



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101982900000645
Data Deposito	24/11/1982
Data Pubblicazione	24/05/1984

Priorità	325.247
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	27-NOV-81

Titolo

SUPERLEGA A BASE DI NICHEL

DOCUMENTAZIONE RILEGATA

1 STAMPA

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"SUPERLEGA A BASE DI NICHEL"

della UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION

Società dello Stato del Delaware

a HARTFORD, Connecticut (U.S.A.)

Inventori: Romeo Girard BOURDEAU, Abdus Suttar KHAN

Descrizione modificata
(art. 49 D.P.R. n. 338/1979)
istanza dep. il 21.7.86
p

24 NOV. 1982

.....

24403 A/82

R I A S S U N T O

Le superleghe a base di nichel contenenti Ni, Al, Mo e W sono dotate di resistenza migliorata all'ossidazione attraverso l'aggiunta di quantità coordinate di Cr, Ta ed Y. Le leghe risultanti hanno resistenza all'ossidazione e proprietà meccaniche ad elevata temperatura che sono superiori a quelle delle altre superleghe.

TESTO DELLA DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda il campo delle superleghe a base di nichel che hanno sia resistenza eccezionale all'ossidazione che eccezionali proprietà meccaniche ad alta temperatura.

Precedenti ricercatori hanno lavorato con le leghe basate sul sistema Ni-Al-Mo. Questo lavoro viene tipificato dai brevetti U.S.A N° 2.542.962 e 3.933.483.

Il brevetto U.S.A. N° 3.904.403 suggerisce l'aggiunta di 0,1-3% atomico (totale) di uno o più elementi scelti da un gruppo che include Cr, Ta e W al tipo Ni-Al-Mo di leghe.

Secondo la presente invenzione una classe di superleghe a base di nichel viene dotata di resistenza all'ossidazione sostanzialmente incrementata attraverso l'aggiunta di quantità coordinate di Cr, Ta ed Y. Il comportamento migliorato

all'ossidazione viene ottenuto senza detrimento notevole delle proprietà meccaniche.

L'ampia gamma di composizione è 5,8-7,8% Al, 8-12% Mo, 4-8% W, 2-4% Cr, 1-2% Ta, 0-0,3% Hf, 0,01-0,1% Y, il resto essendo essenzialmente nichel. Una gamma preferita è 6,3-7,3% Al, 8,5-11,5% Mo, 5-7% W, 2,5-3,5% Cr, 1-2% Ta, 0,05-0,2% Hf, 0,01-0,07% Y.

Le leghe entro queste gamme possono essere fabbricate in articoli utili usando tecniche di metallurgia delle polveri o possono essere colate alla dimensione e quindi trattate a caldo.

Di conseguenza è uno scopo della presente invenzione quello di fornire superleghe a base di nichel resistenti all'ossidazione e con alta resistenza meccanica.

I precedenti ed altri scopi, caratteristiche e vantaggi della presente invenzione diverranno più chiari dalla seguente descrizione di forme di realizzazione preferite e dai disegni annessi in cui:

la Fig. 1 illustra l'effetto di variare il livello di ittrio sul comportamento all'ossidazione.

Le Figg. 2A, 2B e 2C sono microfotografie elettroniche di scansione illustranti la morfologia di ossido ottenuta con vari livelli di ittrio.

La Fig. 3 illustra l'effetto di variare il livello di cromo sul comportamento all'ossidazione a 1093°C.

La Fig. 4 illustra l'effetto di variare il livello di cromo sul comportamento all'ossidazione a 1149°C.

La Fig. 5 illustra il comportamento di rottura per sollecitazione di diverse leghe.

La presente invenzione riguarda una superlega a base di nichel avente una gamma

di composizione specifica e stretta che fornisce un'eccezionale combinazione di resistenza all'ossidazione e proprietà meccaniche ad alta temperatura. Le ampie e preferite gamme di composizione vengono riportate nelle tabelle 1 e 2 . Le tabelle sono in percentuali in peso come lo sono tutti gli altri valori percentuali in questa descrizione a meno di ove altrimenti specificato. La tabella 1 contiene anche i valori equivalenti in percentuale atomica. La particolare combinazione di costituenti Ni-Al-Mo é simile sotto certi aspetti a quella descritta nei brevetti U.S.A. N° 2.542.962, 3.655.462, 3.094.403 e 3.933.483. Le leghe Ni-Al-Mo sono note per avere eccezionali proprietà meccaniche, tuttavia finora la loro stabilità superficiale e resistenza all'ossidazione erano state imprevedibili e marginali per applicazioni a lungo termine.

Il nocciolo della presente invenzione risiede nell'aggiunta di quantità attentamente coordinate di Cr, Ta, Y e facoltativamente Hf a queste leghe Ni-Al-Mo per migliorare in modo imprevedibilmente grande la resistenza all'ossidazione mentre contemporaneamente si mantiene o addirittura migliora le proprietà meccaniche.

Cr viene aggiunto per la resistenza all'ossidazione promuovendo la formazione di un ossido Al_2O_3 piuttosto che di un ossido basato su NiO. Per questo scopo almeno circa 2% Cr appare essere necessario. Aumentare il livello di Cr al di sopra di circa il 4% non appare fornire miglioramenti sostanziali rispetto a quelli ottenuti con circa 3% Cr.

Poiché il Cr riduce concomitantemente le proprietà meccaniche, aggiunte di Cr superiori a circa il 4% sono indesiderabili. Ta viene aggiunto per stabilizzare la microstruttura e Ta nei livelli indicati supera il deficit di proprietà meccaniche che risulta dalle aggiunte di Cr. Così i livelli di Cr e Ta sono in certa misura correlati ed un'ottima prestazione di lega verrà ottenuta coordinando i livelli

Ta e Cr in modo tale che per elevati livelli di Cr, vengono impiegati elevati livelli di Ta e per bassi livelli di Cr vengono impiegati bassi livelli di Ta.

TABELLA I
COMPOSIZIONE AMPIA

	Bassa		Alta	
	(% in peso)	(% atomico)	(% in peso)	(% atomico)
Ni (resto)	(78,20)	(78,65)	(66,1)	(66,15)
Al	5,8	12,8	7,8	17,3
Mo	8,0	4,7	12,0	7,0
W	4,0	1,2	8,0	2,4
Cr	2,0	2,3	4,0	4,8
Ta	1,0	0,35	2,0	1,2
Y	0,01	0,01	0,1	0,05
Hf	0,0	0,0	0,0	0,3

TABELLA 2
COMPOSIZIONE PREFERITA (% in peso)

	Bassa	Alta
Ni	resto	resto
Al	6,3	7,3
Mo	8,3	11,5
W	5,0	7,0
Cr	2,5	3,5
Ta	1,0	2,0
Hf	0,0	0,2
Y	0,01	0,7

Almeno un materiale scelto dal gruppo consistente in Y ed Hf deve anche essere aggiunto. Tali elementi migliorano l'aderenza dell'ossido superficiale alle superleghe, in modo da ridurre lo sfaldamento e minimizzare la perdita di peso dovuta all'ossidazione. Appare che da 0,1 a 0,3% in peso (totale) di questi elementi rea-

Ta e Cr in modo tale che per elevati livelli di Cr, vengono impiegati elevati livelli di Ta e per bassi livelli di Cr vengono impiegati bassi livelli di Ta.

