ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU (12)

(21) 02067-91.8

(13) A3

5(51) C 22 C 38/06

(22) 04.07.91

(32) 07.07.90

(31) 90/90113008

(33) EP

(40) 18.03.92

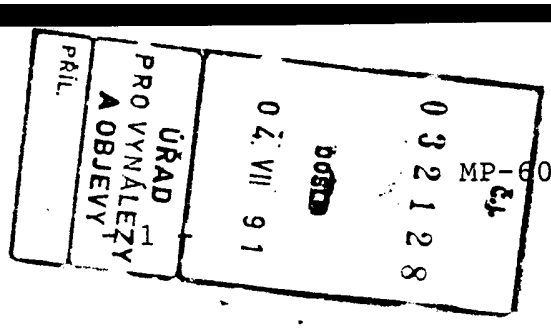
(71) Asea Brown Boveri AG, Baden, CH

(72) Nazmy Mohamed dr., Fislisbach, CH

(54) Slitina odolná proti oxydaci a korozi pro konstrukční součásti pro střední teplotní rozsah na bázi dotovaného aluminidu železa Fe3Al

(57) Slitina obsahuje v atomárních % Al 24 až 28 at. %, Nb 0,1 až 2 at. %, Cr 0,1 až 10 at. %, B 0,1 až 1 at. %, Si 0,1 až 2 at. %, Fe zbytek.

PV 2067-91



MP-601-91-Če

Slitina odolná proti oxydaci a korozi pro konstrukční součásti pro střední teplotní rozsah na bázi dotovaného aluminidu železa Fe_3Al

Oblast techniky

Slitiny pro střední teplotní rozsah pro tepelné stroje, na bázi intermetalických sloučenin, které se hodí pro usměrněné tuhnutí, nahrazují nerezavějící oceli, částečně doplňují konvenční superslitiny na bázi niklu nebo nahrazují jiné intermetalické sloučeniny.

Vynález se týká dalšího vývoje a zlepšení slitin na bázi intermetalické sloučeniny typu aluminidu železa Fe_3Al s dalšími přísadami, které zlepšují mechanické vlastnosti, zejména pevnost, tažnost a roztažnost.

V užším smyslu se týká vynález slitiny odolné proti oxydaci a korozi pro střední teplotní rozmezí, na bázi dotovaného aluminidu železa Fe_3Al.

Dosavadní stav techniky

Intermetalické sloučeniny a z nich odvozené sloučeniny získávají v poslední době stále větší význam jako náhradní materiály v oblasti středních a vyšších teplot. Všeobecně známé jsou aluminidy niklu a aluminidy titanu, které částečně doplňují případně nahrazují klasické superslitiny na bázi niklu.

Delší dobu jsou známé různé aluminidy železa především jako ochranné vrstvy proti oxydaci a okujím na konstrukčních součástech ze železa a oceli. Tyto intermetalické sloučeniny, vytvářené stříkáním hliníku na tělesa z oceli a následujícím žíháním, se však z důvodu své poměrně značné křehkosti neuvažovaly jako konstrukční materiály. V poslední době však byly blíže zkoumány především slitiny bo-

haté na železo, ležící svým složením v blízkosti fáze Fe_3Al, a to jejich vhodnost jako materiálů pro teplotní rozmezí od okolní teploty až asi do 600 °C. Rovněž již bylo navrženo zlepšit jejich vlastnosti přidáváním dalších legovacích prvků. Takové materiály by mohly úspěšně soutěžit s klasickými ocelemi odolnými proti korozi v teplotním rozmezí kolem asi 500 °C. Stav techniky je dokumentován následující literaturou:

- H. Thonye, "Effects of DO_3 transitions on the yield behaviour of Fe-Al Alloys", Metals and ceramics division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, Mat. Res. Soc. Symp. proc. Vol 39, 1985 Materials Research Society, a
- S.K. Ehlers and M.G. Mandiratta, "Tensile behaviour of polycrystalline Fe-31 at.% Al Alloy", Systems Research Laboratories Inc., Dayton, OH 45440, TMS Annual Meeting February 1982, The Journal of Minerals, Metals and Materials Society.

Známé slitiny na bázi Fe_3Al však ještě nevyhovují v plném rozsahu technickým požadavkům a jeví se tedy potřeba jejich dalšího vývoje.

Podstata vynálezu

Účelem vynálezu je vytvořit poměrně levnou slitinu s vysokou odolností proti oxydaci a korozi ve středním teplotním rozmezí 300 °C až 700 °C a současně s dostatečnou pevností za tepla a dostatečnou houževnatostí při okolní teplotě a v dolním teplotním rozmezí, která by se dala snadno odlévat a hodila se pro usměrněné ztuhnutí. Slitina má v podstatě sestávat z poměrně vysokotavitelné intermetalické sloučeniny s dalšími přísadami.

