

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 587 960 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.05.1998 Patentblatt 1998/20

(51) Int Cl.⁶: **C22C 38/06, C22C 32/00**

(21) Anmeldenummer: **92810713.5**

(22) Anmeldetag: **16.09.1992**

(54) Herstellung von Eisenaluminid-Werkstoffen

Production of iron aluminide materials

Fabrication de matériaux du type aluminure de fer

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL SE

• **Peters, John Antony, Dr.**
CH-8404 Winterthur (CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.03.1994 Patentblatt 1994/12

(74) Vertreter: **Heubeck, Bernhard**
c/o Sulzer Management AG
KS Patente/0007
8401 Winterthur (CH)

(73) Patentinhaber: **SULZER INNOTECH AG**
CH-8401 Winterthur (CH)

(72) Erfinder:
• **Batawi, Emad, Dr.**
CH-8460 Marthalen (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 465 686 **WO-A-90/10722**
US-A- 1 990 650 **US-A- 2 726 952**
US-A- 2 768 915 **US-A- 3 026 197**
US-A- 5 084 109

EP 0 587 960 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Eisenaluminid-Werkstoffen sowie nach dem Verfahren hergestellte Werkstoffe.

Aus der Patentanmeldung WO 90/10722 ist bekannt, dass gewisse Eisenaluminidbasis-Legierungen als Material für die Ausführung von technischen Konstruktionen geeignet sind, insbesondere für Konstruktionen, die bei erhöhter Temperatur (bis 650°C) und in aggressiver Umgebung (beispielsweise $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) eine gute Korrosionsbeständigkeit sowie eine gute mechanische Festigkeit aufweisen müssen. Solche Legierungen bieten sich beispielsweise als kostengünstiger Ersatz für Nickelbasis-Legierungen oder hochlegierte Stähle an. Eisenaluminide, die hauptsächlich aus Fe_3Al bestehen, zeichnen sich durch eine geordnete Kristallstruktur mit DO_3 -Symmetrie aus: die eine Hälfte der Gitterplätze, die ein kubisches Gitter bilden, sind von Fe-Atomen besetzt; die andere Hälfte der Gitterplätze, die bezüglich den Kuben des ersten Gitters raumzentriert liegen, weisen eine schachbrettartige Anordnung von Fe- und Al-Atomen auf. Die Eisenaluminidbasis-Legierung ist eine geordnete intermetallische Legierung. Sie wird im folgenden Fe_3Al -basis-Legierung genannt. Der Anteil des Aluminiums dieser Legierung mit DO_3 -Struktur weist einen Wert im Bereich zwischen 18 und 35% (at.% = Atomprozent) auf. Neben der DO_3 -Struktur liegt in der Fe_3Al -basis-Legierung teilweise auch eine B2-Struktur (oder CsCl-Struktur) oder eine ungeordnete raumzentrierte Alfa-Struktur vor.

Bei bekannten Fe_3Al -basis-Legierungen, denen bis zu 10 at.% Chrom und in kleineren Mengen Molybdän, Niobium, Zirkonium, Yttrium, Vanadium, Kohlenstoff und/oder Bor zugemischt sind, bilden sich keine niedrigschmelzenden Eutektika aus. Fe_3Al -basis-Legierungen weisen eine schützende, die Oberfläche überziehende Aluminiumoxidschicht auf. Allerdings haben Eisenaluminide und viele der Fe_3Al -basis-Legierungen eine sehr geringe Duktilität bei Raumtemperatur. Erst wenn die grosse Sprödigkeit dieser Materialien überwunden werden kann, sind sie als Werkstoffe verwendbar.

