeln aus einer Fe-Cr-Ni-Legierung mit einem Durchmesser von 9 mm zum Einsatz. Die Attritierzeit betrug 10 Stunden. Nach dem mechanischen Legieren konnten mittels XRD nur Molybdän und Y₂O₃ detektiert werden. Das Pulver wurde in eine Kanne aus einer Mo-Basislegierung gefüllt. Die Kanne wurde evakuiert und vakuumdicht verschweißt. Kanne und Pulver wurden in einem Indirektofen auf eine Temperatur von 1500°C erhitzt und durch Strangpressen verdichtet. Das Strangpressverhältnis betrug dabei 1 : 6. Aus den so hergestellten Strangpresslingen wurden Zugproben mittels Erosion und Drehverfahren herausgearbeitet. Zu Vergleichszwecken wurde auch ein Werkstoff ohne Yttriumoxid hergestellt, wobei die oben erwähnten Verfahrensschritte zum Einsatz kamen. Die Charakterisierung der erfindungsgemäßen Proben und der Vergleichsproben erfolgte durch einen Warmzugversuch, wobei die Dehnrate 10⁻⁴ Sek⁻¹ betrug. Die Prüftemperatur wurde dabei sukzessive erhöht, bis eine Temperatur ermittelt werden konnte, bei der die Dehnung der geprüften Probe zumindest 10 % betrug. Bei der erfindungsgemäßen Probe konnte dabei eine Temperatur von 1000°C bestimmt werden. Beim Werkstoff ohne Oxidzusatz betrug diese 1300°C. Die korrespondierenden Festigkeitswerte bei 1300 °C betrugen dabei 300 MPa für die erfindungsgemäße Probe und 200 MPa für die Probe ohne Oxidzusatz.

Beispiel 2

[0014] 0,7 Gew.% La(OH)₃-Pulver mit einer mittleren Korngröße von 0,2 µm wurde mit 93,9 Gew.% Mo mit einer Pulverkorngröße von 4,25 µm, 3,9 Gew.% Si mit einer Pulverkorngröße von 4,30 µm und 1,4 Gew.% B mit einer Pulverkorngröße von 1,15 µm vermengt und mechanisch legiert. Das mechanische Legieren erfolgte wiederum in einem Attritor unter Wasserstoff während 10 Stunden. Das Pulver wurde kaltisostatisch bei 2000 bar verpresst und anschließend durch eine Sinterbehandlung bei 1350°C / 5 Stunden unter Wasserstoff verdichtet. Die Bestimmung der Dichte zeigte, dass 91 % der theoretischen Dichte (8,7 g/cm³) erreicht werden konnte. Da der Anteil an offener Porosität vernachlässigbar gering war, konnte eine weitere Verdichtung durch heißisostatisches Pressen ohne die Verwendung einer Kanne erfolgen. Die Temperatur betrug dabei 1500°C, der Druck 1980 bar und die HIP-Zeit 4 Stunden. Die Dichte nach dem heißisostatischen Pressen betrug 9,5 g/cm³, was 99 % der theoretischen Dichte entspricht. Aus dieser Legierung gefertigte Proben wurden einer Oxidationsbehandlung bei 1200°C unterzogen. Die Gewichtsmessung erfolgte nach 1, 3, 10 und 30 Stunden. Diese Werte und Werte eines Werkstoffes ohne Oxidzusatz, ansonsten jedoch gleicher Zusammensetzung und Herstellung, sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

Werkstoff	Gewichtsverlust bei einer Prüftemperatur = 1200 °C [mg/cm ²]			
	Prüfzeit = 1 h	Prüfzeit = 3h	Prüfzeit = 10h	Prüfzeit = 30 h
Erfindungsgemäßer Werkstoff gemäß Beispiel 2	25	42	45	46
Werkstoff ohne Oxidzusatz gemäß Beispiel 2	27	50	58	60

