



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **333617**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C22C 14/00 (2006.01)

C22C 1/04 (2006.01)

B22F 3/23 (2006.01)

C22C 29/00 (2006.01)

C22C 32/00 (2006.01)

C22F 1/18 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20003891	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1999.02.02 PCT/US1999/02212
(22)	Inng.dag	2000.07.28	(85)	Videreføringsdag	2000.07.28
(24)	Løpedag	1999.02.02	(30)	Prioritet	1998.02.02, US, 17483 1998.10.16, US, 174103
(41)	Alm.tilgj	2000.10.02			
(45)	Meddelt	2013.07.22			
(73)	Innehaver	Philip Morris USA Inc, 6601 West Broad Street, US-VA23230 RICHMOND, USA			
(72)	Oppfinner	Seetharama C. Deevi, Midlothian, VA, US-, USA			
		C T Liu, Oak Ridge, TN, US-, USA			
(74)	Fullmektig	Onsagers AS, Postboks 1813 Vika, 0123 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	To-fase titanaluminidlegering			
(56)	Anførte publikasjoner	US 5429796 A US 5417781 A US 5281285 A			
(57)	Sammendrag				

En to-fase titanaluminidlegering som har en lamellær mikrostruktur med lite mellomkolonistrukturer. Legeringen kan inkludere fine partikler slik som boridpartikler ved kolonigrensene og/eller likeaksede korngrensestrukturer. Legeringen kan inkludere legeringstilsetninger slik som < 10 atom% W, Nb og/eller Mo. Legeringen kan være fri for Cr, V, Mn, Cu og/eller Ni og kan inkludere, i atom%, 45-55 % Ti, 40-50 % Al, 1-5 % Nb, 0,3-2 % W, opptil 1 % Mo og 0,1-0,3 % B. I vekt% kan legeringen inkludere 57-60 % Ti, 30-32 % Al, 4-9 % Nb, opptil 2 % Mo, 2-8 % W og 0,02-0,08 % B.

Denne oppfinnelsen gjelder generelt to-fase titan-aluminidlegeringssammensetninger som er anvendbare for motstandsoppvarming og andre anvendelser slik som strukturelle anvendelser.

Bakgrunn for oppfinnelsen

- 5 Titanaluminidlegeringer er omtalt i flere patenter og publikasjoner som bl.a. inkluderer US patenter nr. 4 842 819, 4 917 858, 5 232 661, 5 348 702, 5 350 466, 5 370 839, 5 429 796, 5 503 794, 5 634 992 og 5 746 846, japanske patentpublikasjoner nr. 63-171862, 1-259139, og 1-42539, europeisk patentpublikasjon nr. 365174 og artikler av V.R. Ryabov *et al.* med tittelen
- 10 «Properties of the Intermetallic Compounds of the System Iron-Aluminum» publisert i *Metal Metalloved*, vol. 27, nr. 4, side 668-673, 1969, S.M. Barinov *et al.* med tittelen «Deformation and Failure in Titanium Aluminide» publisert i *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally*, nr. 3, side 164-168, 1984, W. Wunderlich *et al.* med tittelen «Enhanced Plasticity by Deformation Twinning of Ti-Al-Base Alloys with
- 15 Cr and Si» publisert i *Z. Metallkunde*, side 802-808, nr. 11/1990, T. Tsujimoto med tittelen «Research, Development, and Prospects of TiAl Intermetallic Compound Alloys», publisert i *Titanium and Zirconium*, vol. 33, nr. 3, 19 sider, 7/1985, N. Maeda med tittelen «High Temperature Plasticity of Intermetallic Compound TiAl» presentert ved den 53. Serial Meeting of Superplasticity, 13 sider, 1/30/1990,
- 20 N. Maeda *et al.* med tittelen «Improvement in Ductility of Intermetallic Compound through Grain Super-refinement» presentert ved Autumn Symposium of the Japan Institute of Metals, 14 sider, 1989, S. Noda *et al.* med tittelen «Mechanical Properties of TiAl Intermetallic Compound» presentert ved Autumn Symposium of the Japan Institute of Metals, 3 sider, 1988, H.A. Lipsitt med tittelen «Titanium
- 25 Aluminides - An Overview» publisert i *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 39, sider 351-364, 1985; P.L. Martin *et al.* med tittelen «The Effects of Alloying on the Microstructure and Properties of Ti₂Al and TiAl» publisert av ASM i *Titanium 80*, vol. 2, side 1245-1254, 1980, S.H. Whang *et al.* med tittelen «Effect of Rapid Solidification in L1₀ TiAl Compound Alloys», ASM Symposium Proceedings on
- 30 Enhanced Properties in Structural Metals Via Rapid Solidification, *Materials Week*, 7 sider, 1986, og D. Vujic *et al.* med tittelen «Effect of Rapid Solidification and Alloying Addition on Lattice Distortion and Atomic Ordering in L1₀ TiAl Alloys and Their Ternary Alloys» publisert i *Metallurgical Transactions A*, vol. 19A, side 2445-2455, 10/1988.
- 35 Metoder hvor TiAl-aluminider prosesseres for å oppnå ønskelige egenskaper er angitt i forskjellige patenter og publikasjoner slik som de nevnt ovenfor. I tillegg angir US patent nr. 5 489 411 en pulvermetallurgisk teknikk for å preparere titanaluminidfolie ved plasmaspraying av et kveilbart bånd, varmebehandle båndet for å avløse restspenninger, plassere de rue sidene til to slike bånd sammen og
- 40 klemme sammen båndene mellom trykkbindende valser, etterfulgt av

løsningstemperering (eng.: solution annealing), kaldvalsing og mellomavspenning (eng.: intermediate anneals). US patent nr. 4 917 858 angir en pulvermetallurgisk teknikk for å lage titanaluminidfolie ved å anvende elementert titan, aluminium og andre legeringselementer. US patent nr. 5 634 992 angir en fremgangsmåte for å

5 prosessere et gamma-titaluminid ved å konsolidere et støp og varmebehandle det konsoliderte støpet over eutektoidet for å danne gammakorn pluss lamellære kolonoier av alfa- og gammafase, varmebehandle under eutektoidet for å gro gammakorn inne i kolonoidstrukturene og varmebehandle under alfa-overgangen (eng.: alfa transus) for å deformere eventuelle gjenværende kolonistrukturer i en

10 struktur som har α_2 lektere (eng.: α_2 laths) inne i gammakorn.

Til tross for de ekstensive forsøkene på å forbedre egenskapene til titanaluminidet, er det fortsatt et behov for forbedrede legeringssammensetninger og økonomiske prosesseringsruter.

15 **Sammendrag av oppfinnelsen**

I følge oppfinnelsen tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering bestående, i vekt%, av 50-65 % Ti, 25-35% Al, 2-15% Nb, mindre enn 5% Mo, 1-10% W og 0,01 – 0,2 B.

I følge oppfinnelsen tilveiebringes også et elektrisk motstandsvarmeelement som er

20 i stand til å varmes til 900 °C på mindre enn 1 sek. når en spenning på opptil 10 volt og opptil 6 ampere passerer gjennom varmeelementet dannet av en to-fase titanaluminidlegering i følge oppfinnelsen.

I følge en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering i ifølge oppfinnelsen der Ti-innholdet er 57-60 vekt%, Al-innholdet er 30-32 vekt%,

25 Nb-innholdet er 4-9 vekt%, Mo-innholdet er opp til 2 vekt%, W-innholdet er 2-8 vekt% og B-innholdet er 0,02-0,08 vekt%. I følge en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering som har en konvensjonell flytgrense på mer enn 80 ksi (560 MPa), strekkfasthet på mindre enn 90 ksi (680 MPa) og/eller strekkforlengelse på minst 1 %.

I følge en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering i følge oppfinnelsen kjennetegnet ved at det foreligger i støpt, varmekstrudert, kaldbearbeidet eller varmebehandlet tilstand.

I følge en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering i i følge oppfinnelsen kjennetegnet ved at legeringen har en to-fase lamellær

35 mikrostruktur med fine partikler lokalisert ved kolonigrensene.

I følge en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering i i følge oppfinnelsen kjennetegnet ved at fine boridpartikler er lokalisert ved kolonigrensene.

- 5 I følge en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering i i følge oppfinnelsen kjennetegnet ved at fine sekundærfase partikler er lokalisert ved kolonigrensene.

I følge en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering i i følge oppfinnelsen kjennetegnet ved at legeringen har to-fase mikrostruktur som inkluderer likeaksede korngrensestrukturer.

- 10 I følge enda en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase titanaluminid-legering i følge oppfinnelsen der legeringen har en mikrostruktur hvor W ikke er homogent fordelt.

I enda en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering i følge oppfinnelsen der aluminium er tilstede i en mengde på ca. 46-47 atom%.

- 15 I ytterligere en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering i følge oppfinnelsen der legeringen har en lamellær mikrostruktur som er hovedsakelig fri for likeaksede strukturer ved kolonigrensene.

I følge enda et utførelsesform tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering i følge oppfinnelsen der legeringen ikke inkluderer Mo.

- 20 I følge ende en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase-titanaluminidlegering i følge oppfinnelsen der Ti-innholdet er 57-60 vekt%, Al-innholdet er 30-32 vekt%, Nb-innholdet er 4-9 vekt%, W-innholdet er 2-8 vekt% og B-innholdet er 0,02-0,08 vekt%.

- 25 I følge ende en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase-titanaluminidlegering i følge oppfinnelsen som inkluderer 45-55 atom% Ti, 40-50 atom% Al, 1-5 atom% Nb, 0,3-1,5 atom% W og 0,1-0,3 atom% B.

I følge ende en annen utførelsesform tilveiebringes en to-fase-titanaluminidlegering i følge oppfinnelsen omfattende en plate med tykkelse på 0,2 – 0,8 mm (8-30 millitommer).

- 30 I følge enda et aspekt tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering i følge oppfinnelsen omfattende TiAl med 2-4 atom% Nb, ≤ 1 atom% Mo og 0,5-2 atom% W, 0,1-0,3 atom% B.

Endelig tilveiebringes en to-fase titanaluminidlegering i følge oppfinnelsen som inkluderer 1-4 atom% Nb, ≤ 1 atom% Mo og 0,25-2 atom% W.

Kort beskrivelse av tegningene

Fig. 1a-d er optiske mikrofotografier ved 200X forstørrelse av PMTA TiAl-legeringer som er varmekstrudert ved 1400°C og temperert i 2 timer ved 1000°C.