Die Duktilität kann in der Regel verbessert werden, wenn mittels Legierungszusätzen die Kornigkeit des Gefüges verfeinert wird. Solche Legierungszusätze sind z.B. aus US-A-3 026 197 und US-A-5 084 109 bekannt. Aus einer Druckschrift (S.A. David et al (1989), Welding Research Sup., p.372) ist eine Fe_3Al -basis-Legierung bekannt, bei der mittels Zusatz von Titandiborid (TiB_2) eine Erhöhung der Duktilität bei Raumtemperatur erzielt worden ist. Allerdings wurde bei Schweißversuchen (mit Elektronenstrahl, Lichtbogen) eine Wärmerissbildung beobachtet. Untersuchungen mit Sekundärionen-Massenspektrometrie ergab, dass an der Rissfläche Bor und Titan angereichert auftreten. Dieser Befund führte zu folgender Einsicht: Das Titandiborid geht in der Schmelze in Lösung; es hat auf die Kornbildung keinen

Einfluss. Titan und Bor werden nicht in die Kristallstruktur der Körner eingebaut, daher sind diese Komponenten schliesslich nach dem Erstarren der Fe_3Al -basis-Legierung an den Korngrenzflächen vorzufinden. Durch den Wärmeeinfluss beim Schweißen wird der Kraftschluss zwischen benachbarten Körnern wegen des Titandiborids stark reduziert (wegen lokaler Schmelzpunktniedrigung an den Korngrenzen), wodurch sich eine Wärmerissbildung einstellen kann. Folglich ist es ratsam, trotz Verbesserung der Duktilität auf den Zusatz von Titandiborid oder Stoffen, die zu ähnlichen Erscheinungen führen, zu verzichten.

Es ist Aufgabe der Erfindung, durch Zugabe geeigneter Stoffe und Durchführung geeigneter Verfahrensschritte die Kornbildung in Eisenaluminidbasis-Legierungen solcherart zu beeinflussen, dass eine verbesserte Duktilität bei Raumtemperatur erzielbar ist, wobei der erfindungsgemässe Werkstoff nebst einer hohen Festigkeit bei erhöhter Temperatur, eine gute Schweisbarkeit aufweisen soll. Diese Aufgabe wird durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 genannten Massnahmen gelöst. Die Ansprüche 2 bis 4 betreffen bevorzugte Ausführungsformen des beanspruchten Verfahrens.

Die ursprüngliche Idee der Erfindung hat darin bestanden, kleine Partikel - sogenannte Dispersoide - in der aufgeschmolzenen Fe_3Al -basis-Legierung zu dispergieren, welche als Keimbildner wirken. Bei der Suche nach geeigneten Stoffen ist von folgenden Forderungen auszugehen:

1. Die Dispersoide sollen stabile, kristalline Partikel sein, die sich bei der Giesstemperatur nicht in der Schmelze auflösen. Der Schmelzpunkt der für die Dispersoide verwendeten Verbindung muss wesentlich grösser als die Liquidustemperatur (rund 1450°C) der Fe_3Al -basis-Legierung sein.

2. Die Dispersoide sollen gut benetzbar sein, d.h. die Grenzflächenenergie zwischen den kristallinen Partikeln und der Schmelze soll klein sein. Damit die Dispersoide mögliche Keimbildner sind, müssen an deren Oberfläche Gitterebenen vorhanden sein, für welche die Gitterkonstante ungefähr gleich gross wie die Gitterkonstante von Fe_3Al bei der Erstarrung (CsCl-Struktur) ist, nämlich etwa 0,4 nm.

3. Die Dichte der Dispersoide soll sich wenig von der Dichte der Schmelze (rund 6 bis 6,5 g/cm³) unterscheiden, damit eine inhomogene Verteilung der Dispersoide aufgrund von Sedimentation im wesentlichen ausbleibt.

Da die Dispersoide sehr klein sein müssen (im Bereich von 100 nm), empfiehlt es sich, diese Partikel durch Ausfällung aus der Schmelze entstehen zu lassen. Dazu mischt man der Schmelze Komponenten der Dispersoid-Verbindung zu, welche zunächst in Lösung

gehen. Während einer Haltezeit zwischen 100 und 1000 Sekunden reagieren anschliessend die gelösten Komponenten miteinander, wobei sie unter Ausfällung die dispersoidförmige Verbindung bilden.