TABELLA I
COMPOSIZIONE AMPIA

	Bassa		Alta	
	(% in peso)	(% atomico)	(% in peso)	(% atomico)
Al	5,80000	12,54857	7,80000	17,31859
Mo	8,00000	4,86768	12,00000	7,49317
W	4,00000	1,27007	8,00000	2,60682
Cr	2,00000	2,24539	4,00000	4,60865
Ta	1,00000	0,32261	2,00000	0,66216
Y	0,01000	0,00657	0,10000	0,06738
Hf	0,00000	0,00000	0,30000	0,10069
Ni	79,19002	78,73912	65,80003	67,14255
Totale	100,00000	99,99998	100,00000	99,99997

TABELLA 2
COMPOSIZIONE PREFERITA (% in peso)

	Bassa	Alta
Ni	resto	resto
Al	6,3	7,3
Mo	8,3	11,5
W	5,0	7,0
Cr	2,5	3,5
Ta	1,0	2,0
Hf	0,0	0,2
Y	0,01	0,7

Almeno un materiale scelto dal gruppo consistente in Y ed Hf deve anche essere aggiunto. Tali elementi migliorano l'aderenza dell'ossido superficiale alle superleghe, in modo da ridurre lo sfaldamento e minimizzare la perdita di peso dovuta all'ossidazione. Appare che da 0,1 a 0,3% in peso (totale) di questi elementi rea-

lizzerà la funzione richiesta con la gamma preferita che é da 0,02 a 0,2% (totale) ed Y essendo preferibilmente presente in una quantità di almeno 0,01-0,07%.

Le Figg. 1, 2 e 3 aiuteranno ad illustrare gli effetti degli elementi precedentemente riportati. Le figure elencano le composizioni di lega provate e mostrano la variazione di peso durante la prova all'ossidazione. Si comprenderà che quando una lega si ossida, essa inizialmente guadagna peso come risultato della formazione di uno strato di ossido. Successivamente, se questo strato di ossido si sfalda, ne risulterà una perdita di peso e lo strato di ossido di si riformerà. Lo sfaldamento dell'ossido e la perdita di peso risultante sono indesiderabili poiché ciò risulta nello svuotamento degli elementi formatori di ossido nel substrato sottostante. Lo sfaldamento dell'ossido può procedere fino al punto in cui la lega é incapace di riformare lo strato di ossido protettivo desiderato in ciò che forma uno strato di ossido non protettivo. A questopunto l'ossidazione diventa sempre più rapida ed incontrollata ed infine il campione verrà distrutto. Poiché la maggior parte delle leghe derivano la loro resistenza all'ossidazione dalla formazione di uno strato di ossido protettivo, il comportamento desiderabile di cambiamento di peso é un leggero aumento iniziale nel peso indicante la formazione di uno strato di ossido protettivo seguito essenzialmente da nessuna variazione di peso (oppure un aumento molto leggero).

Il risultato critico ed inaspettato delle aggiunte di ittrio viene illustrato in Fig. 1. Questa figura mostra la perdita di peso subita da diverse leghe con differenti livelli di ittrio, dopo prova ciclica a 1204°C per 50 cicli di un'ora. E' chiaro che per la lega di base provata (10% Mo, 6,7% Al, 6% W, 3% Cr, 1,5% Ta, 1% Hf, il resto Ni) le aggiunte da circa 0,01 a circa 0,06% di Y producono un miglioramento notevole nel comportamento all'ossidazione. Benché é stato in pre-

cedenza osservato che Y può migliorare le prestazioni all'ossidazione di rivestimenti (brevetti U.S.A. N° 3.676.085 e 3.754.903) e di leghe (brevetto U.S.A. N° 3.754.903) non era mai stato mostrato per quanto si sappia che i livelli di Y superiori a circa 0,1% fossero dannosi.

I risultati mostrati nella Fig. 1 possono essere spiegati attraverso il riferimento alle Figg. 2A, 2B e 2C che sono fotografie SEM (a 3000 ingrandimenti) della superficie ossidata di tre campioni. La composizione di campione nominale è quella mostrata in Fig. 2. La Fig. 2A è di un campione contenente 0,1% Hf e meno di 0,002% Y. La Fig. 2B è di un campione contenente 0,1% Hf e 0,029% Y. La Fig. 2C è di un campione contenente 0,1% Hf e 0,073% Y.

Le Figg. 2A e 2C mostrano entrambe una morfologia di ossido irregolare grossolana e mostrano evidenza di sfaldamento dell'ossido mentre la Fig. 2B mostra evidenza di una morfologia di ossido aderente. Così le Figg. 1? 2A, 2B e 2C chiaramente mostrano che una quantità critica limitata di Y produce un miglioramento sostanziale del comportamento all'ossidazione.

Le Figg. 3 e 4 illustrano che un livello di cromo critico è necessario per una ottima resistenza all'ossidazione. La Fig. 3 mostra l'effetto di variare il contenuto di Cr sul comportamento all'ossidazione di una lega di base contenente 10% Mo, 7,4% Al, 6% W, 1,5% Ta, 0,1% Y ed il resto Ni. Si può vedere che nelle condizioni di prova (500 cicli di un'ora di ossidazione al forno a 1093°C) si ottiene la desiderata variazione minima di peso con livello di Cr di circa 3%.

La Fig. 4 raggiunge lo stesso punto usando dati di ossidazione ciclica generati a 1149°C. La Figura mostra la variazione in peso come funzione del tempo nella prova. Quattro curve vengono tracciate per una lega di base contenente 10% Mo, 6,6% Al, 1,5% Ta, 0,1% Y ed il resto Ni (con livelli di Cr variabili).

L'effetto di aumentare il Cr é quello di far ruotare le curve verso l'alto verso l'orizzontale (o variazione zero del peso).

Le Figg. 3 e 4 illustrano che un livello di Cr di circa 3% é necessario per fornire buon comportamento all'ossidazione in questa classe di leghe.