Tuto úlohu řeší slitina, která má podle vynálezu následující složení:

Al = 24 až 28 at.%
Nb = 0,1 až 2 at.%
Cr = 0,1 až 10 at.%
B = 0,1 až 1 at.%
Si = 0,1 až 2 at.%
Fe = zbytek

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude vysvětlen v souvislosti s následujícími příklady provedení, doloženými výkresy, kde značí obr. 1 graf závislosti přísady boru na tvrdost podle Vickerse HV (kg/mm^2) některých slitin na bázi intermetalické sloučeniny aluminidu železa Fe_3Al při okolní teplotě, obr. 2 graf vlivu přísady boru na poměrné prodloužení při přetržení δ (%) některých slitin na bázi intermetalické sloučeniny aluminidu železa Fe_3Al při okolní teplotě, obr. 3 graf vlivu přísady křemíku na tvrdost podle Vickerse HV (kg/mm^2) některých slitin na bázi intermetalické sloučeniny aluminidu železa při okolní teplotě, obr. 4 graf vlivu přísady niobu na tvrdost podle Vickerse HV ($kg/mm,^2$) několika slitin na bázi intermetalické sloučeniny aluminidu železa Fe_3Al při okolní teplotě, obr. 5 graf vlivu přísady niobu na poměrné prodloužení při přetržení δ (%) některých slitin na bázi intermetalické sloučeniny aluminidu hliníku Fe_3Al při okolní teplotě a obr. 6 grafické znázornění meze kluzu σ 0,2 (MPa) v závislosti na teplotě pro skupinu slitin na bázi intermetalické sloučeniny aluminidu železa Fe_3Al.

Obr. 1 ukazuje grafické znázornění vlivu přísady boru na tvrdost podle Vickerse několika slitin na bázi intermetalické sloučeniny Fe_3Al při okolní teplotě.

Byly zkoumány následující základní slitiny:

Křivka 1:
Al = 28 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 5 at.%
Fe = zbytek

Přísada boru se pohybovala mezi 0,1 at.% a nejvýše 3 at.% na úkor železa.

Křivka 2:
Al = 28 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 5 at.%
Si = 2 at.%
Fe = zbytek

Přísada boru se pohybovala mezi 0,1 at.% až nejvýše 4 at.% na úkor železa.

Při malých přísadách boru byl zjištěn nejprve nepatrný úbytek pevnosti podle Vickerse, z čehož se dalo usuzovat na jistou duktilitu. Při přísadách boru asi nad 1,5 at.% se tvrdost opět zvyšovala, což lze přisoudit vylučování tvrdých boridů.

Obr. 2 ukazuje na grafu vliv přísady boru na poměrné prodloužení při přetržení δ (%) některých slitin na bázi intermetalické sloučeniny aluminidu železa Fe_3Al při okolní teplotě.

Byly zkoumány tyto základní slitiny:

Křivka 3:
Al = 28 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 5 at.%
Fe - zbytek

Přísada boru se pohybovala mezi 0,1 at.% a nejvýše 3 at.% na úkor železa.

Křivka 4:

Al = 28 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 5 at.%
Si = 2 at.%
Fe = zbytek

Přísada boru se pohybovala mezi 0,1 at.% a nejvýše 4 at.% na úkor obsahu železa.

Při přidání boru bylo nejprve zpozorováno zvětšování poměrného prodloužení při přetržení, přičemž asi při 2 at.% nastalo maximum. Při dalším zvyšování přídavku boru se poměrné prodloužení při přetržení opět zmenšovalo v důsledku zkřehnutí srážením boridů.

Na obr. 3 je graficky znázorněn vliv přísady křemíku na tvrdost podle Vickerse HV (kg/mm^2) některých slitin na bázi intermetalické sloučeniny aluminidu železa Fe_3Al při teplotě okolí.

Byly zkoumány následující základní slitiny:

Křivka 5:

Al = 28 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 5 at.%
Fe = zbytek

Přísada křemíku se pohybovala mezi 0,5 at.% a nejvýše 2 at.% na úkor železa.

Křivka 6:

Al = 28 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 5 at.%
B = 0,1 at.%
Fe = zbytek

Přísada křemíku se pohybovala v rozmezí od 0,5 at.% nejvýše do 2 at.% na úkor obsahu železa.

Křivka 7: Al = 28 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 5 at.%
B = 1 at.%
Fe = zbytek

Přísada křemíku se pohybovala mezi 0,5 at.% a nejvýše 2 at.% na úkor železa.

Přísada křemíku měla za následek vzrůst tvrdosti podle Vickerse ve všech slitinách. Přitom bylo zjištěno, že úbytek tvrdosti, vyvolaný přísadou boru v množství asi 1 at.%, byl víc než vyrovnán přidáním křemíku.

Obr. 4 je grafické znázornění vlivu přidání niobu na tvrdost podle Vickerse HV (kg/mm^2) několika slitin na bázi intermetalické sloučeniny aluminidu železa Fe_3Al při okolní teplotě.

Byly zkoumány následující základní slitiny:

Křivka 8: Al = 28 at.%
Cr = 5 at.%
Fe = zbytek

Množství přidaného niobu se pohybovalo mezi 0,5 at.% a nejvýše 2 at.% na úkor obsahu železa.

Křivka 9: Al = 28 at.%
Cr = 5 at.%
Si = 2 at.%
Fe = zbytek

Přídavek niobu se pohyboval mezi 0,6 at.% a nejvýše 2 at.% na úkor obsahu železa.

