



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **O 207 268**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
16.08.89

⑮ Int. Cl.4: **C22C 21/00**

㉑ Anmeldenummer: **86106579.5**

㉒ Anmeldetag: **14.05.86**

⑭ **Aluminiumlegierung, geeignet für rasche Abkühlung aus einer an Legierungsbestandteilen übersättigten Schmelze.**

⑩ Priorität: **26.06.85 CH 2712/85**

⑦ Patentinhaber: **BBC Brown Boveri AG, Haselstrasse,
CH-5401 Baden(CH)**

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.87 Patentblatt 87/2

⑧ Erfinder: **Couper, Malcolm James, Dr.,
Ehrendingerstrasse 43, CH-5400 Ennetbaden(CH)**

⑮ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.08.89 Patentblatt 89/33

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI SE

⑯ Entgegenhaltungen:
**FR-A-1 034 260
US-A-4 347 076**

**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 102, Nr. 6, 11.
Februar 1985, Seite 237, Zusammenfassung Nr. 49640x,
Columbus, Ohio, US; W.W. PARK et al.: "The aging
phenomena in rapidly quenched aluminum-chromium-X
alloys"**

**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 6, 6.
August 1984, Seite 236, Zusammenfassung Nr. 42250r,
Columbus, Ohio, US**

EP O 207 268 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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 Erfindung geht aus von einer Aluminiumlegierung, geeignet für rasche Abkühlung aus einer an Legierungsbestandteilen übersättigten Schmelze nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 1.

Aus der Pulvermetallurgie ist bekannt, dass die Eigenschaften von gepressten und gesinterten bzw. heissgepressten Körpern aus Aluminiumlegierungen weitgehend durch die Eigenschaften des verwendeten Pulvers bestimmt werden. Neben der chemischen Zusammensetzung spielen Partikelgrösse und Mikrostruktur eine wesentliche Rolle. Letztere beiden hängen nun wiederum wesentlich von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Diese sollte so hoch wie möglich sein. Um zu höheren Warmfestigkeiten von Körpern aus Aluminiumlegierung zu gelangen sind schon verschiedene Verfahren und Werkstoffzusammensetzungen vorgeschlagen worden (Vergl. US-A-4 379 719; US-A-4 389 258; EP-A-0 000 287). Durch hohe Abkühlungsgeschwindigkeiten werden Seigerungen vermieden und die Löslichkeitsgrenze für Legierungselemente erhöht, so dass durch geeignete Warmbehandlung oder thermomechanische Behandlung feinere Ausscheidungen mit höheren Festigkeitswerten erzielt werden können. Ausserdem besteht die Möglichkeit der Bildung vorteilhafter metastabiler Phasen, die sich unter konventionellen Abkühlungsbedingungen nicht einstellen lassen. Weitere günstige Eigenschaften, die sich durch hohe Abkühlungsgeschwindigkeiten erzielen lassen, sind erhöhter Korrosionswiderstand und bessere Zähigkeit der Legierungen.

Die in obigen Veröffentlichungen zitierten Aluminiumlegierungen gehören vorwiegend einem Typ mit verhältnismässig hohen Eisengehalten an. Diese haben im als Pulver, Flocken, Bänder nach rascher Abkühlung aus einer Schmelze vorliegenden primären Erstarrungszustand sehr hohe Festigkeiten und bereiten bei der nachfolgenden Verdichtung zu Presskörpern Schwierigkeiten. Entweder werden höhere Drücke oder höhere Temperaturen benötigt, was einerseits aufwendig ist, andererseits die Gefahr in sich schliesst, die optimale Mikrostruktur für das Enderzeugnis nicht zu erreichen (Vergl. J. Duszcuzyk and P. Jongenburger, TMS-AIME Meeting, New York, 24 - 28 Geb. 1985; R. J. Wanhill, PM Aerospace Materials Conference, Berne, Nov. 1984; G.J. Hildeman, D.J. Lege and A.K. Vasudevan, High Strength PM Aluminum Alloys, eds. Koczak and Hildeman, 1982, p. 249).