Le proprietà meccaniche delle leghe Al-Mo sono state mostrate nella precedente letteratura di essere superiori sotto molto aspetti a quelle delle superleghe convenzionali. La presente invenzione con le aggiunte equilibrate di Cr, Ta, Y e/o Hf raggiunge un comportamento all'ossidazione sostanzialmente migliorato in combinazione con proprietà meccaniche che sono almeno equivalenti ed in alcuni casi superiori alle proprietà delle leghe Al-Mo-Ni della linea base. Ciò é un contrasto netto rispetto alle leghe tipiche in cui il miglioramento di una proprietà viene invariabilmente accompagnato da una diminuzione nelle altre proprietà.

La Fig. 5 é un tracciato di rottura per sollecitazione per diverse leghe includenti la superlega convenzionale MAR-M200 precedentemente descritta ed una lega che ricade entro l'ambito della presente invenzione. I dati nella Fig. 5 sono per le proprietà di rottura alla sollecitazione delle varie composizioni provate in forma di monocristallo nell'orientamento $\langle 111 \rangle$. Come si può vedere nella figura, la composizione modificata Ni-Al-Mo ha una durata migliorata di rottura alla sollecitazione quando confrontata con le altre leghe provate. Appare che la lega modificata ha un miglioramento di temperatura di circa 105°C quando confrontata con le superleghe convenzionali. Ciò significa che nelle condizioni equivalenti di sollecitazione, la lega della presente invenzione potrebbe essere fatta operare a temperature di 105°C più elevate e raggiungere ancora la stessa durata delle parti. Questa elevata temperatura potrebbe essere il risultato di una temperatura operativa del motore superiore o di un flusso ridotto

di aria di raffreddamento se la temperatura del motore rimanesse invariata.

Entrambe queste alternative danno un'economica migliorata. Un'altra possibilità è quella di mantenere le condizioni operative includenti la temperatura allo stesso livello ed ottenere una durata delle parti sostanzialmente aumentata. Infine si potrebbe mantenere la stessa temperatura, ma aumentando la sollecitazione operativa ottenere prestazioni migliorate per lo stesso consumo di combustibile e durata delle parti.

Le composizioni in precedenza descritte possono essere usate in forma di monocristallo colato o alternativamente possono essere fabbricate in parti usando tecniche metallurgiche delle polveri seguite da ricristallizzazione direzionale per ottenere una struttura di grana allineata che nel caso limite può essere un monocristallo.

Nel caso che si scelga la strada del monocristallo colato, è necessario che la parte colata venga omogeneizzata e trattata a caldo come viene discusso nel brevetto U.S.A. N° di Serie 177.047. Se la parte deve essere fabbricata attraverso il sistema metallurgico delle polveri, la composizione può essere formata in polvere mediante diverse tecniche benché una tecnica risultante in un rapido regime di solidificazione sia desiderabile a causa dell'omogeneità migliorata che ne risulta. Un tale processo viene descritto nei brevetti U.S.A. N° 4.025.249, 4.053.264 e 4.078.873. La polvere risultante viene quindi consolidata e ricristallizzata direzionalmente per produrre la struttura desiderata. La ricristallizzazione direzionale viene descritta nel brevetto U.S.A. N° 3.975.219 e sistemi specifici per ottenere diversi allineamenti cristallografici nella struttura finale vengono descritti nella domanda di brevetto depositata in pari data dalla stessa richiedente dal titolo "Metodo per la produzione di materiale in superlega a

cristalli colonnari con orientamento controllato e articoli in superlega così ottenuti".

I prodotti risultanti trovano particolare utilità nei motori a turbina a gas. Se si segue il sistema della colata, una colata può essere prodotta direttamente alla dimensione desiderata. Tuttavia se si segue il sistema metallurgico delle polveri, si può seguire vantaggiosamente la tecnica di fabbricazione di pala descritta nel brevetto U.S.A. N° 3.872.563 allo scopo di arrivare ad una pala avente la massima capacità di raffreddamento. Benché le composizioni descritte in questa relazione siano eccezionalmente resistenti all'ossidazione, esse indubbiamente verranno usate in forma rivestita e tali rivestimenti possono comprendere i rivestimenti di alluminuro o i rivestimenti superficiali del tipo MCrAlY.

Benché la presente invenzione sia stata mostrata e descritta rispetto ad una sua forma di realizzazione preferita, si comprenderà da parte delle persone esperte nella tecnica che varie modifiche nella forma e nei dettagli di essa possono essere apportate senza discostarsi dall'ambito dell'invenzione rivendicata.

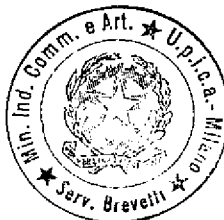
RIVENDICAZIONI

1. Superlega a base di nichel avente elevata resistenza meccanica e resistenza all'ossidazione, consistente essenzialmente in : 5, 8 - 7,8% Al, 8 - 12% Mo, 4 - 8% W, 2 - 4% Cr, 1 - 2% Ta, 0 - 0,3% Hf, 0,01 - 0,1% Y, il resto Ni.

2. Superlega a base di nichel resistente all'ossidazione e ad elevata resistenza meccanica consistente essenzialmente in : 6,3 - 7,3% Al, 8,5 - 11,5% Mo, 5 - 7% W, 2,5 - 3,5% Cr, 1 - 2% Ta, 0 - 0,2% Hf 0,01 - 0,07% Y, il resto Ni.

pp. UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION

Società dello Stato del Delaware
UFFICIO BREVETTI
RICCARDI & CO. S.R.L.



l'Ufficiale Rogante
(Isillia Russo)

ALLEGATO A rettifiche alla descrizione della domanda di brevetto

N° 24403 A/82 contenute in N° 1 postilla, richieste con istanza

depositata il 21 LUGLIO 1986

Postilla 1 - pag. 4 - Tabella I

Sostituire l'originaria Tabella I con la seguente:

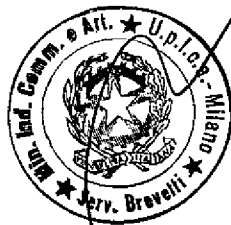
TABELLA I

COMPOSIZIONE AMPIA

	Bassa		Alta	
	(% in peso)	(% atomico)	(% in peso)	(% atomico)
Al	5,80000	12,54857	7,80000	17,31859
Mo	8,00000	4,86768	12,00000	7,49317
W	4,00000	1,27007	8,00000	2,60682
Cr	2,00000	2,24539	4,00000	4,60865
Ta	1,00000	0,32261	2,00000	0,66216
Y	0,01000	0,00657	0,10000	0,06738
Hf	0,00000	0,00000	0,30000	0,10069
Ni	79,19002	78,73912	65,80003	67,14255
Totale	100,00000	99,99998	100,00000	99,99997

21 LUG. 1986

UFFICIO BREVETTI
RICCARSI & CO. S.R.L.



U. P. I. C. A.
BREVETTI
21 LUG. 1986
-MILANO-

Ta e Cr in modo tale che per elevati livelli di Cr, vengono impiegati elevati livelli di Ta e per bassi livelli di Cr vengono impiegati bassi livelli di Ta.