Až do obsahu niobu asi 1 at.% se tvrdost podle Vickerse v nepatrné míře zvyšovala, při množství asi 1 at.% nabyla opět původní hodnoty slitin prostých niobu nebo ji překročila.

Obr. 5 ukazuje graficky vliv přísady niobu na poměrné prodloužení při přetržení δ (%) některých slitin na bázi intermetalické sloučeniny aluminidu železa Fe_3Al při okolní teplotě.

Byly zkoumány tyto základní slitiny:

Křivka 10:
Al = 28 at.%
Cr = 5 at.%
Fe = zbytek

Přísada niobu se pohybovala mezi 0,5 at.% a nejvýše 2 at.% na úkor obsahu železa.

Křivka 11:
Al = 28 at.%
Cr = 5 at.%
Si = 2 at.%
Fe = zbytek

Přísada niobu se pohybovala mezi 0,5 at.% a nejvýše 2 at.% na úkor obsahu železa.

Poměrné prodloužení při přetržení vzorku slitiny podle křivky 10 mělo při obsahu niobu asi 1 at.% vyjádřené maximum a při vyšších obsazích opět klesalo. Takové chování nebylo pozorováno u slitiny s obsahem křemíku podle křivky 11. Mimoto měly hodnoty poměrného prodloužení při přetržení vzorku slitiny podle křivky 11 podstatně nižší hodnoty než slitiny podle křivky 10.

Obr. 6 je grafické znázornění meze průtažnosti $\sigma_{0,2}$ (MPa) v závislosti na teplotě T (^{o}C) pro skupinu slitin na bázi intermetalické sloučeniny aluminidu železa Fe_3Al. Pro srovnání je uvedena mez skluzu pro čistý aluminid železa Fe_3Al s obsahem hliníku 25 at.%. Tím lze přehlédnout celkový vliv dalších legovacích prvků.

Křivka 12: 25 at.% Al, zbytek Fe
Křivka 13: 28 at.% Al, 1 at.% Nb, 5 at.% Cr, 1 at.% B, zbytek Fe
Křivka 14: 28 at.% Al, 1 at.% Nb, 5 at.% Cr, 1 at.% B, 2 at.% Si, zbytek Fe

Křivka 15: 28 at.% Al, 1 at.% Nb, 2 at.% Cr, zbytek Fe
Křivka 16: 28 at.% Al, 2 at.% Nb, 4 at.% Cr, zbytek Fe
Křivka 17: 28 at.% Al, 2 at.% Nb, 4 at.% Cr, 0,2 at.% B, 2 at.% Si, zbytek Fe.

Všechny křivky dokládají podobné chování materiálu. Až do teploty asi 400 °C klesá mez kluzu nejprve rychle a potom pomaleji asi na 50 % hodnoty při okolní teplotě. Při ní má tato mez minimum a stoupá pak až do teploty asi 550 °C poměrně strmě asi na 65 % hodnoty při okolní teplotě. Takové chování je typické pro intermetalické sloučeniny typu Fe_3Al. Po tomto maximu klesá mez kluzu strmě na nižší hodnoty. Nejvyšší hodnoty meze kluzu byly pozorovány u slitin dotovaných niobem a chromem.

P ř í k l a d 1

V obloukové peci byla tavena v argonu jako ochranném plynu slitina tohoto složení:

Al = 28 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 5 at.%
Fe = zbytek

Jako výchozí materiály sloužily jednotlivé prvky o čistotě 99,99 %. Slitina byla odlita na odlitek o průměru asi 60 mm a výšce asi 80 mm. Odlitek byl znovu roztaven v ochranném plynu a nechal se rovněž pod ochranným plynem ztuhnout na tyčky o průměru asi 8 mm a délce asi 80 mm.

Tyčky byly bez následujícího tepelného zpracování přímo vytvarovány na zkušební vzorky pro tlakové krátkodobé zkoušky. Získané mechanické hodnoty byly měřeny v závislosti na zkušební teplotě.

Další zlepšení mechanických vlastností vhodným tepelným zpracováním leží v rámci možností. Rovněž existuje možnost jejich zlepšení usměrněným tuhnutím, ke kterému se slitina výtečně hodí.

P ř í k l a d 2

Analogicky podle příkladu 1 byla v argonové atmosféře roztavena následující slitina:

Al = 28 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 5 at.%
B = 0,1 at.%
Si = 2 at.%
Fe = zbytek

Roztavená slitina byla analogicky jako v příkladě 1 odlita, v argonové atmosféře znovu roztavena a nuceně ztuhla ve formě tyček. Rozměry tyček odpovídaly příkladu 1. Tyčky byly bez jakéhokoliv dalšího tepelného zpracování vytvarovány přímo na zkušební vzorky pro tlakové zkoušky. Dosažené hodnoty mechanických vlastností v závislosti na zkušební teplotě odpovídaly přibližně hodnotám podle příkladu 1. Tyto hodnoty mohou být zlepšeny tepelným zpracováním.