Fig. 1a viser mikrostrukturen til PMTA-1, fig. 1b viser mikrostrukturen til PMTA-2,
5 fig. 1c viser mikrostrukturen til PMTA-3 og fig. 1d viser mikrostrukturen til PMTA-4;

Fig. 2a-d viser optiske mikrofotografier ved 500X forstørrelse av PMTA-legeringer som er varmekstrudert ved 1400°C og temperert i 2 timer ved 1000°C. Fig. 2a viser mikrostrukturen med PMTA-1, fig. 2b viser mikrostrukturen til PMTA-2, fig. 2c
10 viser mikrostrukturen til PMTA-3 og fig. 2d viser mikrostrukturen til PMTA-4;

Fig. 3 viser spøkelsesmønsterbånd observert i tilbakespredningsbildet av PMTA-2 som er varmekstrudert ved 1400°C og temperert i 2 timer ved 1000°C, hvor en ikke-homogen fordeling av W er vist;

Fig. 4 viser et tilbakespredningsbilde av PMTA-2 som er varmekstrudert ved
15 1400°C og temperert i 2 timer ved 1000°C;

Fig. 5a er et mikrofotografi ved 200X forstørrelse av PMTA-3 som er varmekstrudert ved 1400°C og temperert i 1 dag ved 1000°C, og fig. 5b viser den samme mikrostrukturen ved 500X forstørrelse;

Fig. 6a viser mikrostrukturen til PMTA-2 ved 200X forstørrelse, som er varmekstrudert ved 1400°C og temperert i 3 dager ved 1000°C, og fig. 6b viser den samme mikrostrukturen ved 500X forstørrelse;

Fig. 7a er et optisk mikrofotografi av en TiAl-plate (Ti-45Al-5Cr, atom%) i samme tilstand som mottatt og fig. 7b viser den samme mikrostrukturen etter temperering i 3 dager ved 1000°C, begge mikrofotografier ved 500X forstørrelse;

Fig. 8a vise mikrofotografi av PMTA-6 og fig. 8b viser et mikrofotografi av PMTA-7, begge ble varmekstrudert ved 1380°C (forstørrelse 200X);

Fig. 9a er et mikrofotografi av PMTA-6 og fig. 9b er et mikrofotografi av PMTA-7, begge ble varmekstrudert ved 1365°C (forstørrelse 200X);

Fig. 10 er et mikrofotografi som viser unormal kornvekst i PMTA som ble
30 varmekstrudert ved 1380°C,

Fig. 11a-d er mikrofotografier av PMTA-8 som ble varmebehandlet ved forskjellige betingelser etter varmekstrudering ved 1335°C, varmebehandlingene varte i 2 timer ved 1000°C for fig. 11a, 30 min. ved 1340°C på fig. 11b, 30 min. ved 1320°C på fig. 11c, og 30 min. ved 1315°C på fig. 11d (forstørrelse 200X);

Fig. 12 er en graf av resistiviteten i mikroohm som funksjon av temperaturen for prøvene 1 og 2 som begge er kappet fra et støp som har en PMTA-4 nominell sammensetning;

5 Fig. 13 er en graf av den totale halvkuleemissiviteten som funksjon av temperaturen for prøvene 1 og 2;

Fig. 14 er en graf av diffusiviteten som funksjon av temperaturen for prøvene 80259-1, 80259-2 og 80259-3, som alle ble kappet fra det samme støpet som prøvene 1 og 2;

10 Fig. 15 er en graf av den spesifikke varmen som funksjon av temperaturen for et titanaluminid i henhold til oppfinnelsen; og

Fig. 16 er en graf av den termiske ekspansjonen som funksjon av temperaturen for prøvene 80259-1H, 80259-1C, 80259-2H, 80259-3H og 80259-3C, som alle ble kappet fra det samme støpet som prøvene 1 og 2.

15 **Detaljert beskrivelse av foretrukne utførelseseksempler**

Oppfinnelsen fremskaffer to-fase TiAl-legeringer med termofysiske og mekaniske egenskaper som er anvendbare for forskjellige applikasjoner slik som motstandsvarmeelementet. Legeringen utviser nyttige mekaniske egenskaper og korrosjonsbestandigheter ved eleverte temperaturer opptil 1000°C og over. TiAl-legeringen har ekstremt lav materialtetthet (ca. 4,0 g/cm³), en ønskelig kombinasjon av strekkformbarhet og styrke ved rom- og eleverte temperaturer, høy elektrisk motstand, og/eller kan fabrikkeres til platematerialer med tykkelse på < 0,3 mm (< 10 millitommer). En anvendelse for slike platematerialer er motstandsvarmeelementet til innretninger slik som sigarettennere. F.eks. kan platene dannes til rørformede varmeelementer som har en serie med varmebånd som er individuelt forsynt med kraft for å tenne deler av en sigarett i en elektrisk røykeinnretning av typen angitt i US patenter nr. 5 591 368 og 5 530 225, angivelser som herved innlemmes ved referanse. I tillegg kan legeringen være fri for elementer slik som Cr, V, Mn og/eller Ni.

30 Sammenlignet med TiAl-legeringer som inneholder 1-4 atom% Cr, V, og/eller Mn for å forbedre strekkformbarheten ved omgivelsestemperaturer, i henhold til foreliggende oppfinnelse, kan strekkformbarheten til to-fase TiAl-legeringene med lamellære strukturer hovedsakelig kontrolleres ved kolonistørrelsen, i stedet for slike legeringselementer. Oppfinnelsen fremskaffer dermed sterke TiAl-legeringer som kan være fri for Cr, V, Mn og/eller Ni.

Tabell 1 lister opp nominelle sammensetninger for undersøkte legeringer hvor basislegeringen inneholder 46,5 atom% Al, og resten er Ti. Små mengder

legeringstilsetninger ble tilsatt for å undersøke effektene på mekaniske og metallurgiske egenskaper til to-fase TiAl-legeringene. Nb i mengder opptil 4 % ble undersøkt for mulige effekter på oksideringsbestandigheten, W i mengder opptil 1,0 % ble undersøkt for effektene på mikrostrukturell stabilitet og krypbestandighet, og Mo i mengdene på opptil 0,5 % ble undersøkt for effektene på varmfabrikasjon. Bor i mengder på opptil 0,18 % ble tilsatt for raffinering av lamellære strukturer i to-fase TiAl-legeringer.

- Ni legeringer identifisert som PMTA-1 til 9, som har sammensetningene opplistet i tabell 1, ble preparert ved lysbuesmelting og dråpestøping inn i en 25 mm (1 tomme) diameter x 120 mm (5 tommer) lang kobberform ved å anvende kommersielt rene metaller. Alle legeringene ble suksessfullt støpt uten støpedefekter. Sju legeringsstøp (PMTA-1 til 4 og 6-9) ble deretter hermetisert i Mo-bokser og varmekstrudert ved 1335-1400°C med et ekstruderingsforhold på 5:1 til 6:1. Ekstruderingsbetingelsene er opplistet i tabell 2. Avkjølingshastigheten etter ekstruderingen ble kontrollert ved luftkjøling og bråkjøling av de ekstruderte stavene i vann for en kort periode. Legeringsstavene ekstrudert ved 1365-1400°C viste en uregulær form mens PMTA-8 som ble varmekstrudert ved 1335°C utviste en mye glattere overflate uten overflateirregulariteter. Det ble imidlertid ikke observert noen sprekker i noen av de varmekstruderte legeringsstavene.
- Mikrostrukturene til legeringene ble undersøkt i som støpt og varmebehandlet tilstand (opplistet i tabell 2) ved optisk metallografi og elektron-supersondeanalyse (eng.: electron superprobe analyses). I tilstanden som støpt, utviste alle legeringer lamellære strukturer med noen grad av utskilling og mikroseigring (eng: coring). Fig. 1 og 2 viser optiske mikrofotografier, med en forstørrelse på henholdsvis 200X og 500X, for varmekstruderte legeringer PMTA-1 til 4 som ble avspent i 2 timer ved 1000°C. Alle legeringer viste fullt laminære strukturer med små mengder av likeaksede kornstrukturer ved kolonigrensene. Noen fine partikler som ble identifisert som borider ved hjelp av elektronmikrosondeanalyse, ble observert ved kolonigrensene. I tillegg, det er ingen tydelig forskjell i mikrostrukturelle kjennetegn mellom disse fire PMTA-legeringene.

- Elektronmikrosondeanalyser avslørte at wolfram ikke er homogent fordelt selv i de varmekstruderte legeringene. Som vist i fig. 3, er spøkelsesmønsterbåndet i den mørke kontrasten funnet å være utarmet ved ca. 0,33 atom% W. Fig. 4 er et tilbakespredningsbilde av PMTA-2, som viser dannelsen av sekundærfasepartikler (borider) i den lyse kontrasten ved kolonigrensene. Sammensetningen til boridene ble bestemt og er opplistet i tabell 3 sammen med den til den lamellære grunnmassen. De sekundære fasepartiklene er hovedsakelig (Ti, W, Nb) borider, som er dekorerte og merkede (eng.: decorated and pinned) lamellære kolonigrenser.

Fig. 5 og 6 viser optiske mikrostrukturer til varmekstrudert PMTA-3 og 2 som er avspenst i henholdsvis 1 dag og 3 dager ved 1000°C. Likeaksede korngrensestrukturer er klart observert i disse langtidsavspente prøvene, og mengden øker med avspenningstiden ved 1000°C. En signifikant mengde likeaksede kornstrukturer eksisterer i prøvene som er avspenst i 3 dager ved 1000°C.

For sammenligningshensikter ble en 0,2 mm (9 millitommers) tykk TiAl-plate (Ti-45Al-5Cr, atom%) evaluert. Fig. 7 viser optiske mikrostrukturer til TiAlCr-platen i både som mottatt og avspenst (3 dager ved 1000°C) tilstand. I kontrast til to-fase lamellærstrukturen til legeringen i henhold til oppfinnelsen, har TiAlCr-platen en dupleksstruktur, og dens kornstruktur viser ingen signifikant vekst (eng.: coarsening) ved 1000°C.

Strekkplateprøver med en tykkelse på 0,2 – 0,5 mm (9-20 millitommer) og en målelengde på 12 mm (0,5 tommer) ble seksjonert fra de varmekstruderte legeringsstavene etter temperering i 2 timer ved 1000°C ved å anvende en EDM-maskin. Noe av prøvene ble ettertemperert i opptil 3 dager ved 1000°C før strekkprøving. Strekkprøver ble utført på en Instron testmaskin med en strekkfasthet på 2,5 mm/sek (0,1 tommer/sek). ved romtemperatur. Tabell 4 summerer strekkeprøveresultatene.

Alle legeringer som ble spenningsavspenst i 2 timer ved 1000°C utviste 1 % eller mer strekkforlengelse ved romtemperatur i luft. Strekkforlengelsen ble ikke påvirket når prøvetykkelsen varierte fra 0,2 – 0,5 mm (9-20 millitommer). Som indikert i tabell 4, blant de fire legeringene, ser det ut til at PMTA-4 har den beste strekkformbarheten. Det bør bemerkes at strekkforlengelser på 1,6 % oppnådd ved en 0,5 mm (20 millitommer) tykk plateprøve er det samme som 4 % forlengelse oppnådd fra stavprøve med en målediameter på 3 mm (0,12 tommer). Strekkforlengelsen ser ut til å øke noe med varmebehandlingstiden ved 1000°C, og den maksimale formbarheten oppnås hvis prøven tempereres i 1 dag ved 1000°C.

Alle legeringer er eksepsjonelt sterke med en konvensjonell flytgrense på mer enn 100 ksi (700 MPa) og en strekkfasthet på mer enn 115 ksi (800 MPa) ved romtemperatur. De høye styrkene skyldes de raffinerte full-lamellære strukturene produsert i disse TiAl-legeringene. Til sammenligning har TiAlCr-platematerialet en konvensjonell flytegrense på kun 61 ksi (420 MPa) ved romtemperatur. Dermed er PMTA-legeringene så mye som 67 % sterkere enn TiAlCr-platen. PMTA-legeringer som inkluderer 0,5 % Mo utviser signifikant forbedrede styrker, men noe lavere strekkforlengelse ved romtemperatur.

Fig. 8a-b og 9a-b viser det optiske mikrofotografiet av PMTA-6 og 7 som ble varmekstrudert ved henholdsvis 1380 og 1365°C. Begge legeringer viste lamellære kornstrukturer med lite mellomkolonistrukturer. Store kolonikorn (se fig. 10) ble observert i begge legeringer som ble varmekstrudert ved 1380 og 1365°C, noe som

sannsynligvis resulterer fra unormal kornvekst i legeringene som inneholder lave bornivåer bor etter varmekstrudering. Det er ingen signifikant forskjell i mikrostrukturelle karakteristikk i disse to PMTA-legeringene.