Postilla-1 - vedi Allegato A

TABELLA I

COMPOSIZIONE AMPIA

	<u>Bassa</u>		<u>Alta</u>	
	<u>(% in peso)</u>	<u>(% atomico)</u>	<u>(% in peso)</u>	<u>(% atomico)</u>
Ni (resto)	(78,20)	(78,65)	(66,1)	(66,15)
Al	5,8	12,8	7,8	17,3
Mo	8,0	4,7	12,0	7,0
W	4,0	1,2	8,0	2,4
Cr	2,0	2,3	4,0	4,8
Ta	1,0	0,35	2,0	1,2
Y	0,01	0,01	0,1	0,05
Hf	0,0	0,0	0,0	0,3

21 LUG. 1986

UFFICIO BREVETTI
RICCARDI & CO. S.R.L.

TABELLA 2

COMPOSIZIONE PREFERITA (% in peso)

	<u>Bassa</u>	<u>Alta</u>
Ni	resto	resto
Al	6,3	7,3
Mo	8,3	11,5
W	5,0	7,0
Cr	2,5	3,5
Ta	1,0	2,0
Hf	0,0	0,2
Y	0,01	0,7

Almeno un materiale scelto dal gruppo consistente in Y ed Hf deve anche essere aggiunto. Tali elementi migliorano l'aderenza dell'ossido superficiale alle superleghe, in modo da ridurre lo sfaldamento e minimizzare la perdita di peso dovuta all'ossidazione. Appare che da 0,1 a 0,3% in peso (totale) di questi elementi rea-

Timbro rotondo
Ufficio Brevetti e Marchi degli Stati Uniti
Stanza Ricevimento Posta
27 Novembre 1981

N° 325.247

SUPERLEGA A BASE DI NICHEL

Il Governo ha diritti su questa invenzione i seguito al Contratto
N° F33615-80-C-5005 assegnato dal Dipartimento delle Forze Aeree.

DESCRIZIONE

Campo della tecnica

La presente invenzione riguarda il campo delle superleghe a base di nichel che hanno sia resistenza eccezionale all'ossidazione che eccezionali proprietà meccaniche ad alta temperatura.

Fondamento della tecnica

Precedenti ricercatori hanno lavorato con le leghe basate sul sistema Ni-Al-Mo. Questo lavoro viene tipificato dai brevetti U.S.A N° 2.542.962 e 3.933.483.

Il brevetto U.S.A. N° 3.904.403 suggerisce l'aggiunta di 0,1-3% atomico (totale) di uno o più elementi scelti da un gruppo che include Cr, Ta e W al tipo Ni-Al-Mo di leghe.

Secondo la presente invenzione una classe di superleghe a base di nichel viene dotata di resistenza all'ossidazione sostanzialmente incrementata attraverso l'aggiunta di quantità coordinate di Cr, Ta ed Y. Il comportamento migliorato

all'ossidazione viene ottenuto senza detrimento notevole delle proprietà meccaniche.

L'ampia gamma di composizione è 5,8-7,8% Al, 8-12% Mo, 4-8% W, 2-4% Cr, 1-2% Ta, 0-0,3% Hf, 0,01-0,1% Y, il resto essendo essenzialmente nichel. Una gamma preferita è 6,3-7,3% Al, 8,5-11,5% Mo, 5-7% W, 2,5-3,5% Cr, 1-2% Ta, 0,05-0,2% Hf, 0,01-0,07% Y.

Le leghe entro queste gamme possono essere fabbricate in articoli utili usando tecniche di metallurgia delle polveri o possono essere colate alla dimensione e quindi trattate a caldo.

Di conseguenza è uno scopo della presente invenzione quello di fornire superleghe a base di nichel resistenti all'ossidazione e con alta resistenza meccanica.

I precedenti ed altri scopi, caratteristiche e vantaggi della presente invenzione diverranno più chiari dalla seguente descrizione di forme di realizzazione preferite e dai disegni annessi in cui:

la Fig. 1 illustra l'effetto di variare il livello di ittrio sul comportamento all'ossidazione.

Le Figg. 2A, 2B e 2C sono microfotografie elettroniche di scansione illustranti la morfologia di ossido ottenuta con vari livelli di ittrio.

La Fig. 3 illustra l'effetto di variare il livello di cromo sul comportamento all'ossidazione a 1093°C.

La Fig. 4 illustra l'effetto di variare il livello di cromo sul comportamento all'ossidazione a 1149°C.

La Fig. 5 illustra il comportamento di rottura per sollecitazione di diverse leghe.

La presente invenzione riguarda una superlega a base di nichel avente una gamma

di composizione specifica e stretta che fornisce un'eccezionale combinazione di resistenza all'ossidazione e proprietà meccaniche ad alta temperatura. Le ampie e preferite gamme di composizione vengono riportate nelle tabelle 1 e 2 . Le tabelle sono in percentuali in peso come lo sono tutti gli altri valori percentuali in questa descrizione a meno di ove altrimenti specificato. La tabella 1 contiene anche i valori equivalenti in percentuale atomica. La particolare combinazione di costituenti Ni-Al-Mo é simile sotto certi aspetti a quella descritta nei brevetti U.S.A. N° 2.542.962, 3.655.462, 3.094.403 e 3.933.483. Le leghe Ni-Al-Mo sono note per avere eccezionali proprietà meccaniche, tuttavia finora la loro stabilità superficiale e resistenza all'ossidazione erano state imprevedibili e marginali per applicazioni a lungo termine.

Il nocciolo della presente invenzione risiede nell'aggiunta di quantità attentamente coordinate di Cr, Ta, Y e facoltativamente Hf a queste leghe Ni-Al-Mo per migliorare in modo imprevedibilmente grande la resistenza all'ossidazione mentre contemporaneamente si mantiene o addirittura migliora le proprietà meccaniche.

Cr viene aggiunto per la resistenza all'ossidazione promuovendo la formazione di un ossido Al_2O_3 piuttosto che di un ossido basato su NiO. Per questo scopo almeno circa 2% Cr appare essere necessario. Aumentare il livello di Cr al di sopra di circa il 4% non appare fornire miglioramenti sostanziali rispetto a quelli ottenuti con circa 3% Cr.

Poiché il Cr riduce concomitantemente le proprietà meccaniche, aggiunte di Cr superiori a circa il 4% sono indesiderabili. Ta viene aggiunto per stabilizzare la microstruttura e Ta nei livelli indicati supera il deficit di proprietà meccaniche che risulta dalle aggiunte di Cr. Così i livelli di Cr e Ta sono in certa misura correlati ed un'ottima prestazione di lega verrà ottenuta coordinando i livelli

Ta e Cr in modo tale che per elevati livelli di Cr, vengono impiegati elevati livelli di Ta e per bassi livelli di Cr vengono impiegati bassi livelli di Ta.