P ř í k l a d 3

Naprosto stejně jako v příkladě 1 byla v argonové atmosféře tavena tato slitina:

Al = 28 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 5 at.%
B = 1 at.%
Si = 2 at.%
Fe = zbytek

Tavenina byla analogicky k příkladu 1 odlita, pod argonovou atmosférou znovu roztavena a odlita na hranoly čtvercového průřezu, které měly rozměr 8 mm x 8 mm x 100 mm. Z těchto hranolů byly vyrobeny zkušební vzorky pro zkoušky tlaku, tvrdosti a rázové zkoušky. Mechanické vlastnosti odpovídaly přibližně vlastnostem předchozích slitin. Tepelným zpracováním se hodnoty dále zlepšily.

P ř í k l a d 4

V atmosféře argonu byla roztavena tato slitina:

Al = 28 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 5 at.%
Fe = zbytek

Postupovalo se zcela stejně jako v příkladě 1.

P ř í k l a d 5

V argonu byla roztavena následující slitina:

Al = 28 at.%
Nb = 0,5 at.%
Cr = 6 at.%
B = 0,5 at.%
Si = 1,5 at.%
Fe = zbytek

Postup byl stejný jako v příkladě 1.

P ř í k l a d 6

V argonové atmosféře byla roztavena tato slitina:

Al = 28 at.%
Nb = 1,5 at.%
Cr = 3 at.%
B = 0,7 at.%
Si = 1 at.%
Fe = zbytek

Způsob odpovídal postupu podle příkladu 1.

P ř í k l a d 7

Byla roztavena tato slitina:

Al = 26 at.%
Nb = 2 at.%
Cr = 1 at.%
B = 1 at.%
Si = 0,5 at.%
Fe = zbytek

Postupovalo se stejně jako v příkladě 1.

P ř í k l a d 8

V argonové atmosféře byla v indukční peci roztavena následující slitina:

Al = 24 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 10 at.%
B = 0,5 at.%
Si = 2 at.%
Fe = zbytek

Postupovalo se stejně jako v příkladě 1.

P ř í k l a d 9

V atmosféře argonu byla roztavena tato slitina:

Al = 28 at.%
Nb = 0,8 at.%
Cr = 5 at.%
B = 0,8 at.%
Si = 1 at.%
Fe = zbytek

Postup byl stejný jako v příkladě 1.

Účinek jednotlivých prvků

Přidáním chromu se zvyšuje odolnost slitiny proti oxydaci. Vliv na mechanické vlastnosti, tedy pevnost, duktilitu, houževnatost a tvrdost za tepla je různý podle toho, jaké ještě existují další slitinové přísady a k jakému typu patří krystalická struktura. Ve spojení s niobem se jeví při určitém množství dalších přídavných dotovacích prvků příznivý účinek chromu na chování slitiny. Přísady převyšující 10 at.% chromu naproti obecně zhoršují mechanické vlastnosti.

Prvek niob zvyšuje v určitém množství tvrdost a pevnost slitiny. Roztažnost, tzn. poměrné prodloužení při přetržení, má v určitých slitinách při přidání 1 at.% Nb maximum.

Legování borem má obecně za cíl zvýšení duktility. Nicméně se zdá, že jeho účinek je výhodný pouze v přítomnosti určitých jiných prvků. Při nízkých obsazích boru se tvrdost mírně zmenšuje a při obsahu nad 2 at.% opět stoupá. Při velmi vysokém obsahu boru to lze pravděpodobně odůvodnit tvorbou tvrdých boridů. Poměrné prodloužení při přetržení probíhá pro určité slitiny při obsahu boru 2 at.% charakteristickým maximem, takže přidání boru nad asi 2 at.% nemá smysl. Většinou stačí maximálně 1 at.% boru.

Křemík zlepšuje slévatelnost a působí příznivě na odolnost proti oxydaci. Prakticky ve všech slitinách vyvolává zvýšení tvrdosti a kompenzuje úbytek pevnosti, vyvolaný přísadou boru.

Vynález ovšem není omezen pouze na uvedené příklady.

Zcela obecně má slitina odolná proti oxydaci a korozi pro strojní součásti pro střední teplotní rozsah, vytvořená na bázi aluminidu železa Fe_3Al, toto složení: Al = 24 až 28 at.%, Nb = 0,1 až 2 at.%, Cr = 0,1 až 10 at.%, B = 0,1 až 1 at.%, Si = 0,1 až 2 at.%, zbytek železo.

PV 2067 - 91

PŘÍL. ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY 04. VII 91 Kč 0 3 2 1 2 8

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Slitina odolná proti oxydaci a korozi pro konstrukční součásti pro střední teplotní rozsah na bázi dotovaného aluminidu železa Fe_3Al, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má složení

   Al = 24 až 28 at.%
   Nb = 0,1 až 5 at.%
   Cr = 0,1 až 5 at.%
   B = 0,1 až 1 at.%
   Si = 0,1 až 2 at.%
   Fe = zbytek

2. Slitina podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má složení

   Al = 28 at.%
   Nb = 1 at.%
   Cr = 5 at.%
   B = 0,1 at.%
   Si = 2 at.%
   Fe = zbytek