Ein Versuch, Dispersoide in der Schmelze der Fe₃Al-basis-Legierung herzustellen, wurde erfolgreich mit einer Verbindung ausgeführt, nämlich mit Titan/Zirkonium-Nitrid, (Ti,Zr)N. Ti und Zr (2 - 10 g/kg) wurden zur Bildung von 2 - 10 Volumenprozent Dispersoiden als Metallgranulat in die überhitzte Schmelze eingetragen, während der atomare Stickstoff (N) mittels eines Trägers, nämlich in Form einer N-haltigen Fe-Cr-Legierung, in die Schmelze befördert wurde. Damit der Stickstoff nicht ausgaste, wurde die Dispersoiderzeugung bei einem Druck von 0.5 bar durchgeführt, welcher mittels einer Schutzgasatmosphäre aus Argon hergestellt wurde (Es wäre auch ein anderer Druck zwischen 0.2 und 1 bar möglich). Während einer Haltezeit von 300 s und bei 1650°C ergaben sich Dispersoide mit einer Grössenverteilung, bei der die Dispersoiddurchmesser grösstenteils zwischen 50 und 200 nm liegen. Als Ausgangslegierung wurde die aus der WO 90/10722 bekannte Legierung FA-129 (Zusammensetzung: 28% Al, 5% Cr, 0.5% Nb, 0.2% C, Rest Fe) verwendet.

Durch die Dispersoide erfährt die Schmelze eine beträchtliche Vergrösserung ihrer Viskosität. Deshalb muss das Giessen der Schmelze bei relativ grosser Überhitzung (rund 200 K) - im Gegensatz zum Giessen der dispersoidfreien Schmelze - vorgenommen werden. Dies hat zur Folge, dass bei kleinen Proben die Gefügekörner trotz der Dispersoide ungefähr gleich gross wie bei der ursprünglichen Fe₃Al-basis-Legierung ausfallen; bei grossen Gussstücken bilden sich sogar weit grössere Körner aus. Metallurgische Untersuchungen haben ergeben, dass innerhalb der Körner Dispersoide dank guter Kohärenz der Kristallstrukturen in die monokristalline Phase eingebettet sind. Beim Umformen durch Warmwalzen verkleinern sich die beim Erstarren entstandenen Körner zu feineren Körnern, indem an den Stellen, an denen die Dispersoide in die Phase eingebettet sind, neue Korngrenzen aufbrechen. Durch Glühen der warmgewalzten Legierung bei Temperaturen zwischen 800 und 1000°C ergibt sich ein stabiler Hochtemperaturwerkstoff.

Durch das Einbringen der Dispersoide in die Fe₃Al-basis-Legierung findet auch eine Dispersionshärtung statt. Dies wird durch Härtemessungen bestätigt. Beim erwähnten Beispiel mit den Nitrid-Dispersoiden beträgt die Härte (Vickershärte HV, Prüflast 1 kg) 260 nach dem Giessen, 280 nach dem Warmwalzen (900°C, 90%) und weiterhin 280 nach dem Glühen (600°C, 24 h); die entsprechenden Werte bei der dispersoidfreien Legierung sind: 230, 275 bzw. 255. Dank der Dispersionshärtung verringert sich vorteilhafterweise das Kriechvermögen des Werkstoffs.

Der Werkstoff gemäß den Ansprüchen 5 und 6, hergestellt nach dem erfindungsgemässen Verfahren, der nach dem Erstarren der dispersoidhaltigen Schmelze

vorliegt, wird anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Probe einer erfindungsgemässen Legierung (500-fach vergrössert, nach einem Rasterelektronenmikroskopie-Bild gezeichnet),

Fig. 2 eine schematische Darstellung der gleichen Probe wie in Fig.1, bei kleinerer Vergrösserung (200-fach), und

Fig. 3 einen Ausschnitt aus der Probe von Fig.1 mit Dispersoiden (5000-fach vergrössert).