Fig. 11a-d viser effekten av varmebehandlingen på mikrostrukturer i PMTA-8 som ble varmekstrudert ved 1335°C. Legeringen ekstrudert ved 1335°C viste mye finere kolonistørrelse og mye flere mellomkolonistrukturer, sammenlignet med de som ble varmekstrudert ved 1380 og 1365°C. Varmebehandling i 2 timer ved 1000°C produserte ikke noe signifikant endring i den som ekstruderte strukturen (fig. 11a). Imidlertid produserte varmebehandlingen i 30 min. ved 1340°C i en vesentlig større kolonistruktur (fig. 11b). Senking av varmebehandlingstemperaturen fra 1340°C til 1320-1315°C (en forskjell på 20-25°C) produserte en skarp minkning i kolonistørrelsen, som indikert i fig. 11c og 11d. Varmebehandling ved 1320-1315°C ser også ut til å produsere flere mellomkolonistrukturer i PMTA-8. Den unormale kornveksten er omtrent fullstendig eliminert ved varmekstrudering ved 1335°C.

Strekplateprøver av PMTA-6 til 8 med en tykkelse som varierte fra 0,2 – 0,6 mm (8 til 22 mikrotommer) og med en målelengde på 12 mm (0,5 tommer) ble seksjonert fra de varmekstruderte legeringsstavene etter at de har blitt gitt den endelige varmebehandling på 2 timer ved 1000°C eller 20 min. ved 1320-1315°C, ved å anvende en EDM-maskin. Strekkprøvene ble utført på en Instron testmaskin med en strekkhastighet på 2,5 mm/sek (0,1 tomme/sek). ved temperaturer opptil 800°C i luft. Alle strekkprøver er opplistet i tabellene 5-8. PMTA-4, 6 og 7 legeringen som ble varmebehandlet i 2 timer ved 1000°C viste ypperlige styrker ved alle temperaturer, uavhengig av den varme ekstruderingsstemperaturen. Varmekstruderingen ved 1400-1365°C ga lave strekkformbarheter (< 4 %) ved romtemperatur og ved eleverte temperaturer. En signifikant økning i strekkformbarheten oppnås ved alle temperaturer når de varmekstruderes ved 1335°C. PMTA-8 som ikke ble varmekstrudert ved 1335°C utviste den høyeste styrken og strekkformbarheten ved alle testtemperaturer. Det ser ikke ut til å være en systematisk variasjon i strekkformbarheten med prøvetykkelsen som varierte fra 0,2 – 0,6 mm (8-22 millitommer).

Tabellene 7 og 8 viser også strekkegenskapene til PMTA-6 og 7 som ble varmebehandlet i 20 min. ved henholdsvis 1320 og 1315°C. Som sammenlignet med resultatene oppnådd fra varmebehandlingen ved 1000°C, resulterte varmebehandlingen ved 1320-1315°C i høyere strekkforlengelser, men lavere styrker ved testtemperaturene. Ved alle legeringer og varmebehandlinger, utviste PMTA-8 som ble varmekstrudert ved 1335°C og temperert i 20 min. ved 1315°C den beste strekkformbarheten ved romtemperatur og ved eleverte temperaturer. Denne legeringen viste en strekkformbarhet på henholdsvis 3,3 % og 11,7 % ved romtemperatur og 800°C. PMTA-8 som ble varmebehandlet ved 1315°C ser ut til å være vesentlig sterkere enn kjente TiAl-legeringer.

I et forsøk på å demonstrere bøyeformbarheten til TiAl-platemateriale, ble flere stykker på 0,3 – 0,5 mm (11-20 mikrotommer) PMTA-7 og PMTA-8 legeringsplater, produsert ved varmekstrudering og varmebehandling ved 1320°C, bøyd ved romtemperatur. Hver legeringsdel brakk ikke opp etter en bøyning på 42°.

5 Disse resultatene indikerer klart at PMTA-legeringen med en kontrollert mikrostruktur er bøybar ved romtemperatur.

Oksideringsoppførselen til PMTA-2, 5 og 7 som ble ekstrudert ved å eksponere plateprøver 0,2 – 0,5 mm (9-20 millitommer tykkelse) ved 800°C i luft ble undersøkt. Prøvene ble periodisk fjernet fra ovnen for vektmålinger og
10 overflateeksaminering. Prøvene viste svært lav vektøkning uten noen indikasjon på avflakning. Det ser ut til at legeringstilsetningene W og Nb påvirker oksideringshastigheten til legeringene ved 800°C, og at W er mer effektiv til å forbedre oksideringsbestandigheten til TiAl-legeringen. Blant disse legeringene, utviser PMTA-7 den laveste vektøkningen og den beste oksideringsbestandigheten
15 ved 800°C. Oksideringen av PMTA-7 indikerte at oksidavleiringen er fullstendig fasthengende med ingen indikasjon på mikrooppsprekking eller avskalling. Denne observasjonen viser klart at oksidlagene er dannet ved 800°C er godt fasthengende til basematerialet og er svært beskyttende.

Fig. 12 er en graf av motstanden i mikroohm som funksjon av temperaturen for
20 prøvene 1 og 2 som ble kappet fra et støp som har en nominell sammensetning på PMTA-4, dvs. 30,8 vekt% Al, 7,1 vekt% Nb, 2,4 vekt% W og 0,045 vekt% B; fig. 13 er en graf av den totale halvkuleemissiviteten som funksjon av temperaturen for prøvene 1 og 2; fig. 14 er en graf av diffusiviteten som funksjon av temperaturen for prøvene 80259-1, 80259-2 og 80259-3 som er kappet fra det samme støpet som
25 prøvene 1 og 2, fig. 15 er en graf av spesifikk varme som funksjon av temperaturen for titanaluminid i henhold til oppfinnelsen, og fig. 16 er en graf av termisk ekspansjon som funksjon av temperaturen for prøvene 80259-1H, 80259-1C, 80259-2H, 80259-3H og 80259-3C som ble kappet av det samme støpet som prøvene 1 og 2.

30 I sum; de varme PMTA-legeringene som ble ekstrudert ved 1365-1400°C utviste hovedsakelig lamellære strukturer med små mellomkolonistrukturer, mens PMTA-8 som ble ekstrudert ved 1335°C viste mye finere kolonistrukturer og flere mellomkolonistrukturer. Varmebehandlingen av PMTA-8 ved 1315-1320°C i 20. min. resulterte i fine lamellærstrukturer. Legeringene kan inkludere (Ti, W, Nb)
35 borider dannet ved kolonigrensene. Videre er wolfram i den varmekstruderte legeringen ikke homogent fordelt, noe som foreslår muligheten av en høy elektrisk bestanddel til TiAl-legeringene som inneholder W-tilsetninger. Innlemmingen av 0,5 atom% Mo øker signifikant den konvensjonelle flytgrensen og strekkfastheten til TiAl-legeringene, men senket strekkforlengelsen en viss grad ved romtemperatur.
40 Blant de fire varmekstruderingene PMTA-1 til 4, har PMTA-4 med

- legeringssammensetningen Ti-46,5 Al-3 Nb-0,5 W-0,2 B (atom%) den beste kombinasjonen av strekkformbarhet og styrke ved romtemperatur. I sammenligning med TiAlCr-prøvematerialet (Ti-45 Al-5Cr), er PMTA-4 67 % sterkere enn TiAlCr-platen. I tillegg utviste TiAlCr-platen ingen bøyeformbarhet ved romtemperatur, mens PMTA-4 har en forlengelse på 1,4 %. Strekkforlengelsen til TiAl-legeringene er uavhengig av platetykkelsen i området 0,2 – 0,5 mm (9-20 millitommer). Lege-
 5 ringene PMTA-4, 6 og 7 som ble varmebehandlet ved 1000°C i 2 timer utviste ypperlige styrker ved alle temperaturer opptil 800°C, uavhengig av temperaturen til varmekstruderingen. Varmekstruderingstemperaturer på 1400-1365°C gir imidlertid
 10 lavere strekkformbarheter (< 4 %) ved romtemperatur og ved eleverte temperaturer. En signifikant økning i strekkformbarheten oppnås ved alle temperaturer når ekstruderingstemperaturen er 1335°C. PMTA-8 (Ti-46,5 Al-3 Nb-1 W-0,5B) som ble varmekstrudert ved 1335°C og etterbehandlet ved 1315°C i 20 min., utviste den beste strekkformbarheten ved romtemperatur og eleverte temperaturer (3,3 % ved
 15 romtemperatur og 11,7 % ved 800°C).

Tabell 1. Nominelle lagringssammensetninger

Legeringsnummer	Ti	Sammensetning (atom%)					
		Al	Cr	Nb	Mo	W	B
PMTA-1	50,35	46,5	0	2	0,5	0,5	0,15
PMTA-2	50,35	46,5	0	2	-	1,0	0,15
PMTA-3	49,85	46,5	0	2	0,5	1,0	0,15
PMTA-4	49,85	46,5	0	3	-	0,5	0,15
PMTA-5	47,85	46,5	0	4	-	0,5	0,15
PMTA-6	49,92	46,5	0	3	-	0,5	0,08
PMTA-7	49,92	46,5	0	3	-	1,0	0,08
PMTA-8	49,40	46,5	0	3	-	1,0	0,10
PMTA-9	49,32	46,5	0	3	-	1,0	0,18

Legeringsnummer	Tabell 1 (forts.) Sammensetning (vekt%)						
	Ti	Al	Cr	Nb	Mo	W	B
PMTA-1	60,46	31,36	0	4,64	1,20	2,30	0,04
PMTA-2	59,80	31,02	0	4,60	-	4,54	0,04
PMTA-3	58,86	30,83	0	4,57	1,18	4,52	0,04
PMTA-4	59,55	31,19	0	6,93	-	2,29	0,04
PMTA-5	57,71	30,85	0	9,14	-	2,26	0,04
PMTA-6	59,56	31,20	0	6,93	-	2,29	0,02
PMTA-7	57,98	30,68	0	6,82	-	4,50	0,02
PMTA-8	57,98	30,68	0	6,82	-	4,50	0,02
PMTA-9	57,97	30,67	0	6,82	-	4,49	0,05

5 Tabell 2. Fabrikasjon og varmebehandlingsbetingelser anvendt for PMTA-legeringer

Legeringsnummer	Varmekstruderingsstemperatur (°C)	Varmebehandling (°C/tid)
PMTA-1	1400	1000°C for opptil 3 dager
PMTA-2	1400	1000°C for opptil 3 dager
PMTA-3	1400	1000°C for opptil 3 dager
PMTA-4	1400	1000°C for opptil 3 dager
PMTA-5		
PMTA-6	1380, 1365	1000°C/2 timer
PMTA-7	1380, 1365	1000°C/2 timer, 1320°C/20 min.
PMTA-8	1335	1000°C/2 timer, 1315°C/20 min.