3. Slitina podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má složení

   Al = 28 at.%
   Nb = 1 at.%
   Cr = 5 at.%
   B = 0,1 at.%
   Si = 2 at.%
   Fe = zbytek

4. Slitina podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má složení

Al = 28 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 5 at.%
B = 1 at.%
Si = 2 at.%
Fe = zbytek

5. Slitina podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má složení

Al = 28 at.%
Nb = 2 at.%
Cr = 4 at.%
B = 0,2 at.%
Si = 2 at.%
Fe = zbytek

6. Slitina podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má složení

Al = 26 at.%
Nb = 0,5 at.%
Cr = 6 at.%
B = 0,5 at.%
Si = 1,5 at.%
Fe = zbytek

7. Slitina podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má složení

Al = 26 at.%
Nb = 1,5 at.%
Cr = 3 at.%
B = 0,7 at.%
Si = 1 at.%
Fe = zbytek

8. Slitina podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má složení

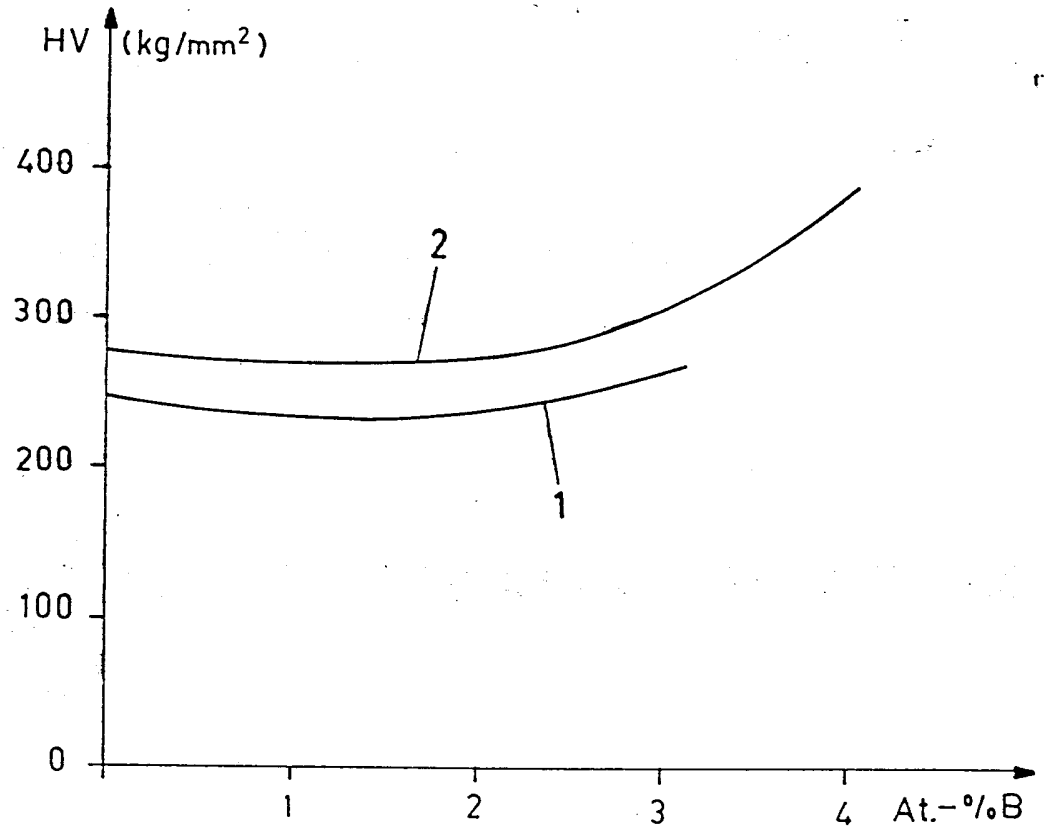
Al = 26 at.%
Nb = 2 at.%
Cr = 1 at.%
B = 1 at.%
Si = 0,5 at.%
Fe = zbytek