Chrom- und manganhaltige Aluminiumlegierungen, welche die Bildung von übersättigten festen Lösungen ermöglichen sind weicher und duktiler und demzufolge als Pulver besser zu verdichten und zu verarbeiten (Vergl. P. Furrer and H. Warlimont, Mat. Sci. and Eng. 28, 1977, 127; R. Yearim and D. Scheckman, Met. Trans A, 13A, 1891-1898, 1982; EP-A-0 105 595; I.R. Hughes, G. J. Marshall and W. S. Miller, 5th Conference on Rapidly Quenched Metals, Würzburg, Sept. 1984).

Obwohl zurzeit beachtliche Resultate, insbesondere erhöhte Warmfestigkeit im Temperaturbereich von 250 bis 300°C - wo konventionelle Aluminiumle-

gierungskörper praktisch keine nennenswerten Festigkeitseigenschaften mehr anbieten konnten - erreicht werden konnten, lassen die Eigenschaften der vorgeschlagenen pulvermetallurgisch hergestellten Werkstücke noch zu wünschen übrig. Dies gilt insbesondere für die warmfestigkeit, die Zähigkeit die Duktilität und die Ermüdungsfestigkeit, im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca. 250°C.

Es besteht daher ein grosses Bedürfnis nach weiterhin verbesserten Legierungen zur Herstellung von geeigneten Pulvern, insbesondere bezüglich ihrer kombinierten Eigenschaften.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Aluminiumlegierungen anzugeben, die sich für die Herstellung von ultrafeinkörnigen Pulvern aus an Legierungsbestandteilen übersättigten Schmelzen mit verbesserten mechanischen und Gefügeeigenschaften gut eignen. Es sollen insbesondere Zusammensetzungen angestrebt werden, welche unter den vorgeschlagenen Abkühlungsbedingungen duktile, leicht verarbeitbare Strukturen und Phasen bilden, welche sich durch geeignete Wärmebehandlungen in ihren Festigkeitseigenschaften und ihrer Zähigkeit noch steigern lassen.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmale gelöst.

Der Leitgedanke der Erfindung besteht darin, die Eigenschaften der binären Al/Cr-Legierungen (übersättigte feste Lösung, Bildung von Al_3Cr_2 -Dispersoiden durch Zulegieren von Vanadium und gegebenenfalls von geringen Mengen weiterer Zusätze zu verbessern. Durch die Möglichkeit der Bildung der intermetallischen Verbindung Al_{10}V , welche eine niedrige Dichte, also ein grosses spezifisches Volumen aufweist, wird im Endprodukt der Volumenanteil an festigkeitssteigenden fein verteilten Dispersoiden drastisch erhöht. Ausserdem wirkt sich die gleichzeitige Anwesenheit von Chrom und Vanadium durch gegenseitige unterstützende Wirkung günstig auf die thermische Stabilität, die Warmfestigkeit und die Zähigkeit bei gleichzeitig guter Duktilität der Legierung aus.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele beschrieben.

Ausführungsbeispiel 1:

Es wurde eine Aluminiumlegierung der nachfolgenden Zusammensetzung hergestellt:

Cr	=	5 Gew.-%
V	=	2 Gew.-%
Al	=	Rest

Zunächst wurde aus den reinen Komponenten Al, Cr und V im Induktionsofen unter Vakuum im Siliziumkarbidiegel eine Legierung erschmolzen und in einen wassergekühlte Kupferkokille abgegossen. Der erstarnte Gussbarren wog ca. 1,5 kg. Er wurde mechanisch in kleinere Stücke zerteilt, welche in einen Siliziumkarbidiegel der Zerstäubungsvorrich-