Tabell 3. Fasesammensetninger i PMTA-2-legering bestemt ved elektronmikrosondeanalyser

		Legeringselementer (atom%)		
Fase	Ti	Al	W	Nb
Grunnmassefase (mørk kontrast)	Balanse	44,96	0,82	1,32
Grunnmassefase (lys kontrast)	Balanse	44,70	1,15	1,32
Borider*	77,69	8,66	9,98	3,67

* kun metallelementer

5

Tabell 4. Strekkegenskaper til PMTA-legeringer, varmestrudert ved 1400°C og utprøvd ved romtemperatur

Legeringsnummer	Sammensetning Nb-Mo-W (atom%)	Strekkeforlengelse (%)	σ_y (MPa (ksi))	σ_{ue} (MPa(ksi))
<u>2 timer/1000°C</u>				
PMTA-1	2/0,5/0,5	1,0	786 (114)	814 (118)
PMTA-2	2/0/1,0	1,2	717 (104)	807 (117)
PMTA-3	2/0,5/1,0	1,1	848 (123)	910 (132)
PMTA-4	3/0/0.5	1,4	703 (102)	792 (115)
<u>1 dag/1000°C</u>				
PMTA-3	2/0,5/1,0	1,4	792 (115)	903 (131)
<u>3 dager/1000°C</u>				
PMTA-2	2/0/1,0	0,8	724 (105)	752 (109)

Tabell 5. Strekkegenskaper til PMTA-4, varmekstrudert ved 1400°C og utglødet i 2 timer ved 1000°C

Testtemperatur (°C)	Konvensjonell flytegrense (MPa (ksi))	Strekfasthet (MPa (ksi))	Forlengelse (%)
22	703,3 (102,0)	793 (115)	1,4
600	696,4 (101,0)	876 (127)	2,4
700	665,3 (96,5)	896 (130)	2,7
800	674,3 (97,8)	814 (118)	2,4

5 Tabell 6. Strekkegenskaper til PMTA-6 varmekstrudert ved 1365°C og glødet ved 1000°C i 2 timer

Testtemperatur (°C)	Konvensjonell flytegrense (MPa(ksi))	Strekfasthet (MPa(ksi))	Forlengelse (%)
22	834,3 (121,0)	938 (136)	1,3
300	696,4 (101,0)	779 (113)	1,2
700	645,3 (93,6)	862 (125)	2,7
800	596,4 (86,5)	862 (125)	3,0

Tabell 7. Strekkegenskaper til PMTA-7, varmekstrudert ved 1365°C

Testtemperatur (°C)	Konvensjonell flytegrense (MPa(ksi))	Strekfasthet (MPa(ksi))	Forlengelse (%)
<u>Glødet i 2 timer ved 1000°C</u>			
22	799,8 (116,0)	841 (122)	1,0
300	696,4 (101,0)	800 (116)	1,5
700	723,9 (105,0)	903 (131)	2,7
800	601,2 (87,2)	834 (121)	3,1

<u>Glødet i 20 min. ved 1320°C</u>			
20	582,6 (84,5)	730,8 (106,0)	3,0
300	492,3 (71,4)	619,1 (89,8)	2,5
700	472,3 (68,5)	670,2 (97,2)	4,5
800	437,8 (63,5)	622,0 (90,2)	4,5

Tabell 8. Strekkegenskaper til PMTA-8. varmekstrudert ved 1335°C

Testtemperatur (°C)	Konvensjonell flytegrense (MPa(ksi))	Strekkfasthet (MPa(ksi))	Forlengelse (%)
<u>Glødet i 2 timer ved 1000°C</u>			
22	841,1 (122,2)	965 (140)	2,0
300	703,3 (102,0)	945 (137)	4,3
700	655,0 (95,0)	903 (131)	4,7
800	621,9 (90,2)	855 (124)	5,6
<u>Glødet i 20 min. ved 1315°C</u>			
20	663,3 (96,2)	800 (116)	3,3
300	547,4 (79,4)	793 (115)	6,1
700	497,8 (72,2)	772 (112)	7,5
800	496,4 (72,0)	689 (100)	11,7

- De foregående titanaluminid kan produseres i forskjellige former eller produkter slik som elektriske motstandsvarmeelementer. Sammensetningen som er angitt her kan imidlertid anvendes for andre hensikter slik som i termiske sprøyteanvendelser hvor sammensetningen bør anvendes som belegg som oksidasjons- eller korrosjonsbestandighet. I tillegg kan sammensetningen anvendes som oksidasjons- og korrosjonsbestandige elektroder, ovnskomponenter, kjemiske reaktorer, sulfidiseringsbestandige materialer, korrosjonsbestandige materialer for anvendelse i kjemisk industri, rør for å lede oljeslurry eller oljetjære, substratmaterialer for

katalytiske konvertere, eksosrørvegger eller turboladerrotorer for bil- og dieselmotorer, porøse filtre, osv.

- Når det gjelder motstandsvarmeelementet, kan geometrien til varmeelementbladene variere for å optimalisere varmebestandigheten i henhold til formelen: $R = \rho (L/W \times T)$ hvor R = motstanden til varmeren, ρ = resistiviteten til varmematerialet, L = lengden til varmeren, W = bredden til varmeren og T = tykkelsen til varmeren. Resistiviteten til varmematerialet kan varieres for å endre sammensetningen slik som å justere aluminiumsinnholdet til varmematerialet, prosessering eller å innlemme legeringstilsetningen. F.eks. kan resistiviteten økes signifikant ved å innlemme partikler av aluminiumoksid i varmematerialet. Varmematerialet kan valgfritt inkludere keramiske partikler for å øke krypbestandighet og/eller termisk ledningsevne. F.eks. kan varmematerialet inkludere partikler eller fibre av elektrisk ledende materialer slik som nitrider av overgangsmetallene (Zr, Ti, Hf), karbider av overgangsmetaller, borider av overgangsmetaller og MoSi_2 i den hensikt å tilveiebringe god høytemperatur krypbestandighet opptil 1200°C , og også utmerket oksideringsbestandighet. Varmematerialet kan også inneholde partikler av elektrisk isolerende materialer slik som Al_2O_3 , Y_2O_3 , Si_3N_4 , ZrO_2 i den hensikt å gjøre varmematerialet krypbestandig ved høye temperaturer men også forbedret termisk ledningsevne og/eller redusere termisk ekspansjonskoeffisient til varmematerialet. De elektrisk isolerende/ledende partiklene/fibre kan tilsettes i en pulverblanding av Fe, Al, Ti eller jernaluminid eller slike partikler/fibre kan dannes ved reaksjonssynteser av elementære pulvere som reagerer eksotermisk under produksjonen av varmeelementet.

PATENTKRAV

1. To-fase titanaluminidlegering,
karakterisert ved at den består av, i vekt%, 50-65 % Ti, 25-35 % Al,
2-15 % Nb, mindre enn 5 % Mo, 1-10 % W og 0,01-0,2 % B.
- 5 2. To-fase titanaluminidlegering i henhold til krav 1,
karakterisert ved at det foreligger i støpt, varmekstrudert, kaldbearbeidet
eller varmebehandlet tilstand.
3. To-fase titanaluminidlegering i henhold til krav 1 eller 2,
karakterisert ved at legeringen har en to-fase lamellær mikrostruktur
10 med fine partikler lokalisert ved kolonigrensene.
4. To-fase titanaluminidlegering i henhold til krav 3,
karakterisert ved at fine boridpartikler er lokalisert ved kolonigrensene.
5. To-fase titanaluminidlegering i henhold til krav 3,
karakterisert ved at fine sekundærfase partikler er lokalisert ved
15 kolonigrensene.
6. To-fase titanaluminidlegering i henhold til hvilket som helst av de
foregående krav,
karakterisert ved at legeringen har to-fase mikrostruktur som inkluderer
likeaksede korngrensestrukturer.
- 20 7. To-fase titanaluminidlegering i henhold til hvilket som helst av kravene 1-5,
karakterisert ved at legeringen har en lamellær mikrostruktur som er
hovedsakelig fri for likeaksede strukturer ved kolonigrensene.
8. To-fase titanaluminidlegering i henhold til hvilket som helst av de
foregående krav,
25 karakterisert ved at Ti-innholdet er 57-60 vekt%, Al-innholdet er 30-32
vekt%, Nb-innholdet er 4-9 vekt%, Mo-innholdet er opp til 2 vekt%, W-innholdet er
2-8 vekt% og B-innholdet er 0,02-0,08 vekt%.
9. T-fase titanaluminidlegering i henhold hvilket som helst av de foregående
krav,
30 karakterisert ved at den har en konvensjonell flytgrense på mer enn 80
ksi (560 MPa), strekkfasthet på mindre enn 90 ksi (680 MPa) og/eller
strekkforlengelse på minst 1 %.
10. To-fase titanaluminidlegering i henhold til hvilket som helst av de
foregående krav,

karakterisert ved at legeringen har en mikrostruktur hvor W ikke er homogent fordelt.

11. To-fase titanaluminidlegering i henhold til hvilket som helst av de foregående krav,
- 5 karakterisert ved at aluminium er tilstede i en mengde på ca. 46-47 atom%.
12. To-fase titanaluminidlegering i henhold til hvilket som helst av de foregående krav,
- karakterisert ved at legeringen ikke inkluderer Mo.
- 10 13. To-fase-titanaluminidlegering i henhold til hvilket som helst av de foregående krav,
- karakterisert ved at Ti-innholdet er 57-60 vekt%, Al-innholdet er 30-32 vekt%, Nb-innholdet er 4-9 vekt%, W-innholdet er 2-8 vekt% og B-innholdet er 0,02-0,08 vekt%.
- 15 14. To-fase titanaluminidlegering i henhold til hvilket som helst av de foregående krav,
- karakterisert ved at den inkluderer 45-55 atom% Ti, 40-50 atom% Al, 1-5 atom% Nb, 0,3-1,5 atom% W og 0,1-0,3 atom% B.
- 20 15. To-fase titanaluminidlegering i henhold til hvilket som helst av de foregående krav,
- karakterisert ved at den omfatter en plate med tykkelse på 0.2 – 0.8 mm (8-30 millitommer).
16. To-fase titanaluminidlegering i henhold til hvilket som helst av de foregående krav 1-11,
- 25 karakterisert ved at den omfatter TiAl med 2-4 atom% Nb, ≤ 1 atom% Mo og 0,5-2 atom% W, 0,1-0,3 atom% B.
17. To-fase titanaluminidlegering i henhold til hvilket som helst av de foregående krav 1-11,
- karakterisert ved at den inkluderer 1-4 atom% Nb, ≤ 1 atom% Mo og
- 30 0,25-2 atom% W.
18. Elektrisk motstandsvarmeelement som er i stand til å varmes til 900 °C på mindre enn 1 sek. når en spenning på opptil 10 volt og opptil 6 ampere passerer gjennom varmeelementet dannet av en to-fase titanaluminidlegering i følge hvilket som helst av de foregående krav.