9. Slitina podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má složení

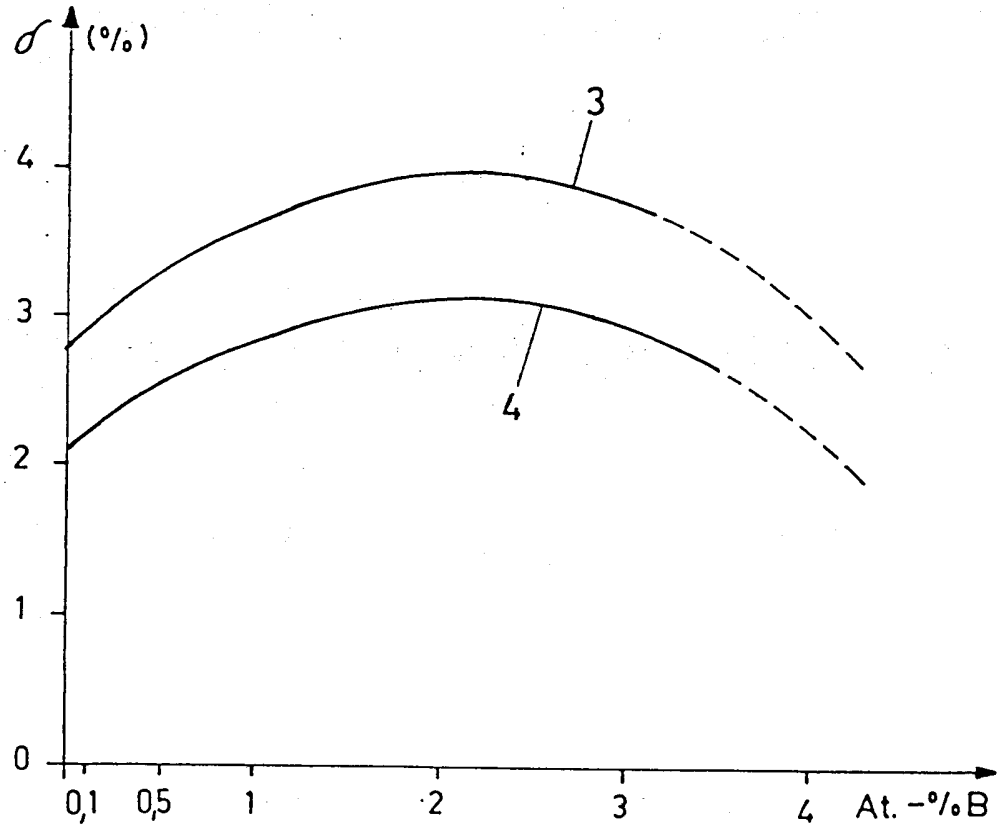
Al = 24 at.%
Nb = 1 at.%
Cr = 10 at.%
B = 0,5 at.%
Si = 2 at.%
Fe = zbytek

10. Slitina podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má složení

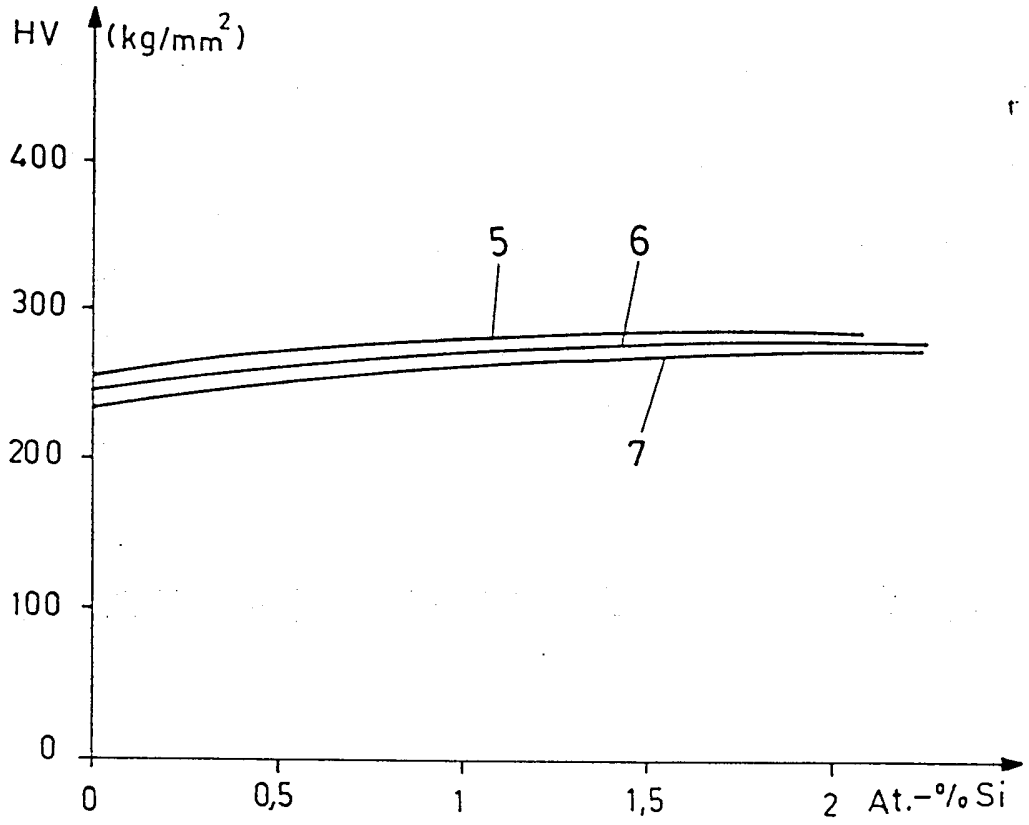
Al = 24 at.%
Nb = 0,8 at.%
Cr = 5 at.%
B = 0,8 at.%
Si = 1 at.%
Fe = zbytek