tung gegeben wurden. Der Behälter dieser Vorrichtung wurde hierauf bis auf einen Restdruck von ca. 1,5 Pa evakuiert, mit Stickstoff geflutet, nochmals evakuiert, wieder mit Stickstoff geflutet und ein weiteres Mal evakuiert. Unter diesen Bedingungen wurde die Charge mittels einer induktiven Heizvorrichtung geschmolzen und auf eine Temperatur von 1150 °C gebracht. Nun wurde der Behälter mit Stickstoff gefüllt und die induktive Heizung abgestellt. Durch Anheben des Graphitstopfens im Tiegel wurde dessen Bodenöffnung freigegeben und die Schmelze der darunter befindlichen Zerstäubungsdüse zugeführt. Diese, mit einer zentralen, axial in der Höhe verschiebbaren Hülse ausgerüsteten Düse wurde nun mit Stickstoff unter einem Druck von 8 MPa beaufschlagt. Das im Stickstoffstrom suspendierte Pulver wurde anschliessend in einem Zyklon ausgeschieden. Nach ca. 3 min war die Zerstäubung beendet. Die Betriebsparameter - geringe Zuflussgeschwindigkeit der Schmelze, hohe Gasgeschwindigkeit des zerstäubenden Stickstoffs - wurden so eingestellt, dass ein Pulver von sehr feiner Körnung erzeugt wurde. Der grösste Partikeldurchmesser des Pulvers war 40 µm, der Durchschnitt ca. 25 µm. Allenfalls anfallende, das Mass von 40 µm übersteigende Partikel wurden durch ein Sieb zurückgehalten. Bei dieser Art von Zerstäubungsprozess betrug die mittlere Abkühlungsgeschwindigkeit für die zu Partikeln zerstäubten Legierungströpfchen über 10⁶°C/s.

Das Legierungspulver wurde nun in eine dünnwandige zylindrische Aluminiumdose von 70 mm Durchmesser und 250 mm Höhe abgefüllt. Die Dose wurde evakuiert, auf 450°C aufgeheizt und unter Vakuum bei dieser Temperatur während 2 h belassen. Der Restgasdruck betrug ca. 0,15 Pa. Die Dose wurde dann durch Zusammendrücken des Absaugstutzens vakuumdicht verschlossen und in eine Presse eingelegt. Das eingekapselte Legierungspulver wurde bei 450°C auf 96 % der theoretischen Dichte des kompakten Werkstoffs verdichtet. Der verdichtete und abgekaltete Rohling wurde durch mechanische Bearbeitung von seiner Aluminiumhülle befreit und als Pressbolzen in eine Strangpresse eingesetzt. Es wurde ein Stab von 15 mm Durchmesser bei einer Temperatur von 460°C gepresst (Reduktionsverhältnis 1:22).

Während der Durchführung des Verfahrens sowie am Endprodukt wurden die Festigkeits- und Duktilitätswerte überwacht. Am frisch aus der Schmelze erstarrten Material ohne jegliche Wärmebehandlung konnte unter anderem eine Vickershärte von 120 (HV) gemessen werden, woraus sich auf gute Duktilität schliessen liess. An einem fertigen stranggepressten Probekörper wurde die Vickershärte bei Raumtemperatur nach einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 400°C und einer Dauer von 1 h mit 190 (HV) bestimmt. Dieser Anstieg zeigt nicht nur die markante Wirkung der härtenden Dispersoide sondern auch deren hervorragende thermische Stabilität.

Ausführungsbeispiel 2:

Die zu untersuchende Aluminiumlegierung hatte folgende Zusammensetzung:

5	Cr	=	4,5 Gew.-%
10	V	=	2,5 Gew.-%
	Al	=	Rest

Aus passenden Al/Cr- und Al/V-Vorlegierungen wurde im Tonerdetiegel unter Inertgasatmosphäre im Induktionsofen eine Legierung erschmolzen und ein Barren von ca. 1 kg Masse gegossen. 400 g dieses Barrens wurden in einer Vorrichtung induktiv geschmolzen und als Strahl unter hohem Druck in erster Gasphase gegen den Umfang einer mit 12 m/s Umfangsgeschwindigkeit vorliegenden, gekühlten Kupferscheibe geschleudert sogenanntes "meltspinning"-Verfahren). Durch die hohe Abkühlungsgeschwindigkeit wurde ein ultra-feinkörniges Band von ca. 30µm Dicke erzeugt. Das Band wurde zerstossen und zu feinkörnigem Pulver zermahlen. Daraufhin wurde eine zylindrische Kapsel aus duktilem Aluminiumblech von 60 mm Durchmesser und 60 mm Höhe mit dem Pulver gefüllt, evakuiert und verschweisst. Dann wurde die gefüllte Kapsel bei 420°C unter einem Druck von 200 MPa zur vollen theoretischen Dichte heissgepresst. Die Kapsel wurde durch mechanische Bearbeitung entfernt und der gepresste Körper als Pressbolzen von 40 mm Durchmesser in eine Strangpresse mit einem Reduktionsverhältnis von 25:1 eingesetzt und bei 400°C zu einem Stab von 8 mm Durchmesser verpresst.