1/16



FIG. 1a

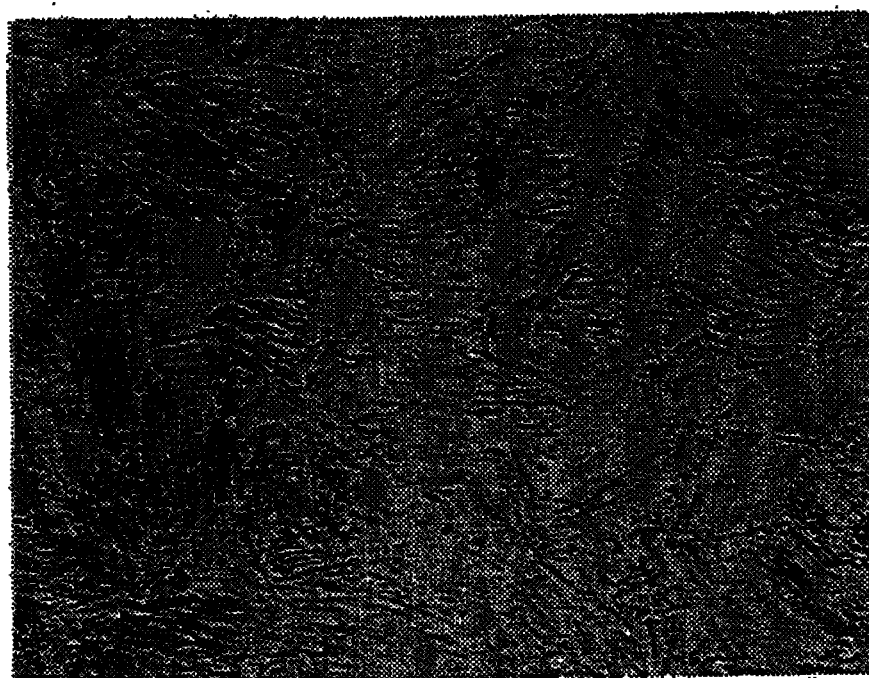
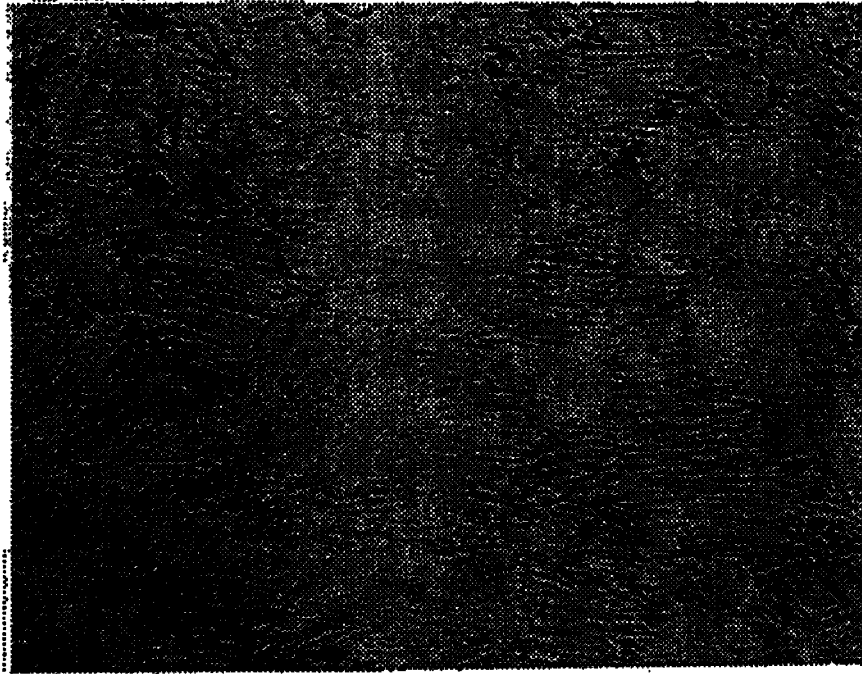
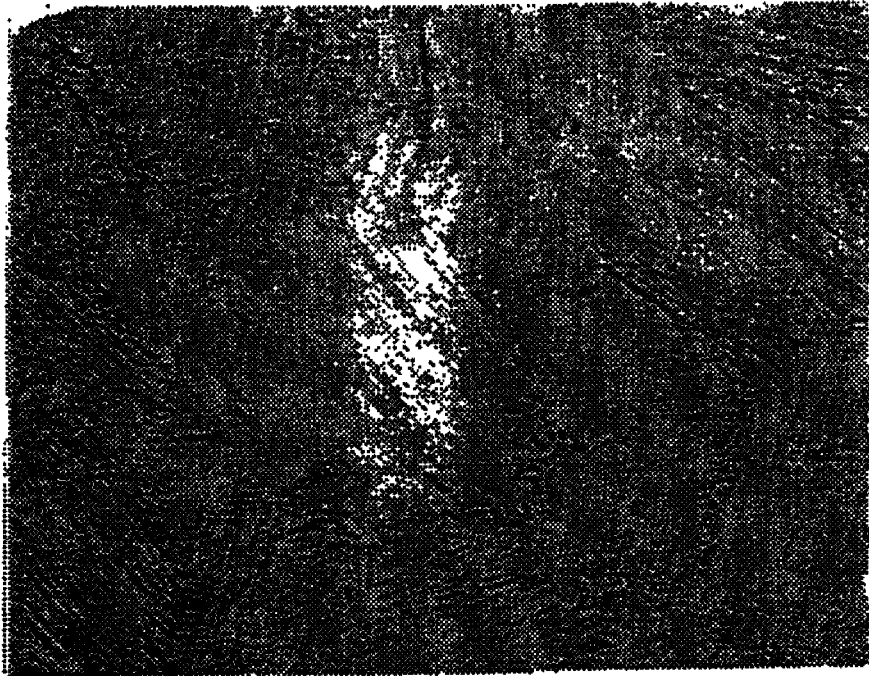
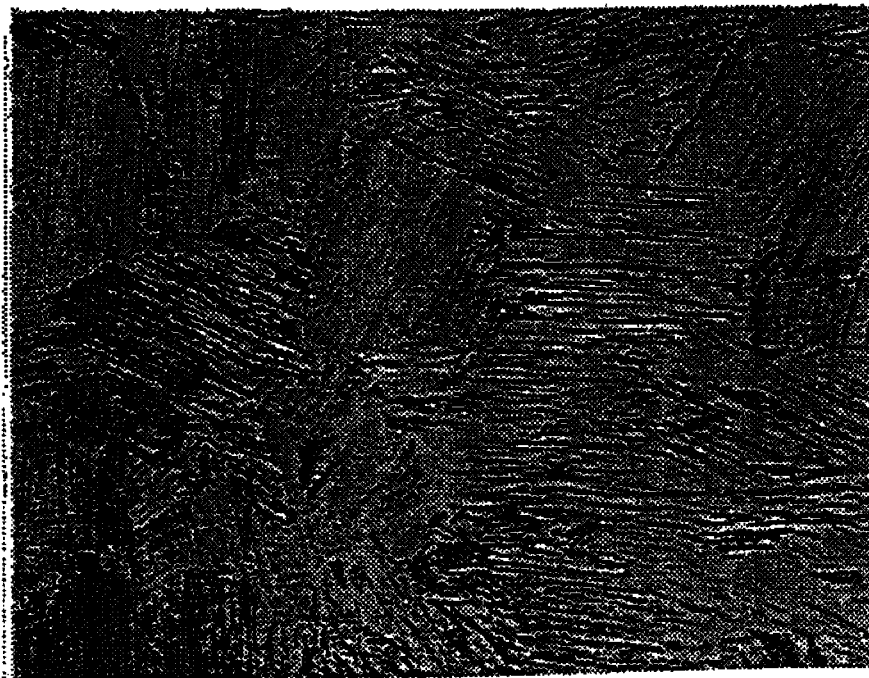