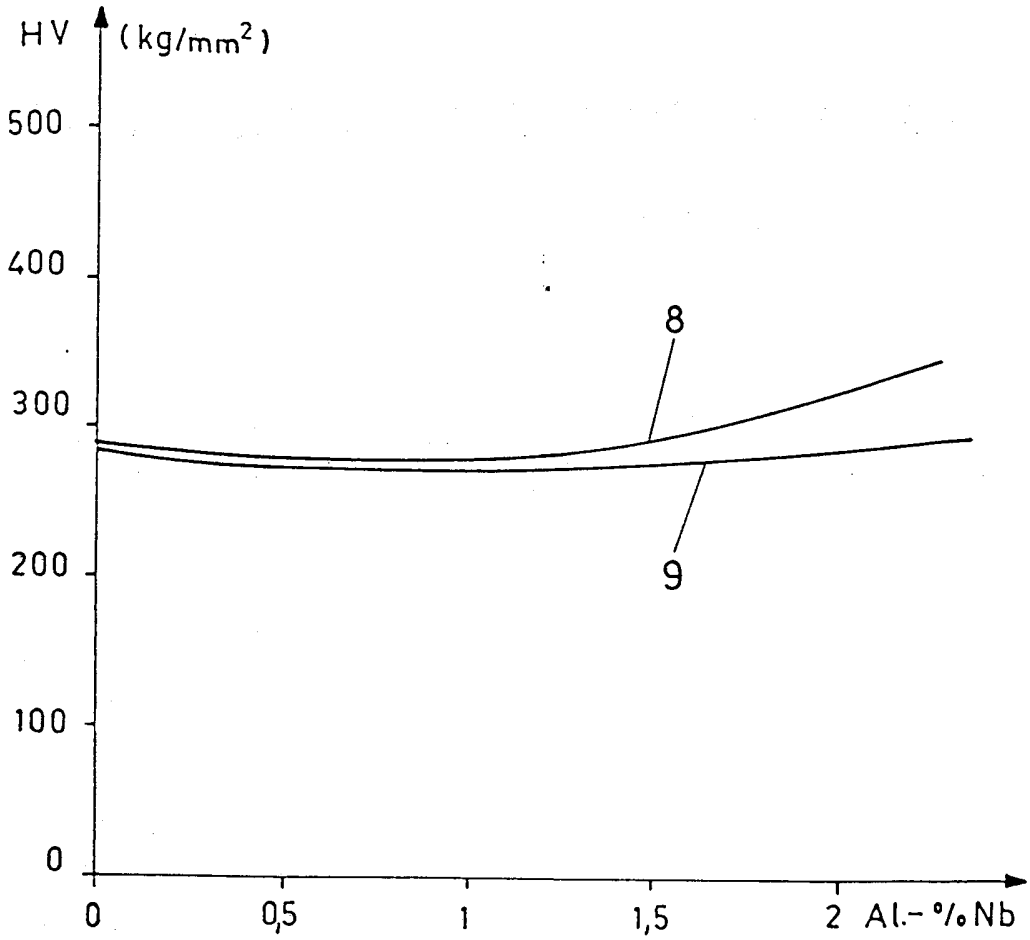
OBR. 1



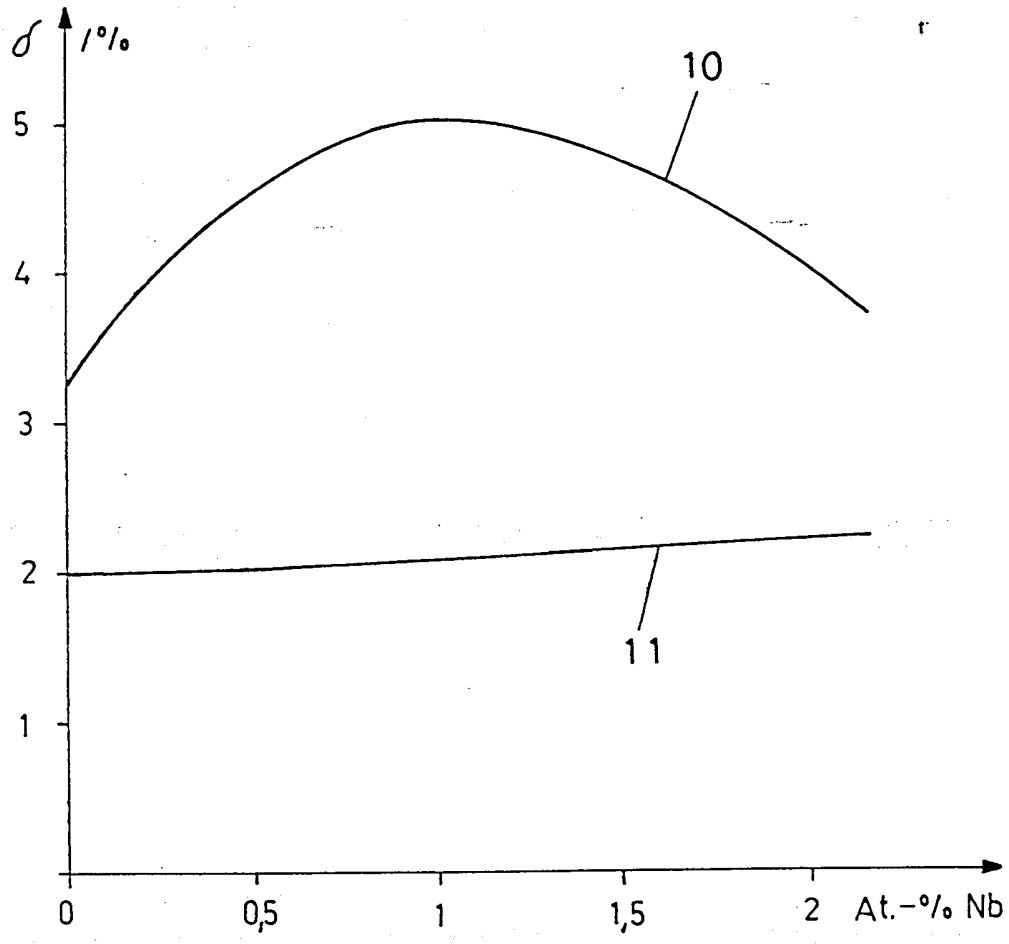
OBR. 2


HV (kg/mm²)
400
300
200
100
0
5
6
7
0
0,5
1
1,5
2 At.-% Si

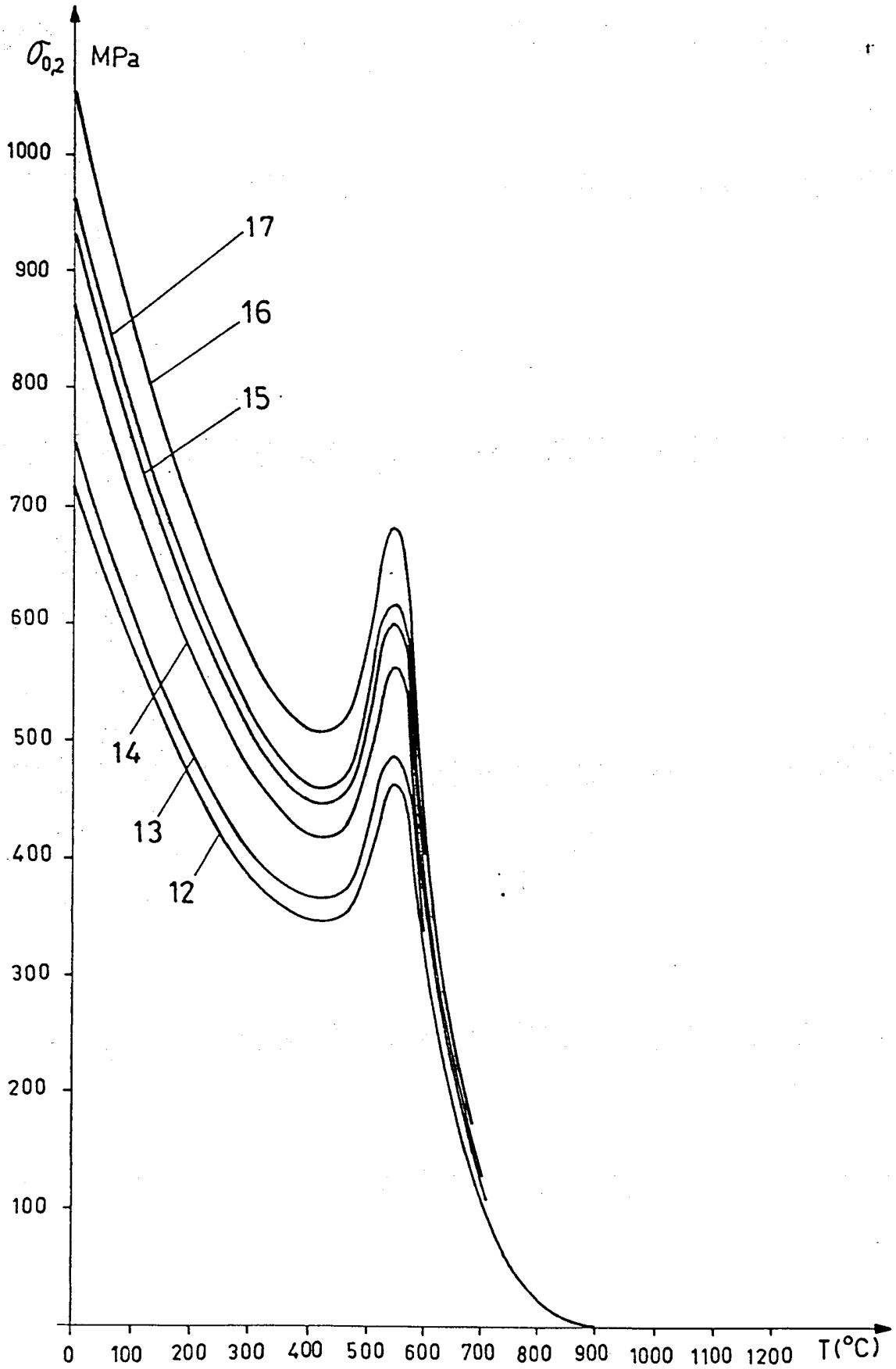
OBR. 3


HV (kg/mm²)
500
400
300
200
100
0
8
9
0
0,5
1
1,5
2 Al.-% Nb

OBR. 4



OBR. 5


$\sigma_{0,2}$ MPa
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
17
16
15
14
13
12
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
T(°C)

OBR. 6