TABELLA I
COMPOSIZIONE AMPIA

	Bassa		Alta	
	(% in peso)	(% atomico)	(% in peso)	(% atomico)
Ni (resto)	(78,20)	(78,65)	(66,1)	(66,15)
Al	5,8	12,8	7,8	17,3
Mo	8,0	4,7	12,0	7,0
W	4,0	1,2	8,0	2,4
Cr	2,0	2,3	4,0	4,8
Ta	1,0	0,35	2,0	1,2
Y	0,01	0,01	0,1	0,05
Hf	0,0	0,0	0,0	0,3

TABELLA 2
COMPOSIZIONE PREFERITA (% in peso)

	<u>Bassa</u>	<u>Alta</u>
Ni	resto	resto
Al	6,3	7,3
Mo	8,3	11,5
W	5,0	7,0
Cr	2,5	3,5
Ta	1,0	2,0
Hf	0,0	0,2
Y	0,01	0,7

Almeno un materiale scelto dal gruppo consistente in Y ed Hf deve anche essere aggiunto. Tali elementi migliorano l'aderenza dell'ossido superficiale alle superleghe, in modo da ridurre lo sfaldamento e minimizzare la perdita di peso dovuta all'ossidazione. Appare che da 0,1 a 0,3% in peso (totale) di questi elementi rea-

lizzerà la funzione richiesta con la gamma preferita che è da 0,02 a 0,2% (totale) ed Y essendo preferibilmente presente in una quantità di almeno 0,01-0,07%.

Le Figg. 1, 2 e 3 aiuteranno ad illustrare gli effetti degli elementi precedentemente riportati. Le figure elencano le composizioni di lega provate e mostrano la variazione di peso durante la prova all'ossidazione. Si comprenderà che quando una lega si ossida, essa inizialmente guadagna peso come risultato della formazione di uno strato di ossido. Successivamente, se questo strato di ossido si sfalda, ne risulterà una perdita di peso e lo strato di ossido di si riformerà. Lo sfaldamento dell'ossido e la perdita di peso risultante sono indesiderabili poiché ciò risulta nello svuotamento degli elementi formatori di ossido nel substrato sottostante. Lo sfaldamento dell'ossido può procedere fino al punto in cui la lega è incapace di riformare lo strato di ossido protettivo desiderato in ciò che forma uno strato di ossido non protettivo. A questopunto l'ossidazione diventa sempre più rapida ed incontrollata ed infine il campione verrà distrutto. Poiché la maggior parte delle leghe derivano la loro resistenza all'ossidazione dalla formazione di uno strato di ossido protettivo, il comportamento desiderabile di cambiamento di peso è un leggero aumento iniziale nel peso indicante la formazione di uno strato di ossido protettivo seguito essenzialmente da nessuna variazione di peso (oppure un aumento molto leggero).

Il risultato critico ed inaspettato delle aggiunte di ittrio viene illustrato in Fig. 1. Questa figura mostra la perdita di peso subita da diverse leghe con differenti livelli di ittrio, dopo prova ciclica a 1204°C per 50 cicli di un'ora. E' chiaro che per la lega di base provata (10% Mo, 6,7% Al, 6% W, 3% Cr, 1,5% Ta, 1% Hf, il resto Ni) le aggiunte da circa 0,01 a circa 0,06% di Y producono un miglioramento notevole nel comportamento all'ossidazione. Benché è stato in pre-

cedenza osservato che Y può migliorare le prestazioni all'ossidazione di rivestimenti (brevetti U.S.A. N° 3.676.085 e 3.754.903) e di leghe (brevetto U.S.A. N° 3.754.903) non era mai stato mostrato per quanto si sappia che i livelli di Y superiori a circa 0,1% fossero dannosi.

I risultati mostrati nella Fig. 1 possono essere spiegati attraverso il riferimento alle Figg. 2A, 2B e 2C che sono fotografie SEM (a 3000 ingrandimenti) della superficie ossidata di tre campioni. La composizione di campione nominale è quella mostrata in Fig. 2. La Fig. 2A è di un campione contenente 0,1% Hf e meno di 0,002% Y. La Fig. 2B è di un campione contenente 0,1% Hf e 0,029% Y. La Fig. 2C è di un campione contenente 0,1% Hf e 0,073% Y.

Le Figg. 2A e 2C mostrano entrambe una morfologia di ossido irregolare grossolana e mostrano evidenza di sfaldamento dell'ossido mentre la Fig. 2B mostra evidenza di una morfologia di ossido aderente. Così le Figg. 1? 2A, 2B e 2C chiaramente mostrano che una quantità critica limitata di Y produce un miglioramento sostanziale del comportamento all'ossidazione.

Le Figg. 3 e 4 illustrano che un livello di cromo critico è necessario per una ottima resistenza all'ossidazione. La Fig. 3 mostra l'effetto di variare il contenuto di Cr sul comportamento all'ossidazione di una lega di base contenente 10% Mo, 7,4% Al, 6% W, 1,5% Ta, 0,1% Y ed il resto Ni. Si può vedere che nelle condizioni di prova (500 cicli di un'ora di ossidazione al forno a 1093°C) si ottiene la desiderata variazione minima di peso con livello di Cr di circa 3%.

La Fig. 4 raggiunge lo stesso punto usando dati di ossidazione ciclica generati a 1149°C. La Figura mostra la variazione in peso come funzione del tempo nella prova. Quattro curve vengono tracciate per una lega di base contenente 10% Mo, 6,6% Al, 1,5% Ta, 0,1% Y ed il resto Ni (con livelli di Cr variabili).

L'effetto di aumentare il Cr é quello di far ruotare le curve verso l'alto verso l'orizzontale (o variazione zero del peso).

Le Figg. 3 e 4 illustrano che un livello di Cr di circa 3% é necessario per fornire buon comportamento all'ossidazione in questa classe di leghe.

Le proprietà meccaniche delle leghe Al-Mo sono state mostrate nella precedente letteratura di essere superiori sotto molto aspetti a quelle delle superleghe convenzionali. La presente invenzione con le aggiunte equilibrate di Cr, Ta, Y e/o Hf raggiunge un comportamento all'ossidazione sostanzialmente migliorato in combinazione con proprietà meccaniche che sono almeno equivalenti ed in alcuni casi superiori alle proprietà delle leghe Al-Mo-Ni della linea base. Ciò é un contrasto netto rispetto alle leghe tipiche in cui il miglioramento di una proprietà viene invariabilmente accompagnato da una diminuzione nelle altre proprietà.