FIG. 1b

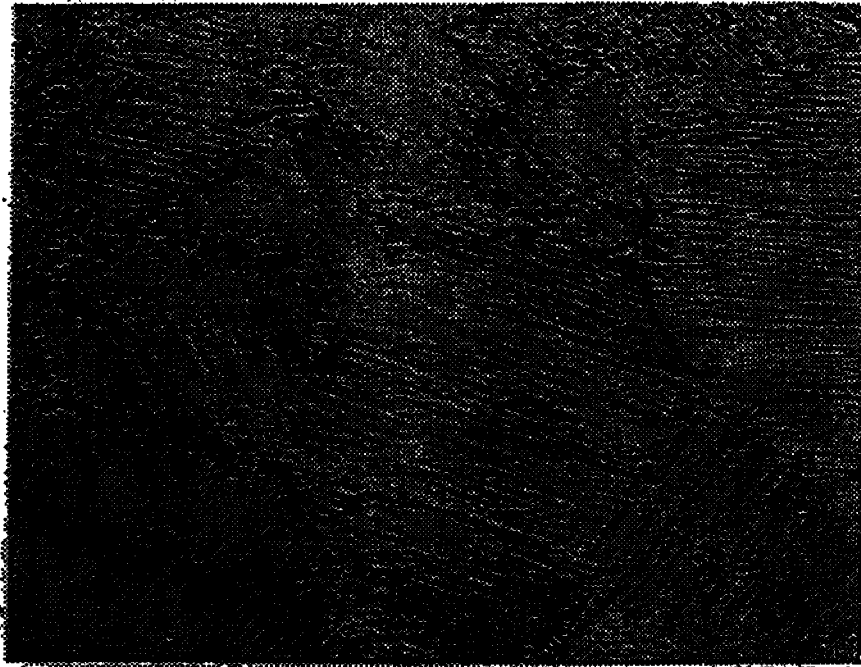
2/16

**FIG. 1c****FIG. 1d**

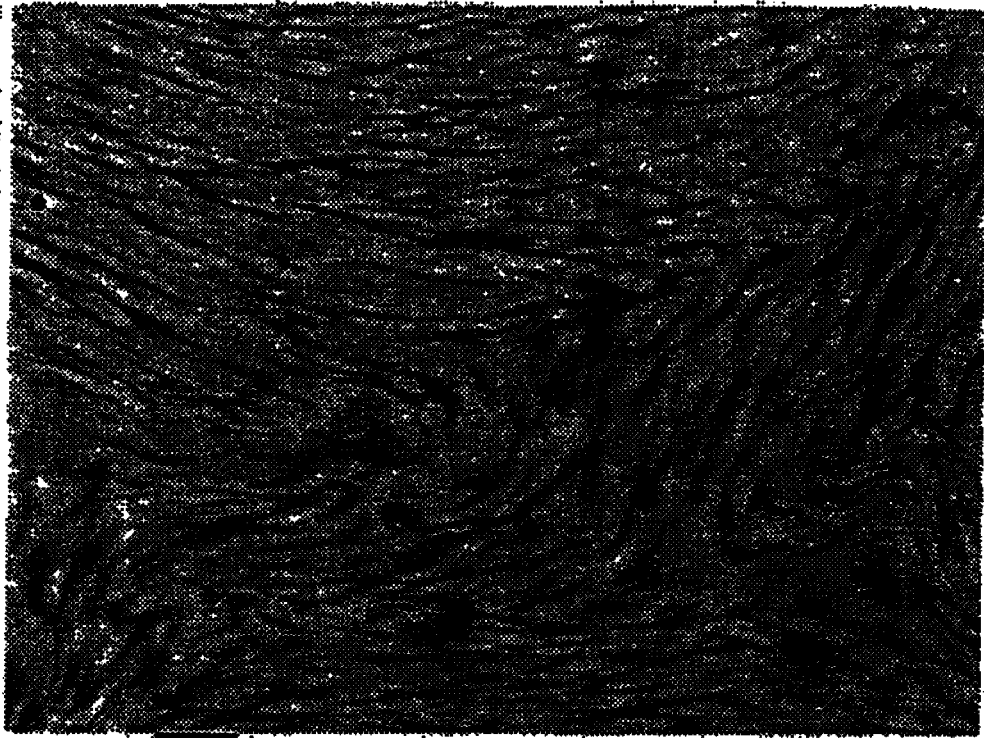
3/16

**FIG. 2a****FIG. 2b**

4/16

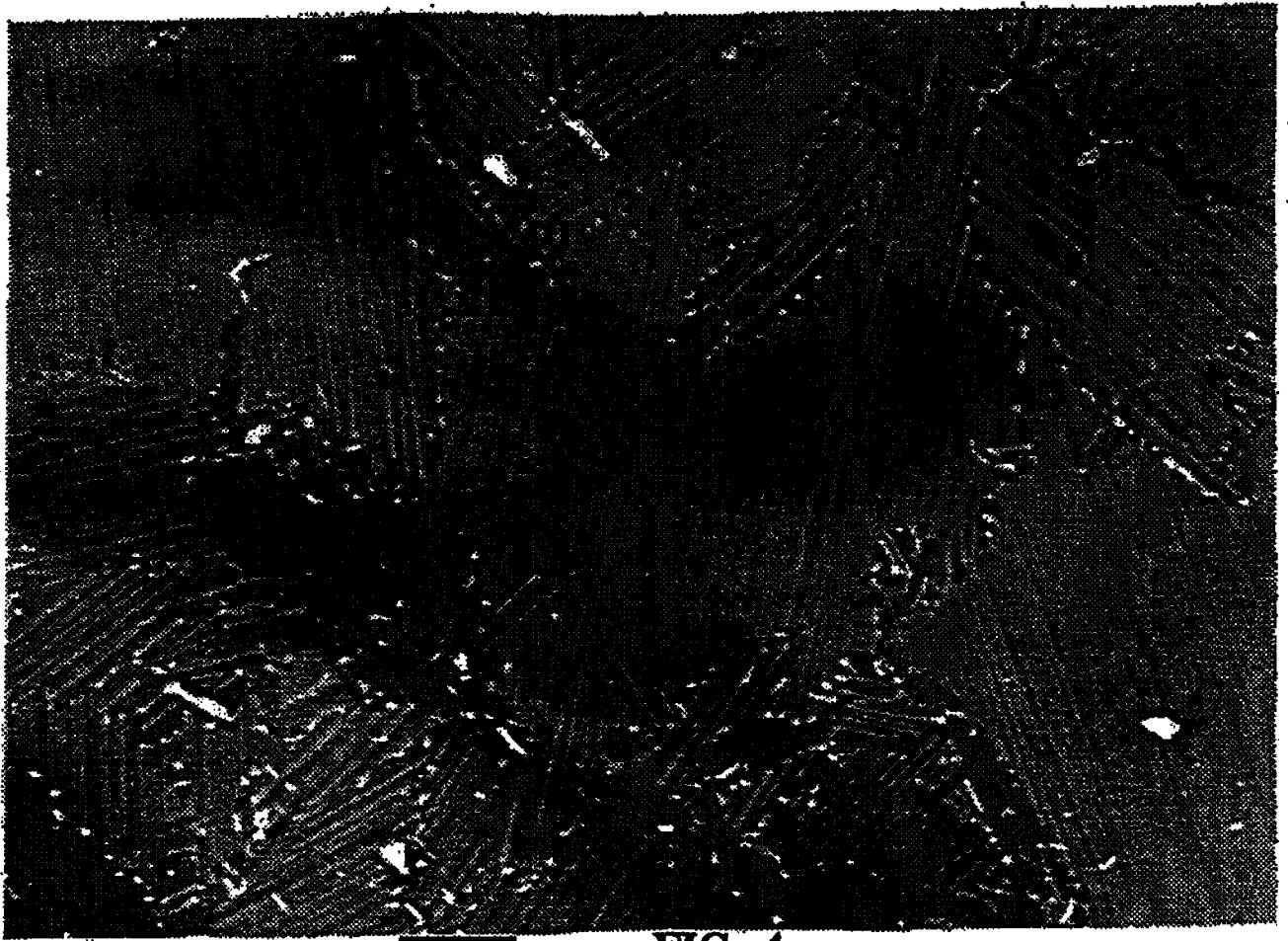
**FIG. 2c****FIG. 2d**

5/16



BS Y-1812 100μm

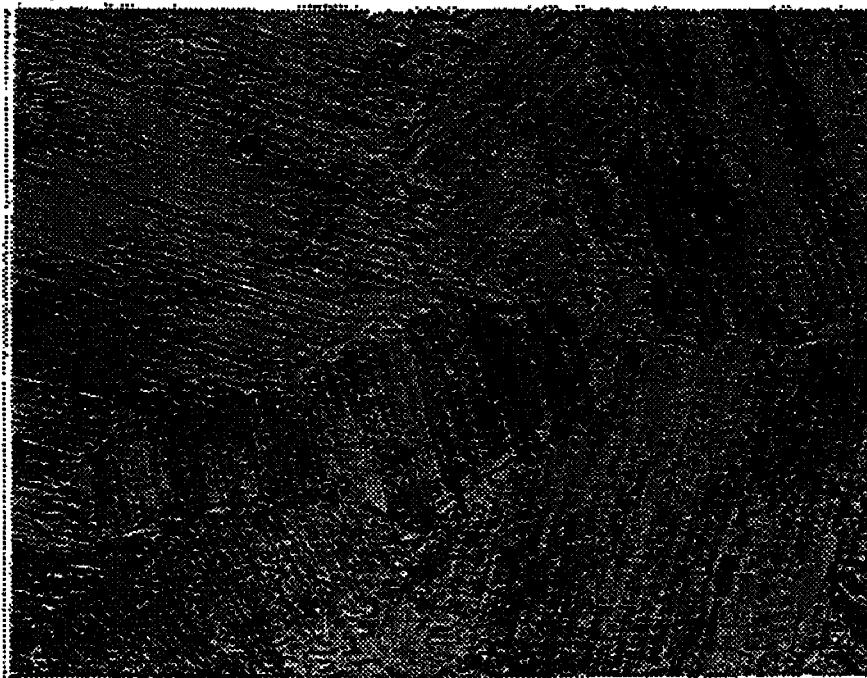
FIG. 3



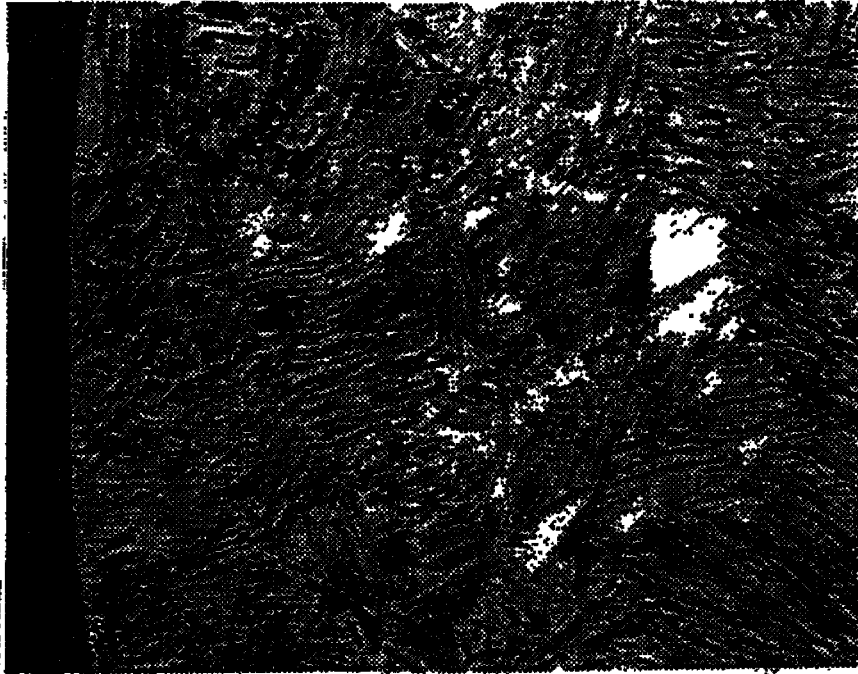
EZ03299G Y-1947 10μm

FIG. 4