Patentansprüche

1. Mo-Si-B-Legierung mit 0,1 - 8,9 Gew.% Si und 0,1 - 5,3 Gew.% B bestehend aus den intermetallischen Phasen Molybdänsilizid und Molybdänborsilizid, wahlweise zusätzlich Molybdänborid, wobei der Summengehalt intermetallischer Phasenbestandteile 25 bis 90 Vol.% beträgt und der Rest aus Molybdän oder Molybdänmischkristall besteht,
dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung 0,1 - 5 Vol.% zumindest eines Oxids oder Mischoxids der Gruppe der Oxide der Metalle Y, Lanthanide, Zr, Hf, Ti, Al, Ca, Mg und Sr mit einem Dampfdruck bei 1600 °C von $< 5 \times 10^{-2}$ bar enthält.
2. Mo-Si-B-Legierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxide oder Mischoxide eine mittlere Teilchengröße $< 5 \mu\text{m}$ aufweisen.
3. Mo-Si-B-Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxide oder Mischoxide einen Dampfdruck von $< 5 \times 10^{-4}$ bar aufweisen.
4. Mo-Si-B-Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Summengehalt an Molybdänsilizid und Molybdänborsilizid 40 - 80 Vol.% beträgt.
5. Mo-Si-B-Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mo-Mischkristall ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe Re, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr und Al enthält.
6. Mo-Si-B-Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese aus 2 - 6 Gew.% Si, 0,5 - 2 Gew.% B, 0,2 - 1 Vol.% Y_2O_3 , Rest Mo besteht.
7. Mo-Si-B-Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese aus 0,1 - 8,9 Gew.% Si, 0,1 - 5,3 Gew.% B, 1 - 2b Gew.% Nb, 0,1 - 5 Vol.% eines oder mehrerer Oxide oder Mischoxide der Metalle der Gruppe Y, Lanthanide, Zr, Hf, Ti, Al, Ca, Mg und Sr, Rest Molybdän besteht.
8. Mo-Si-B-Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese aus 2 - 6 Gew.% Si, 0,5 - 2 Gew.% B, 0,2 - 1 Vol.% Y_2O_3 , 5 - 10 Gew.% Nb, Rest Molybdän besteht.
9. Verfahren zur Herstellung einer Mo-Si-B-Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** pulvermetallurgische Verfahrenstechniken zum Einsatz kommen.
10. Verfahren zur Herstellung einer Mo-Si-B-Legierung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxide oder Mischoxide durch mechanisches Legieren in das Legierungspulver, das in elementarer oder vorlegierter Form vorliegen kann, eingemahlen werden.
11. Verfahren zur Herstellung einer Mo-Si-B-Legierung nach Anspruch 9 und 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mechanisch legierte Pulver durch Warmkompaktieren verdichtet wird.

Claims

1. Mo-Si-B alloy with 0.1 - 8.9 wt.% of Si and 0.1 - 5.3 wt.% of B, comprising the intermetallic phases of molybdenum silicide and molybdenum borosilicide, optionally additionally molybdenum boride, wherein the total content of intermetallic phase constituents is 25 to 90 vol.% and the remainder comprises molybdenum or a molybdenum mixed crystal,
characterized in that the alloy contains 0.1 - 5 vol.% of at least one oxide or mixed oxide from the group of oxides of the metals Y, lanthanides, Zr, Hf, Ti, Al, Ca, Mg and Sr with a vapour pressure at 1,500 °C of $< 5 \times 10^{-2}$ bar.
2. Mo-Si-B alloy according to claim 1, **characterized in that** the oxides or mixed oxides have an average particle size of $< 5 \mu\text{m}$.
3. Mo-Si-B alloy according to one of the preceding claims, **characterized in that** the oxides or mixed oxides have a vapour pressure of $< 5 \times 10^{-4}$ bar.