Der in Fig.1 dargestellte Bildausschnitt 1 ist in schematischer Form und bei kleinerem Massstab in Fig.2 erkennbar. Der quadratische Ausschnitt 2 in Fig.1 ist vergrössert in Fig.3 gezeigt.

Der in Fig.1 strichpunktiert gezeichnete Streckenzug 3, der dem ausgezogenen Streckenzug 3' in Fig.2 entspricht, trennt eine monokristalline Eisenaluminid-Phase 5 von einem eutektischen Gebiet 6. Im Gebiet 6 befinden sich skelettartige Kristalle 30, die reich an Eisen, Chrom und Niobium sind. Die Fig.2 bietet einen besseren Überblick über die Verteilung von eutektischen Gebieten 6 und Eisenaluminid-Phase 5. In der Phase 5 sind Titan/Zirkonium-Nitrid-Dispersoide 20 eingebettet, die in Fig.1 als strukturlose Punkte erscheinen. (Der Nachweis, dass die beobachteten Partikel tatsächlich aus der angegebenen Verbindung (Ti,Zr)N bestehen, ist mittels energiedispersiver Elektronenstrahlanalyse erfolgt.) Die vier Kristallite 20 des Ausschnitts 2 sind in der Vergrösserung der Fig.3 als kleine Kreise dargestellt. Der grösste Durchmesser eines Dispersoids 20 beträgt rund 0,3 Mikrometer. Über die Gestalt der Dispersoide lässt sich aufgrund der mit dem Rasterelektronenmikroskop gemachten Bilder keine Aussage machen.

Bei thermomechanischen Umformungen der partikelhaltigen Legierung entfalten die Dispersoide eine wichtige Wirkung: Wie sich beim Warmwalzen von 1 bis 2 kg schweren, dispersoidhaltigen Gussstücken gezeigt hat, entstehen Körner, die 25 Mikrometer breit (und 0.5 mm lang) sind, während die entsprechende Umformung bei einer partikelfreien Legierung zu Körnern mit 60 Mikrometer Breite (Länge ebenfalls 0.5 mm) führt. Nach dem Warmwalzen sind die Körner des erfindungsgemässen Werkstoffs bedeutend feiner als jene der dispersoidfreien Legierung, und dies trotz der Tatsache, dass nach dem Giessen die Verhältnisse gerade umgekehrt gewesen sind.

Beim Warmwalzen des dispersoidhaltigen Gussstücks soll bis zu einer Querschnittsreduktion von mindestens 80% gewalzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Eisenaluminid-Werkstoffen aus einer Fe_3Al -Basis-Legierung mit 18-35 at% Al, mit 3-15 at% Cr, mit 0.2-0.5 at% B und/oder C, und mit gesamthaft 0-8 at% folgender Legierungszusätze, Mo, Nb, Zr, Y, und/oder V, sowie mit Fe als vorherrschendem Rest, welches Verfahren folgende Schritte umfasst:
 - Schmelzen der Legierung im Vakuum,
 - Herstellen einer Schutzgasatmosphäre über der Schmelze, mit einem Gasdruck zwischen 0.2 und 1 bar,
 - Zugeben von Ti, Zr und eine N-haltige Fe-Cr-Legierung bei einer Temperatur 200 - 400 K über der Liquidustemperatur zur Bildung von 2 - 10 Volumenprozent (Ti,Zr)N-Dispersoiden,
 - Abpumpen des Schutzgases nach einer zwischen 100 und 1000 s dauernden Haltezeit,
 - Giessen der dispersoidhaltigen Schmelze bei einer Temperatur, die 100 - 200 K über der Liquidustemperatur liegt, und Erstarrenlassen,
 - Warmwalzen bei einer Temperatur zwischen 650 und 1000°C, wobei bis zu einer Querschnittsreduktion von mindestens 80% gewalzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Warmwalzen die Legierung bei einer Temperatur zwischen 400 und 1000°C gegläht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, und dass bei rund 900°C gewalzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass anschliessend an das Walzen während rund 24 Stunden bei rund 600°C gegläht wird.
5. Werkstoff, hergestellt nach einem der Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der kleinste Durchmesser der Gefügekörner kleiner als rund 30 Mikrometer ist.
6. Werkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangslegierung die dispersoidfreie Fe_3Al -Basis-Legierung aus 26-30 at% Al, 3-10 at% Cr, 0.3-0.8 at% Nb, 0.1-0.5 at% C, Rest Fe verwendet wurde.