La Fig. 5 é un tracciato di rottura per sollecitazione per diverse leghe includenti la superlega convenzionale MAR-M200 precedentemente descritta ed una lega che ricade entro l'ambito della presente invenzione. I dati nella Fig. 5 sono per le proprietà di rottura alla sollecitazione delle varie composizioni provate in forma di monocristallo nell'orientamento $\langle 111 \rangle$. Come si può vedere nella figura, la composizione modificata Ni-Al-Mo ha una durata migliorata di rottura alla sollecitazione quando confrontata con le altre leghe provate. Appare che la lega modificata ha un miglioramento di temperatura di circa 105°C quando confrontata con le superleghe convenzionali. Ciò significa che nelle condizioni equivalenti di sollecitazione, la lega della presente invenzione potrebbe essere fatta operare a temperature di 105°C più elevate e raggiungere ancora la stessa durata delle parti. Questa elevata temperatura potrebbe essere il risultato di una temperatura operativa del motore superiore o di un flusso ridotto

di aria di raffreddamento se la temperatura del motore rimanesse invariata. Entrambe queste alternative danno un'economica migliorata. Un'altra possibilità é quella di mantenere le condizioni operative includenti la temperatura allo stesso livello ed ottenere una durata delle parti sostanzialmente aumentata. Infine si potrebbe mantenere la stessa temperatura, ma aumentando la sollecitazione operativa ottenere prestazioni migliorate per lo stesso consumo di combustibile e durata delle parti.

Le composizioni in precedenza descritte possono essere usate in forma di monocristallo colato o alternativamente possono essere fabbricate in parti usando tecniche metallurgiche delle polveri seguite da ricristallizzazione direzionale per ottenere una struttura di grana allineata che nel caso limite può essere un monocristallo.

Nel caso che si scelga la strada del monocristallo colato, é necessario che la parte colata venga omogeneizzata e trattata a caldo come viene discusso nel brevetto U.S.A. N° di Serie 177.047. Se la parte deve essere fabbricata attraverso il sistema metallurgico delle polveri, la composizione può essere formata in polvere mediante diverse tecniche benché una tecnica risultante in un rapido regime di solidificazione sia desiderabile a causa dell'omogeneità migliorata che ne risulta. Un tale processo viene descritto nei brevetti U.S.A. N° 4.025.249, 4.053.264 e 4.078.873. La polvere risultante viene quindi consolidata e ricristallizzata direzionalmente per produrre la struttura desiderata. La ricristallizzazione direzionale viene descritta nel brevetto U.S.A. N° 3.975.219 e sistemi specifici per ottenere diversi allineamenti cristallografici nella struttura finale vengono descritti nella domanda di brevetto depositata in pari data dalla stessa richiedente dal titolo "Metodo per la produzione di materiale in superlega a

cristalli colonnari con orientamento controllato e articoli in superlega così ottenuti".

I prodotti risultanti trovano particolare utilità nei motori a turbina a gas. Se si segue il sistema della colata, una colata può essere prodotta direttamente alla dimensione desiderata. Tuttavia se si segue il sistema metallurgico delle polveri, si può seguire vantaggiosamente la tecnica di fabbricazione di pala descritta nel brevetto U.S.A. N° 3.872.563 allo scopo di arrivare ad una pala avente la massima capacità di raffreddamento. Benché le composizioni descritte in questa relazione siano eccezionalmente resistenti all'ossidazione, esse indubbiamente verranno usate in forma rivestita e tali rivestimenti possono comprendere i rivestimenti di alluminuro o i rivestimenti superficiali del tipo MCrAlY.

Benché la presente invenzione sia stata mostrata e descritta rispetto ad una sua forma di realizzazione preferita, si comprenderà da parte delle persone esperte nella tecnica che varie modifiche nella forma e nei dettagli di essa possono essere apportate senza discostarsi dall'ambito dell'invenzione rivendicata.

RIVENDICAZIONI

1. Superlega a base di nichel avente elevata resistenza meccanica e resistenza all'ossidazione, consistente essenzialmente in : 5,8 - 7,8% Al, 8 - 12% Mo, 4 - 8% W, 2 - 4% Cr, 1 - 2% Ta, 0 - 0,3% Hf, 0,01 - 0,1% Y, il resto Ni.

2. Superlega a base di nichel resistente all'ossidazione e ad elevata resistenza meccanica consistente essenzialmente in : 6,3 - 7,3% Al, 8,5 - 11,5% Mo, 5 - 7% W, 2,5 - 3,5% Cr, 1 - 2% Ta, 0 - 0,2% Hf 0,01 - 0,07% Y, il resto Ni.

per ~~UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION~~

~~Società delle Stato del Delaware~~

24403A/82

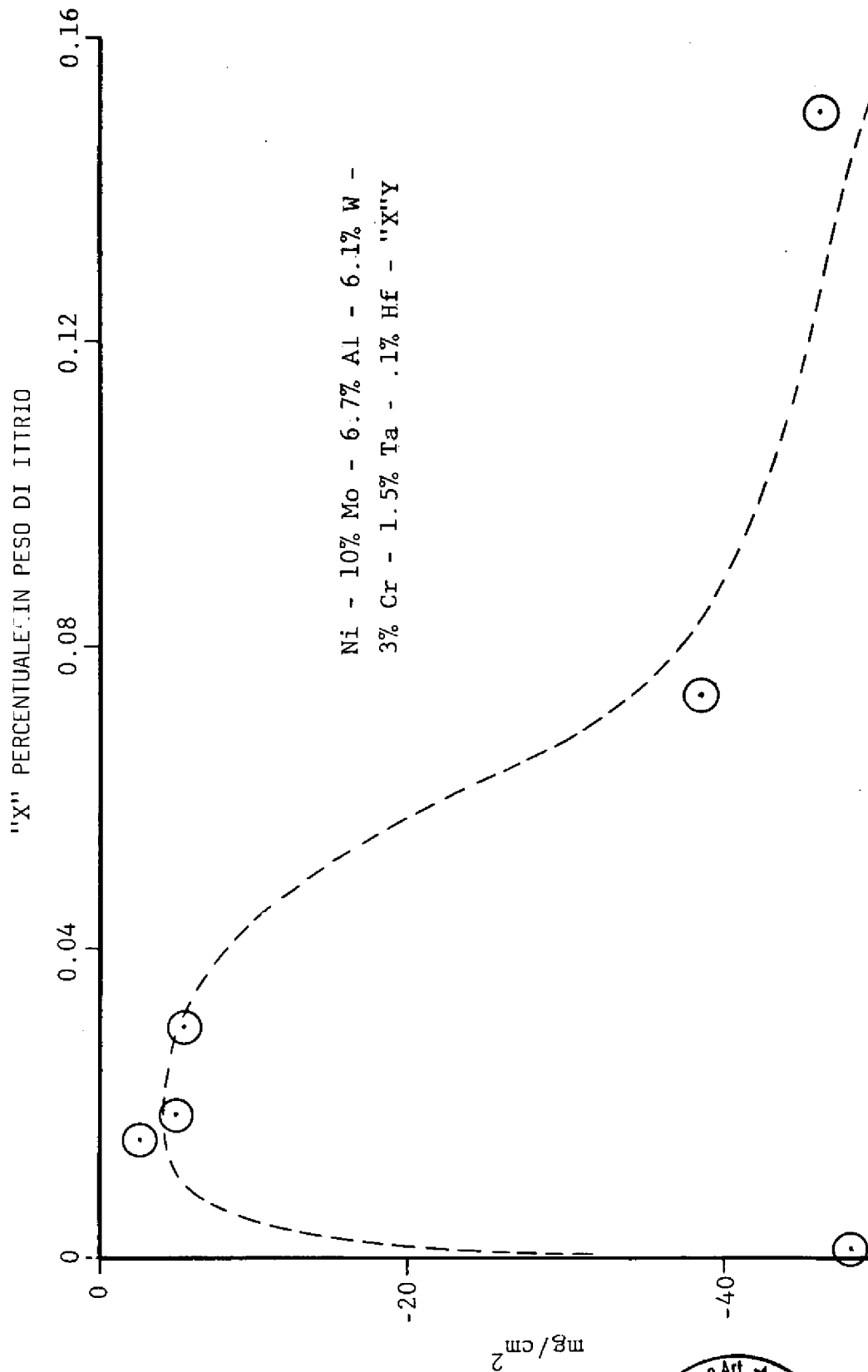
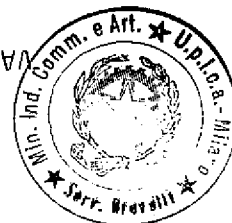