4. Mo-Si-B alloy according to one of the preceding claims, **characterized in that** the total content of molybdenum silicide and molybdenum borosilicide is 40 - 80 vol. %.
- 5 5. Mo-Si-B alloy according to one of the preceding claims, **characterized in that** the Mo mixed crystal contains one or more metals from the group of Re, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr and Al.
6. Mo-Si-B alloy according to one of the preceding claims, **characterized in that** this comprises 2 - 6 wt. % of Si, 0.5 - 2 wt. % of B, 0.2 - 1 vol. % of Y_2O_3 and Mo as the remainder.
- 10 7. Mo-Si-B alloy according to one of the preceding claims, **characterized in that** this comprises 0.1 - 8.9 wt. % of Si, 0.1 - 5.3 wt. % of B, 1 - 25 wt. % of Nb, 0.1 - 5 vol. % of one or more oxides or mixed oxides of the metals of the group Y, lanthanides, Zr, Hf, Ti, Al, Ca, Mg and Sr and molybdenum as the remainder.
- 15 8. Mo-Si-B alloy according to one of the preceding claims, **characterized in that** this comprises 2 - 6 wt. % of Si, 0.5 - 2 wt. % of B, 0.2 - 1 vol. % of Y_2O_3 , 5 - 10 wt. % of Nb and molybdenum as the remainder.
9. Process for the preparation of an Mo-Si-B alloy according to one of the preceding claims, **characterized in that** powder metallurgy process techniques are employed.
- 20 10. Process for the preparation of an Mo-Si-B alloy according to claim 9, **characterized in that** the oxides or mixed oxides are ground by mechanical alloying into the alloy powder, which can be in elemental or prealloyed form.
11. Process for the preparation of an Mo-Si-B alloy according to claim 9 and 10, **characterized in that** the mechanically alloyed powder is compacted by thermal compacting.

Revendications

- 30 1. Alliage Mo-Si-B à teneurs en poids de 0,1 à 8,9% en Si et 0,1 à 5,3% en B se composant des phases intermétalliques siliciure de molybdène et borosiliciure de molybdène, et à volonté en outre de borure de molybdène, dans lequel la somme des teneurs des composants des phases intermétalliques est de 25 à 90% en volume et le solde se compose de molybdène ou de solution solide de molybdène,
caractérisé en ce que
l'alliage contient 0,1 à 5 % en volume d'au moins un oxyde ou oxyde mixte du groupe des oxydes des métaux Y, lanthanides, Zr, Hf, Ti, Al, Ca, Mg et Sr, à pression de vapeur $< 5 \times 10^{-2}$ bar à 1.500°C.
- 35 2. Alliage Mo-Si-B selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la granulométrie moyenne des oxydes ou oxydes mixtes est $< 5 \mu m$.
- 40 3. Alliage Mo-Si-B selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la pression de vapeur des oxydes ou oxydes mixtes est $< 5 \times 10^{-4}$ bar.
- 45 4. Alliage Mo-Si-B selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la somme des teneurs volumiques en siliciure de molybdène et borosiliciure de molybdène est de 40 à 80%.
5. Alliage Mo-Si-B selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution solide de Mo contient un ou plusieurs métaux du groupe Re, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr et Al.
- 50 6. Alliage Mo-Si-B selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** se compose de 2 à 6% en poids de Si, 0,5 à 2% en poids de B, 0,2 à 1 % en volume de Y_2O_3 , solde Mo.
7. Alliage Mo-Si-B selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** se compose de 0,1 à 8,9% en poids de Si, 0,1 à 5,3% en poids de B, 1 à 25% en poids de Nb, 0,1 à 5% en volume d'un ou plusieurs oxydes ou oxydes mixtes des métaux du groupe Y, lanthanides, Zr, Hf, Ti, Al, Ca, Mg et Sr, solde Molybdène.
- 55 8. Alliage Mo-Si-B selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** se compose de 2 à 6% en poids de Si, 0,5 à 2% en poids de B, 0,2 à 1 % en volume de Y_2O_3 , 5 à 10% en poids de Nb, solde Molybdène.

EP 1 664 362 B1

9. Procédé de fabrication d'un alliage Mo-Si-B selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par** l'emploi de technologies de métallurgie des poudres.
- 5 10. Procédé de fabrication d'un alliage Mo-Si-B selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** les oxydes ou oxydes mixtes sont introduits en broyeur pour les allier mécaniquement dans la poudre d'alliage qui peut être sous forme élémentaire ou préalliée.
- 10 11. Procédé de fabrication d'un alliage Mo-Si-B selon la revendication 9 ou 10, **caractérisé en ce que** la poudre alliée mécaniquement est comprimée par compactage à chaud.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0804627 A [0003]