Claims

1. A process for manufacturing iron aluminide materials from a Fe_3Al -based alloy, having 18-35 at% Al,

having 3-15 at% Cr, having 0.2-5 at% B and/or C, and having total adhesion 0-8 at% of the following alloy additions, Mo, Nb, Zr, Y and/or V, likewise having Fe as the predominant residue, which process encompasses the following steps:

- melting the alloy in vacuum,
- manufacturing a protective gas over the molten mass, having a gas pressure of between 0.2 and 1 bar,
- addition of Ti, Zr, and an N-containing Fe-Cr-alloy at a temperature of 200-400 K above the liquidus temperature to form 2-10 percent by volume (Ti,Zr)N-dispersoids,
- pumping out the protective gas after a pause lasting between 100 and 1000 s,
- casting the dispersoid-containing molten mass at a temperature which is 100 - 200 K above the liquidus temperature, and allowing it to solidify,
- hot rolling at a temperature between 650 and 1000 C, and where it is rolled until a reduction in cross-section of at least 80% is achieved.

2. A process according to claim 1, characterised in that after hot rolling, the alloy is annealed at a temperature between 400 and 1000°C.
3. A process according to claims 1 or 2, characterised in that rolling takes place at about 900°C.
4. A process according to claims 1 to 3, characterised in that subsequent to the rolling, annealing takes place at about 600°C during about 24 hours.
5. A material produced in one of the processes according to claims 1 to 4, characterised in that the smallest diameter of the granular structure is smaller than about 30 micrometers.
6. A material according to claim 5, characterised in that the dispersoid-free Fe_3Al -based alloy of 26-30 at% Al, 3-10 at% Cr, 0.3-0.8 at% Nb, 0.1-0.5 at% C, residue Fe, is used as the initial alloy.

Revendications

1. Procédé pour la fabrication de matériaux du type aluminure de fer à partir d'un alliage à base de Fe_3Al avec 18-35 at% de Al, avec 3-15 at% de Cr, avec 0,2-0,5 at% de B et/ou C, et dans l'ensemble 0-8 at% des additifs suivants d'alliage, Mo, Nb, Zr, Y et/ou V, ainsi qu'avec Fe comme résidu prédominant, lequel procédé comporte les étapes suivantes :
 - faire fondre l'alliage sous vide,

- produire une atmosphère d'un gaz protecteur au-dessus de la masse fondue, avec une pression de gaz comprise entre 0,2 et 1 bar,
 - ajouter Ti, Zr et un alliage de Fe-Cr contenant N à une température de 200 - 400 K au-dessus de la température du liquidus pour la formation de 2 - 10 pour cent en volume de dispersoïdes de (Ti, Zr)N, 5
 - pomper le gaz protecteur après un temps de maintien durant entre 100 et 1000s, 10
 - verser la masse fondue contenant les dispersoïdes à une température qui se trouve à 200 - 200 K au-dessus de la température du liquidus et laisser solidifier,
 - laminier à chaud à une température comprise entre 650 et 1000°C et on lamine jusqu'à une réduction de section d'au moins 80%. 15
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'après le laminage à chaud, l'alliage est recuit à une température comprise entre 400 et 1000°C. 20
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on lamine aux environs de 900°C. 25
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'à la suite du laminage, on recuit pendant environ 24 heures aux environs de 600°C.
5. Matériau produit selon un procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le plus petit diamètre des grains de la texture est plus petit qu'environ 30 microns. 30
6. Matériau selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant qu'alliage de départ, l'alliage à base de Fe₃Al sans dispersoïdes formé de 26-30 at% de Al, 3-10 at% de Cr, 0,3-0,8 at% de Nb, 0,1-0,5 at% de C, le reste étant Fe. 35