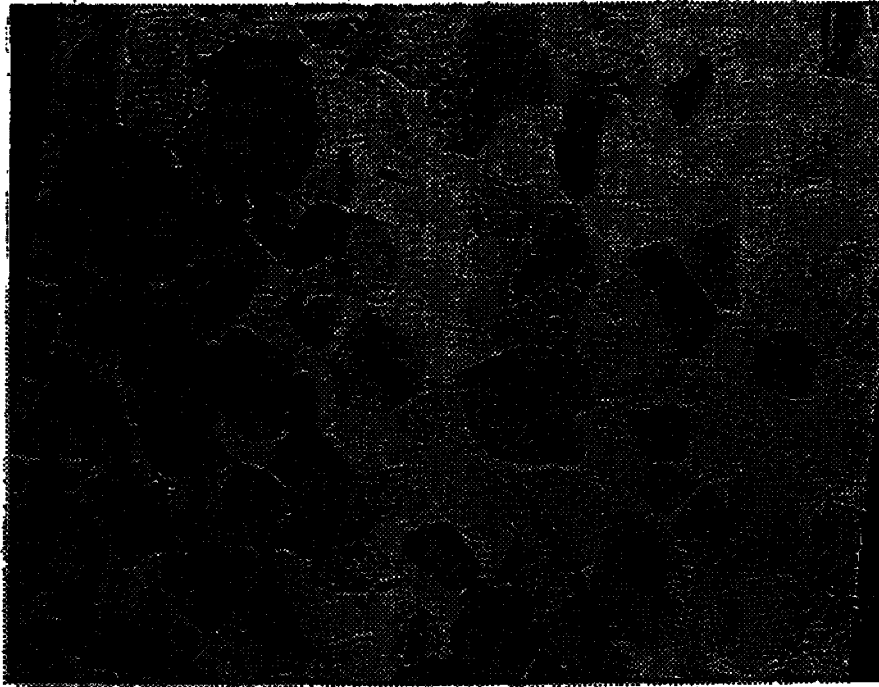
6/16

**FIG. 5a****FIG. 5b**

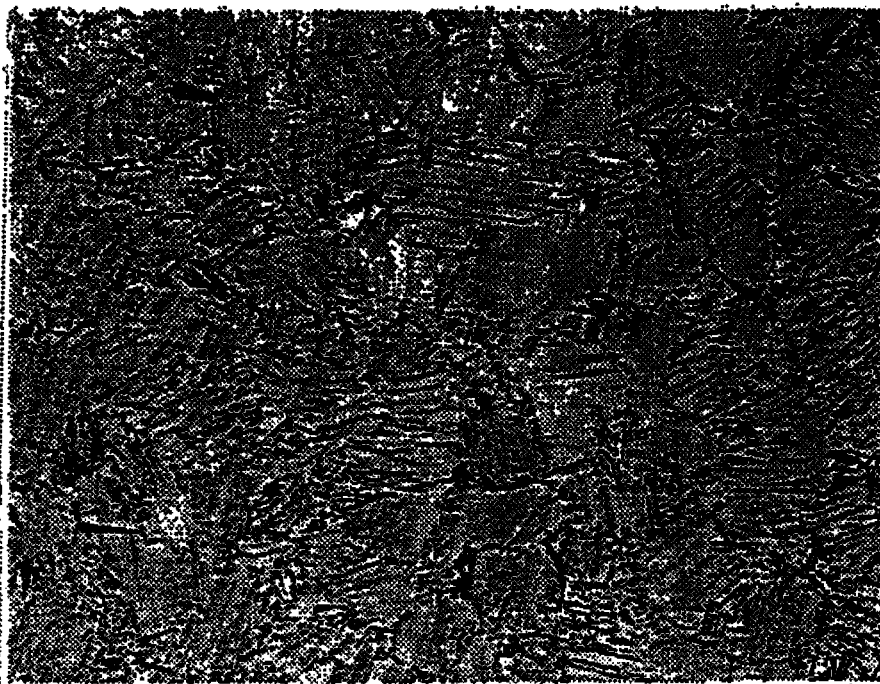
7/16

**FIG. 6a****FIG. 6b**

8/16

**FIG. 7a****FIG. 7b**

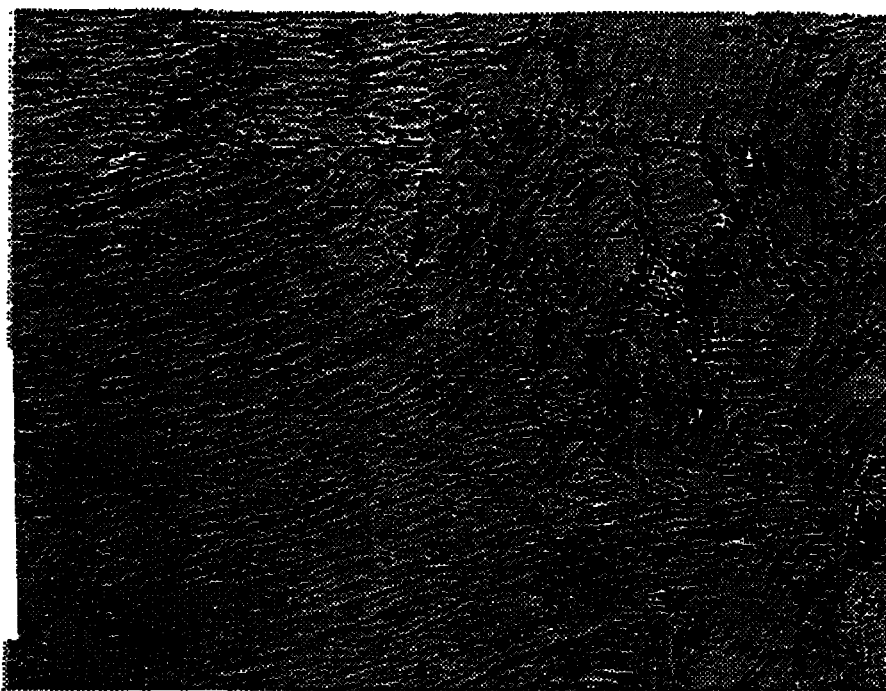
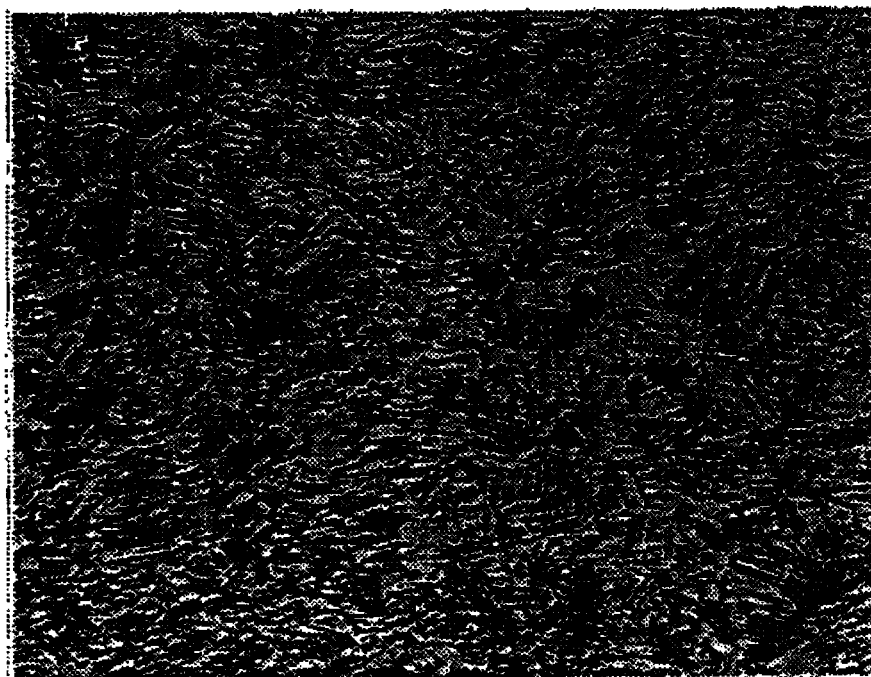
9/16

**FIG. 8a****FIG. 8b**

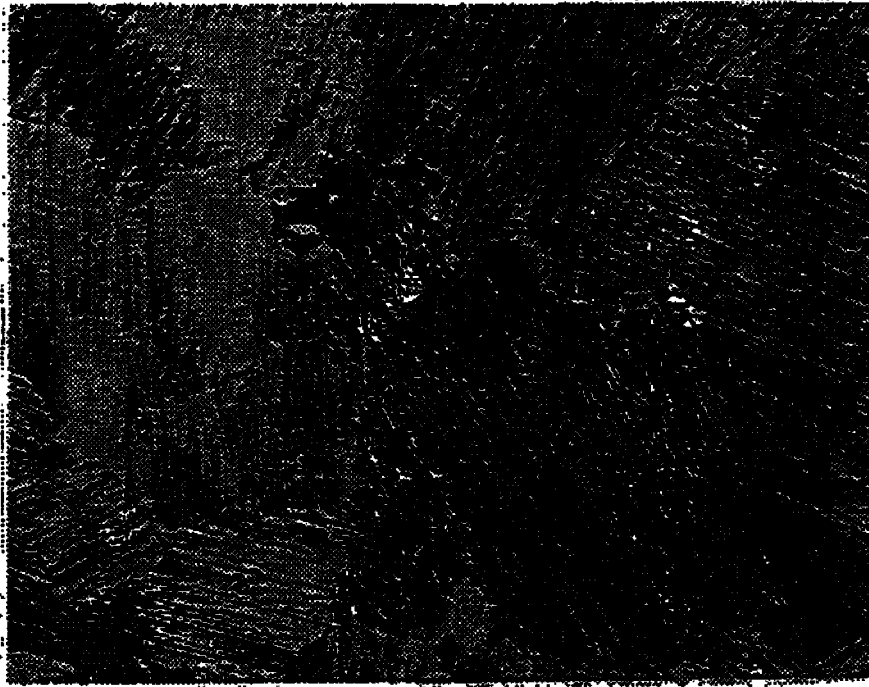
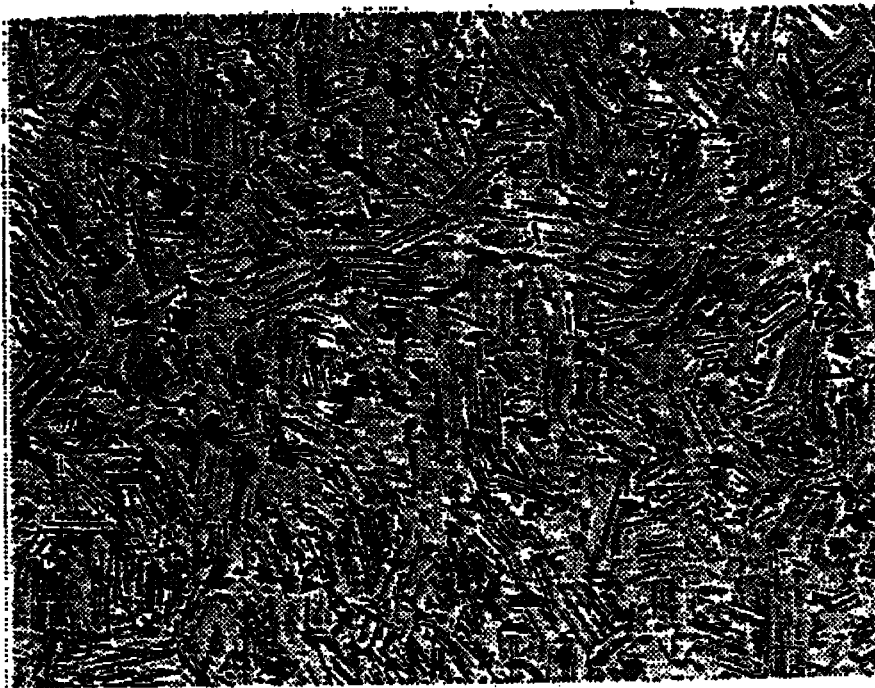
10/16