Die Prüfung ergab folgende Resultate: Das primär aus der übersättigten Schmelze durch schnelle Abkühlung erstarrte Band wies eine Vickershärte von 135 (HV) auf. Der fertige stranggepresste Körper wurde einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 400°C und einer Dauer von 2 h unterzogen. Er zeigte eine Vickershärte von 205 (HV), was auf hohe Festigkeit schliessen liess.

Ausführungsbeispiel 3:

Es wurde zunächst eine Aluminiumlegierung der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

50	Cr	=	5,1 Gew.-%
55	V	=	3,0 Gew.-%
	Al	=	Rest

Die Legierung wurde nach dem unter Beispiel 1 angegebenen Verfahren zu einem ultrafeinkörnigen Pulver von 20 µm mittlerer Partikelgrösse zerstäubt, verdichtet, gepresst und zu einem Rundstab weiterverarbeitet.

Die Probekörper zeigten folgende Festigkeitswerte:

– Unbehandelt, Raumtemperatur:

Zugfestigkeit	=	520 MPa
Bruchdehnung	=	10%

– Nach einer Wärmebehandlung bei 250°C/100 h, geprüft bei einer Temperatur von 250°C:

Warmzugfestigkeit	=	300 MPa
Bruchdehnung	=	25%

Die letzteren Werte lassen die ausgezeichneten Festigkeits-, Zähigkeits- und Duktilitätseigenschaften dieser Legierung erkennen. Sie liegen bei einer Temperatur von 250°C immer noch so hoch wie diejenigen konventioneller, nach üblichen Methoden hergestellter Aluminiumlegierungen bei Raumtemperatur.

Ausführungsbeispiel 4:

Die erschmolzene Legierung hatte folgende Zusammensetzung:

Cr	=	4,5 Gew.-%
V	=	2,0 Gew.-%
Mo	=	1,0 Gew.-%
Al	=	Rest

Bei der Herstellung wurde genau gleich wie unter Beispiel 2 angegeben, vorgegangen.

Das aus der Schmelze direkt erstarrte Band hatte eine Vickershärte von 140 (HV). Der fertige Probenkörper wies nach einer Wärmebehandlung bei 400°C während einer Dauer von 1 h eine Vickershärte (bei Raumtemperatur gemessen) von 185 (HV) auf.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Die Aluminiumlegierung kann prinzipiell aus 2 bis 5,5 Gew.-% Cr, 2 bis 5,5 Gew.-% V sowie gegebenenfalls einem oder mehreren der Metalle Mo, Zr, Ti oder Fe in einem Gehalt von total höchstens 1 Gew.-%, Rest Al bestehen, wobei der totale Gehalt an allen Legierungselementen höchstens 10 Gew.-% beträgt.

Die Aluminiumlegierung soll vorzugsweise mindestens 1,2 Gew.-% der Phase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ und mindestens 1,1 Gew.-% der Phase Al_{10}V eingelagert in eine feste Lösung enthalten.

Das Gefüge der Aluminiumlegierung soll ferner vorzugsweise mindestens 1,2 Gew.-% der Phase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ und mindestens 1,1 Gew.-% der Phase Al_{10}V als fein verteiltes Dispersoid von höchstens 0,1 µm Partikeldurchmesser enthalten.