40

45

50

55

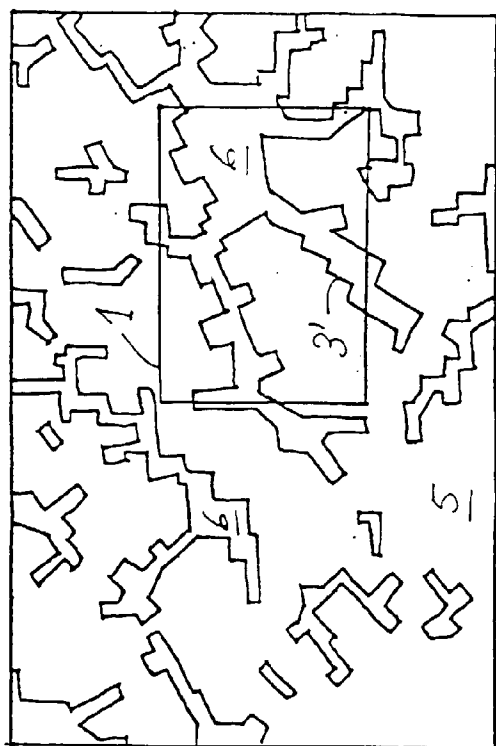


FIG. 2

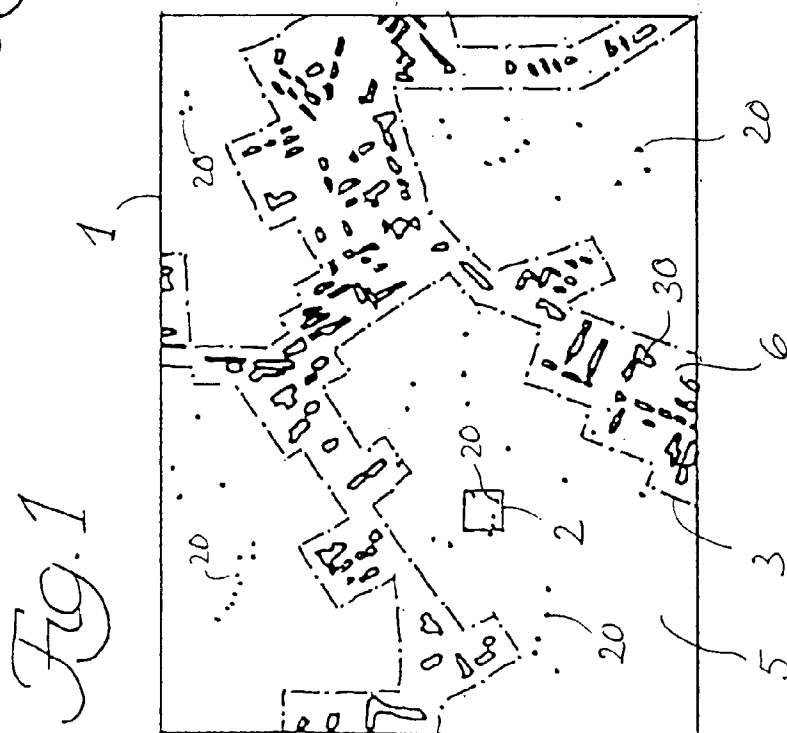


FIG. 1

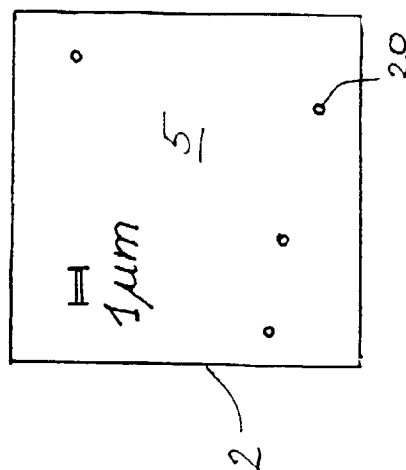


FIG. 3