FIG. 1 50 ORE IN OSSIDAZIONE CICLICA A 1204°C

pp. UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION
Società dello Stato del Delaware
UFFICIO BREVETTI,
RICCARDO & CO. S.R.L.

VARIATIONE DI PESO



l'Ufficiale R. agente
(Gillio Russo)

24403A/82



FIG. 2A



FIG. 2B



FIG. 2C



l'Ufficiale Rogante
(Gillio Russo)

[Signature]

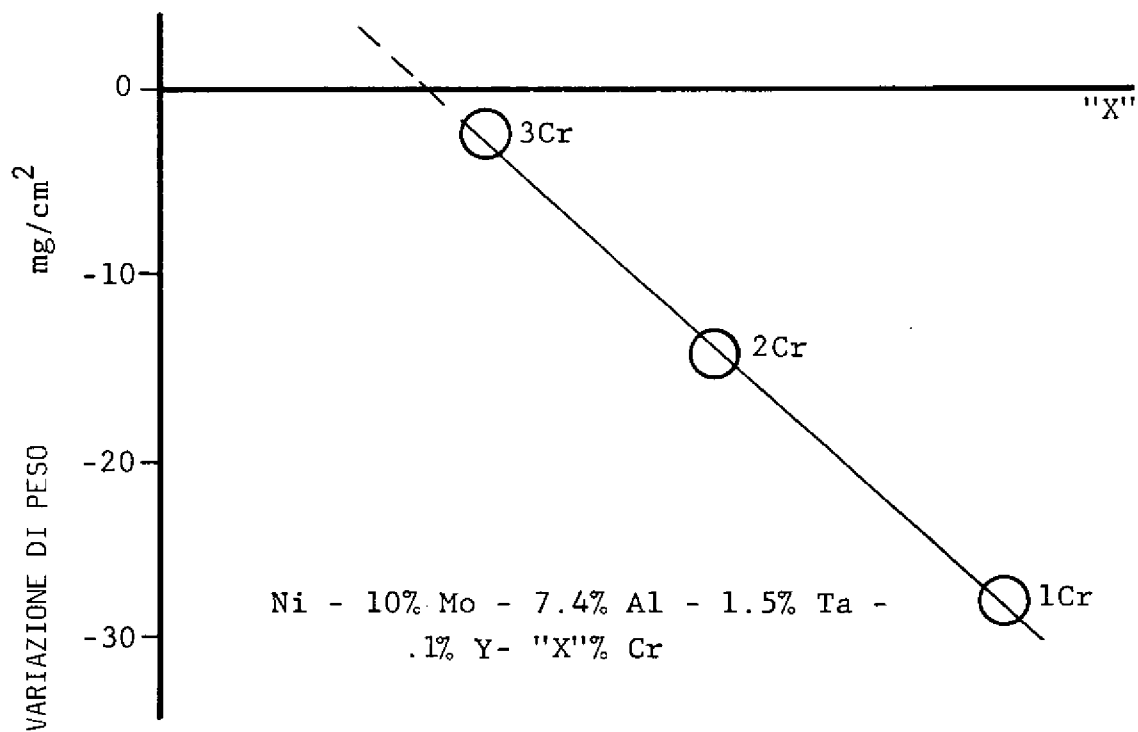
pp. UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION
Società dello Stato del Delaware

UFFICIO BREVETTI
RICCARDI & CO. S.R.L.

[Signature]

24002A/82

FIG. 3



l'Ufficiale Rogante
(Gillio Russo)

[Signature]

pp. UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION
Società dello Stato del Delaware

UFFICIO BREVETTI
RICCARDI & CO. S.R.L.

[Signature]