Patentansprüche

1. Aluminiumlegierung, geeignet für rasche Abkühlung aus einer an Legierungsbestandteilen übersättigten Schmelze, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus 2 bis 5,5 Gew.-% Cr, 2 bis 5,5 Gew.-% V, Rest Al oder dass sie aus 2 bis 5,5 Gew.-% Cr, 2 bis 5,5 Gew.-% V, sowie einem oder mehreren der Metalle Mo, Zr, Ti oder Fe in einem Gehalt von total höchstens 1 Gew.-%, Rest Al besteht, und dass der totale Gehalt an allen Legierungselementen höchstens 10 Gew.-% beträgt.

2. Aluminiumlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 Gew.-% Cr und 2 Gew.-% V enthält.

3. Aluminiumlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 4,5 Gew.-% Cr und 2,5 Gew.-% V enthält.

4. Aluminiumlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 4,5 Gew.-% Cr, 2 Gew.-% V und 1 Gew.-% Mo enthält.

5. Aluminiumlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5,1 Gew.-% Cr und 3,0 Gew.-% V enthält.

6. Aluminiumlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 1,2 Gew.-% der Phase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ und mindestens 1,1 Gew.-% der Phase Al_{10}V eingelagert in eine feste Lösung enthält.

7. Aluminiumlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 1,2 Gew.-% der Phase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ und mindestens 1,1 Gew.-% der Phase Al_{10}V als fein verteiltes Dispersoid von höchstens 0,1 µm Partikeldurchmesser enthält.

Claims

1. Aluminium alloy suitable for rapid quenching from a melt supersaturated with alloy components, characterized in that it consists of 2 to 5.5% by weight of Cr and 2 to 5.5% by weight of V, the remainder being Al, or in that it consists of 2 to 5.5% by weight of Cr, 2 to 5.5% by weight of V, and one or more of the metals Mo, Zr, Ti or Fe in a total amount of not more than 1% by weight, the remainder being Al, and in that the total content of all alloy elements is not more than 10% by weight.

2. Aluminium alloy according to Claim 1, characterized in that it contains 5% by weight of Cr and 2% by weight of V.

3. Aluminium alloy according to Claim 1, characterized in that it contains 4.5% by weight of Cr and 2.5% by weight of V.

4. Aluminium alloy according to Claim 1, characterized in that it contains 4.5% by weight of Cr, 2% by weight of V and 1% by weight of Mo.

5. Aluminium alloy according to Claim 1, characterized in that it contains 5.1% by weight of Cr and 3.0% by weight of V.

6. Aluminium alloy according to Claim 1, characterized in that it contains at least 1.2% by weight of the phase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ and at least 1.1% by weight of the phase Al_{10}V incorporated in a solid solution.

7. Aluminium alloy according to Claim 1, characterized in that it contains at least 1.2% by weight of the

phase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ and at least 1.1% by weight of the phase Al_{10}V as a finely divided dispersoid having a particle diameter of not more than 0.1 μm .

Revendications 5

1. Alliage d'aluminium, apte au refroidissement rapide à partir d'un bain de fusion sursaturé en composants d'alliage, caractérisé en ce qu'il se compose, en poids, de 2 à 5,5% Cr, 2 à 5,5% V, le reste étant de l'aluminium ou en ce qu'il se compose, en poids, de 2 à 5,5% Cr, 2 à 5,5% V, ainsi que d'un ou plusieurs des métaux Mo, Zr, Ti ou Fe en une teneur totale de 1% en poids au maximum, le reste étant de l'aluminium, et en ce que la teneur totale de l'ensemble des éléments d'alliage s'élève au maximum à 10% en poids.
2. Alliage d'aluminium suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, en poids, 5% Cr et 2% V.
3. Alliage d'aluminium suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, en poids, 4,5% Cr et 2,5% V.
4. Alliage d'aluminium suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, en poids, 4,5% Cr, 2% V et 1% Mo.
5. Alliage d'aluminium suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, en poids, 5,1% Cr et 3,0% V.
6. Alliage d'aluminium suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient au moins 1,2% en poids de la phase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ et au moins 1,1% en poids de la phase Al_{10}V déposés en une solution solide.
7. Alliage d'aluminium suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient au moins 1,2% en poids de la phase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ et au moins 1,1% en poids de la phase Al_{10}V sous la forme de dispersoïde finement réparti ayant un diamètre de particules de 0,1 μm au maximum.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65