**FIG. 9a****FIG. 9b**

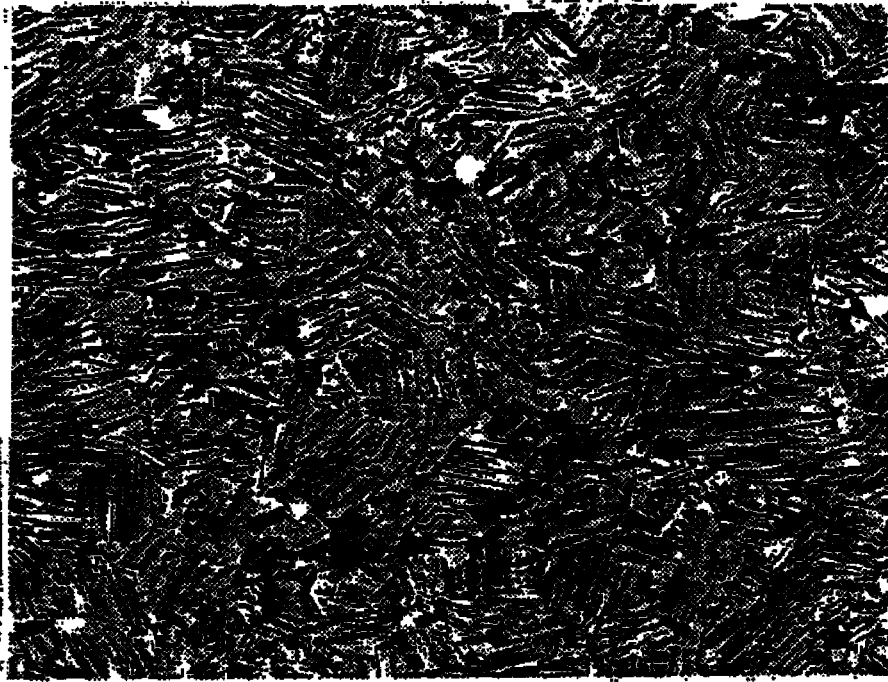
11/16

**FIG. 10****FIG. 11a**

12/16

**FIG. 11b****FIG. 11c**

13/16

**FIG. 11d**

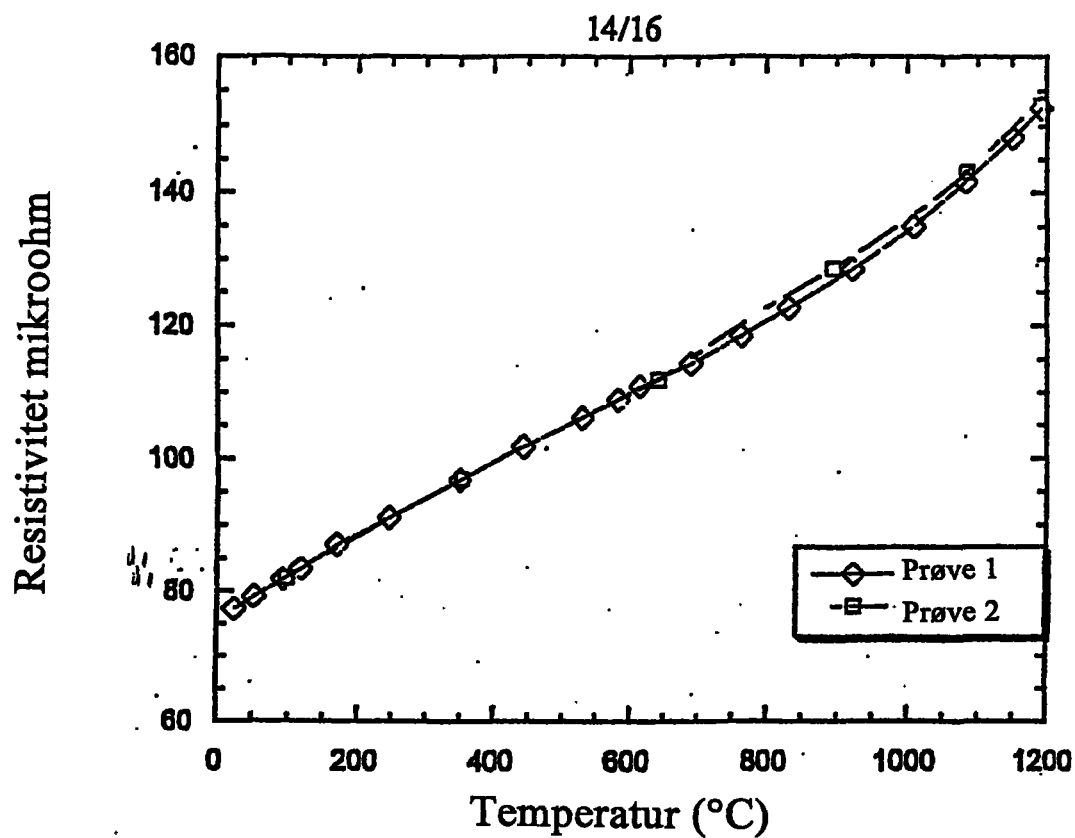


FIG. 12

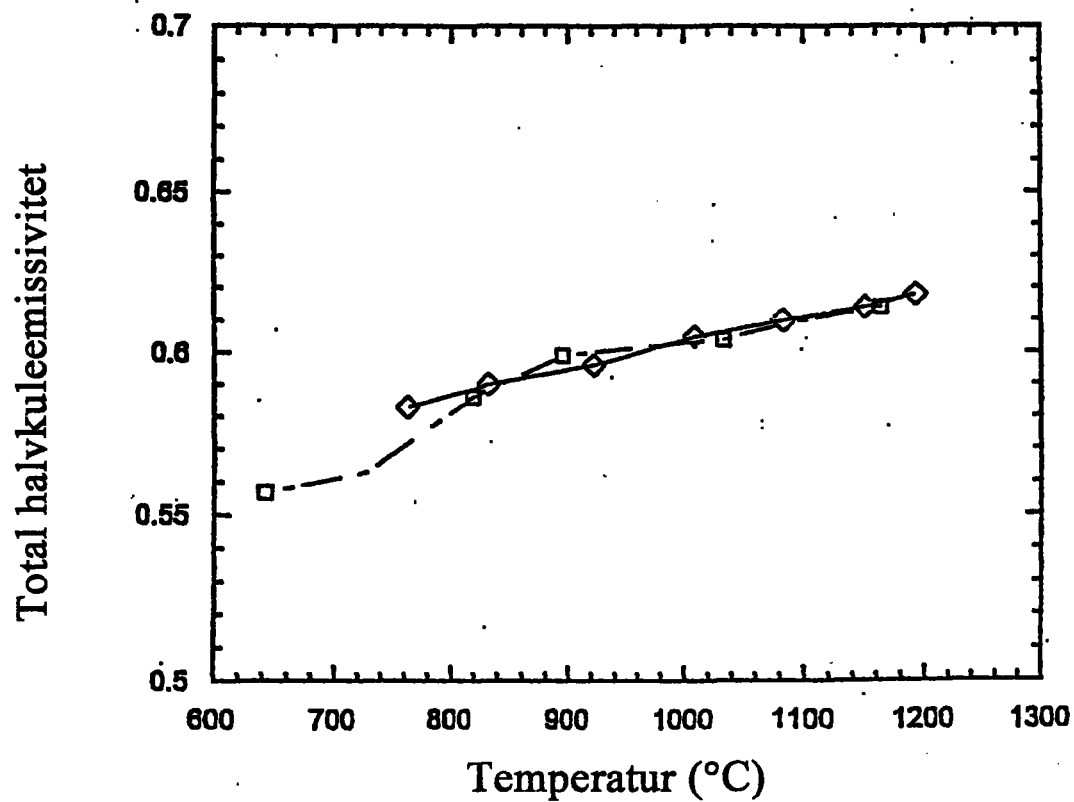


FIG. 13

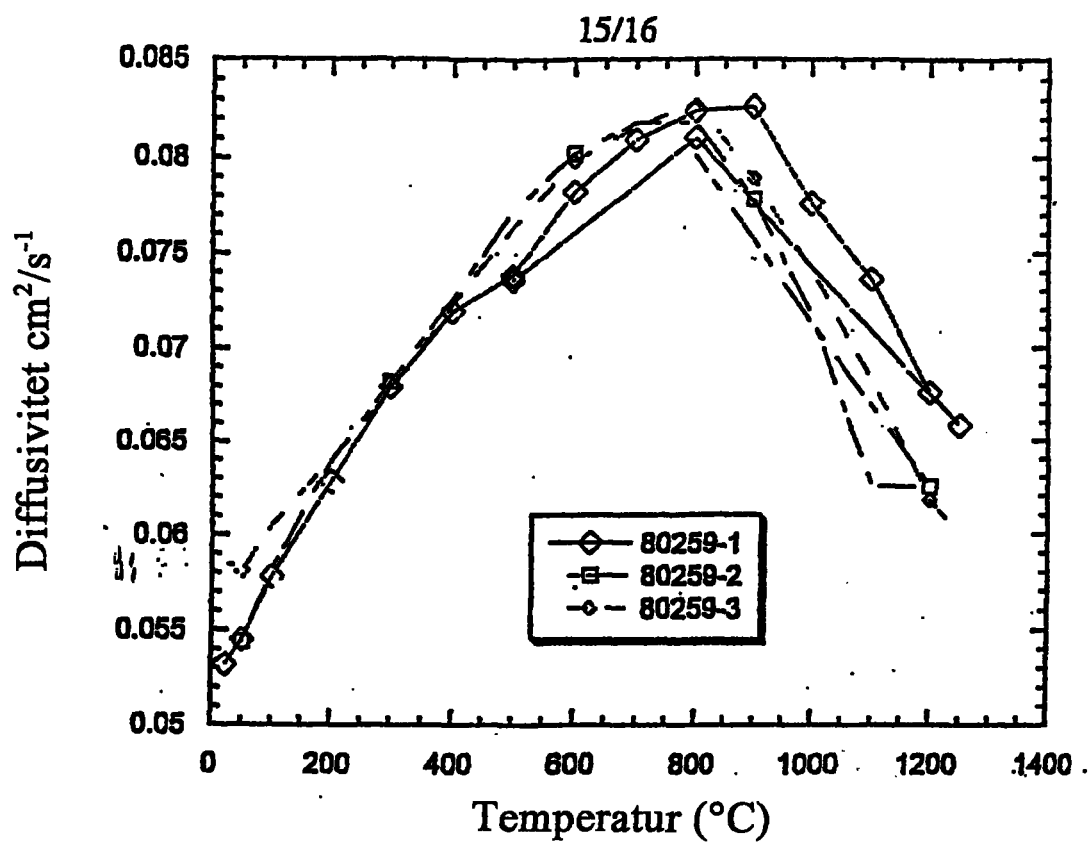


FIG. 14

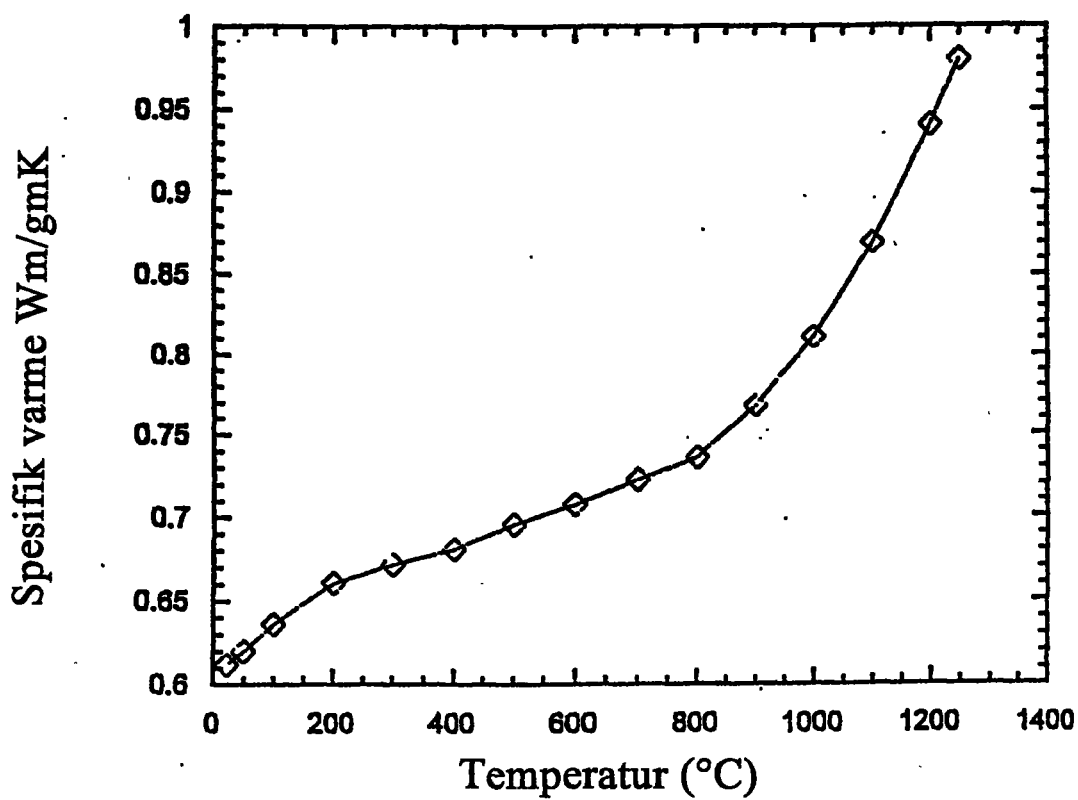


FIG. 15

16/16

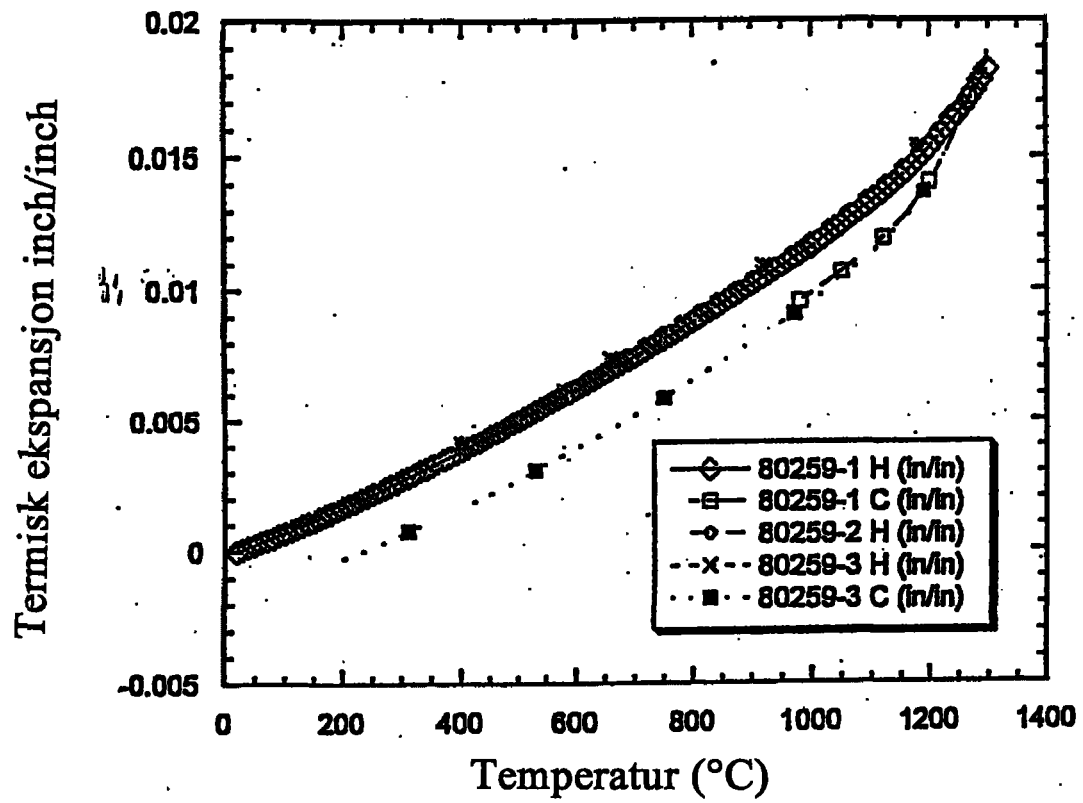


FIG. 16