24403A/82

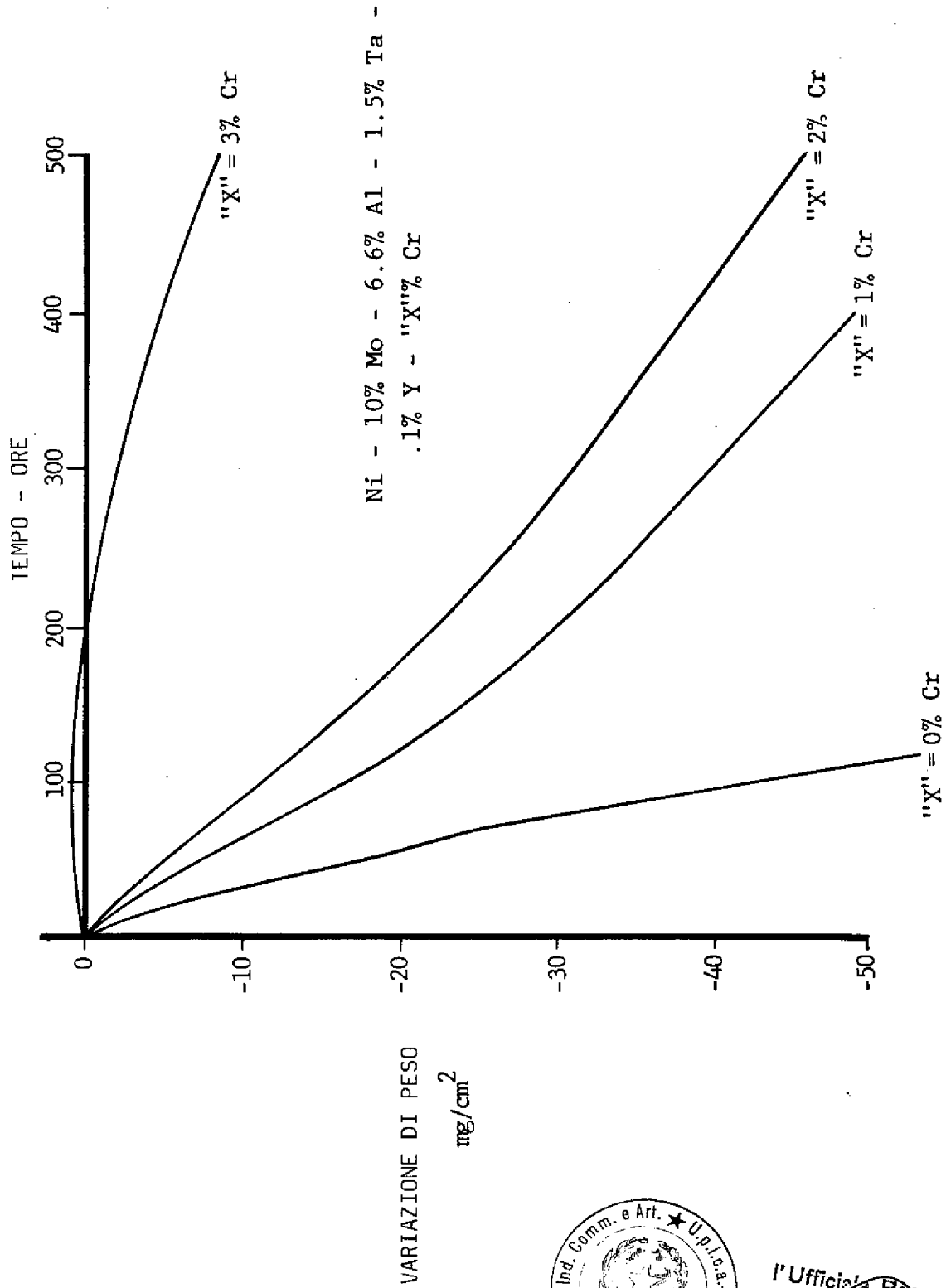


FIG. 4 OSSIDAZIONE CICLICA A 1149°C

pp. UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION
Società dello Stato del Delaware
UFFICIO BREVETTI,
RICCARDI & CO. S.R.L.

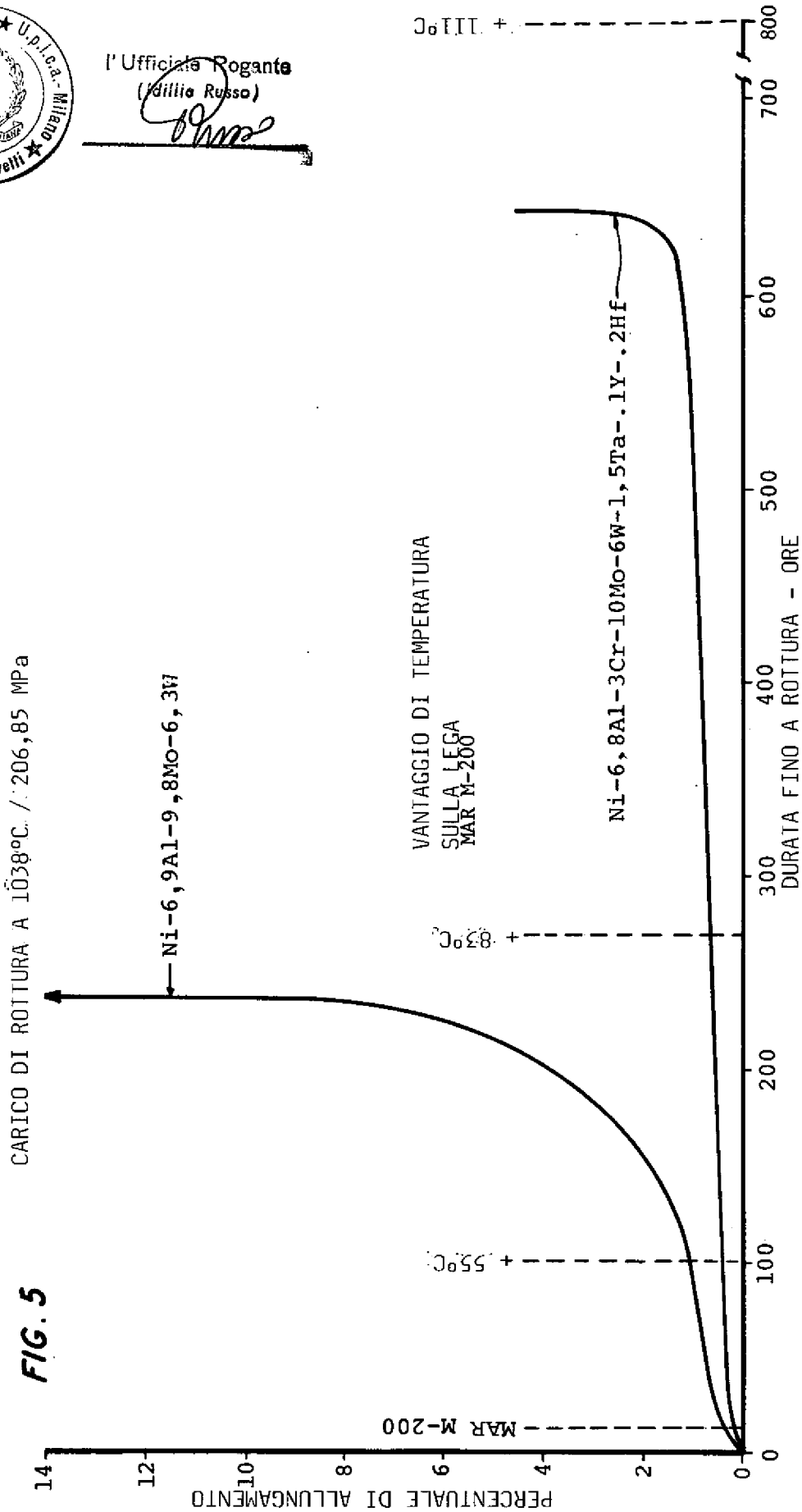


l'Ufficiale Rogante
(Luigi Russo)

[Signature]



l'Ufficiale Rogante
(*Idillia Russo*)



PP. UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION
Società dello Stato del Delaware

UFFICIO BREVETTI
RICCARDI & CO. S.R.L.