



(11)

EP 3 802 898 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.05.2024 Patentblatt 2024/21

(21) Anmeldenummer: **19739199.8**

(22) Anmeldetag: **04.06.2019**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C22C 27/02 ^(2006.01) **C22C 27/04** ^(2006.01)
C22C 32/00 ^(2006.01) **C22C 30/00** ^(2006.01)
C22C 1/04 ^(2023.01) **F01D 5/28** ^(2006.01)
F01D 25/00 ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
(C-Sets verfügbar)
C22C 27/04; C22C 1/045; C22C 27/025;
C22C 30/00; C22C 32/0047; F01D 5/28;
F01D 25/005; B22F 2998/10; F05D 2300/123;
F05D 2300/131 (Forts.)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2019/064475

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2019/234016 (12.12.2019 Gazette 2019/50)

(54) **DICHTEOPTIMIERTE MOLYBDÄNLEGIERUNG**

DENSITY-OPTIMIZED MOLYBDENUM ALLOY

ALLIAGE DE MOLYBDÈNE À DENSITÉ OPTIMISÉE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **05.06.2018 DE 102018113340**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.04.2021 Patentblatt 2021/15

(73) Patentinhaber: **Otto-von-Guericke-Universität**
Magdeburg
39106 Magdeburg (DE)

(72) Erfinder: **KRÜGER, Manja**
39116 Magdeburg (DE)

(74) Vertreter: **Ahrens, Gabriele**
Patentanwälte Einsel & Kollegen
Jasperallee 1A
38102 Braunschweig (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2017/032825 US-A- 5 693 156
US-A1- 2014 141 281 US-A1- 2015 082 945

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 3 802 898 B1

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): (Forts.)

C-Sets

B22F 2998/10, B22F 2009/041, B22F 3/105;

B22F 2998/10, B22F 2009/041, B22F 3/15

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine dichteoptimierte und hochtemperaturbeständige Legierung auf Basis von Molybdän-Silizium-Bor (Mo-Si-B), Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung als Strukturwerkstoff.

[0002] Das ternäre Mo-Si-B-Legierungssystem weist nicht nur eine sehr hohe Schmelztemperatur auf (jenseits von 2000 °C), welche eine Anwendung bei Temperaturen deutlich oberhalb von 1000 °C ermöglicht, sondern zeichnet sich darüber hinaus durch eine gute Oxidationsbeständigkeit, hervorragende Kriechbeständigkeit und eine hinreichende Duktil-Spröd-Übergangstemperatur und Bruchzähigkeit aus.

[0003] Aufgrund dieser Eigenschaften eignet sich das ternäre Mo-Si-B-Legierungssystem insbesondere als Strukturwerkstoff für die Herstellung von Bauteilen, die bei sehr hohen Temperaturen betrieben werden, wie zum Beispiel Turbinenschaufeln und -scheiben in Gasturbinen, für hochbelastete Bauteile in der Luft- und Raumfahrttechnik, aber auch für Werkzeuge in der Umformtechnik.

[0004] Von besonderem Vorteil für die Hochtemperaturanwendung ist die sehr gute Oxidationsbeständigkeit dieses Legierungssystems, sofern der Silizidanteil größer als 50 % ist. Schutzmaßnahmen zur Verhinderung von Oxidation, wie zum Beispiel der Einsatz von Schutzgas oder Aufbringen von Schutzschichten, können damit bei pulvermetallurgisch erzeugten Werkstoffen oder anders hergestellten, sehr feinkörnigen Werkstoffen mit einer Korngröße von weniger als 10 µm und homogener Phasenverteilung entfallen.

[0005] Reines Molybdän als Refraktärmetall ist mit einem Schmelzpunkt von 2623 °C prinzipiell für Hochtemperaturanwendungen geeignet. Ein Problem ist jedoch dessen geringe Oxidationsbeständigkeit bereits bei Temperaturen oberhalb von 600 °C.

[0006] Durch das Zulegieren von Silizium und Bor zu Molybdän und die damit verbundene Bildung von Siliziden wurde eine signifikante Steigerung der Oxidationsbeständigkeit erzielt. Eine derartige ternäre oxidationsbeständige Mo-Si-B-Legierung ist zum Beispiel in EP 0 804 627 B1 beschrieben. Dieses ternäre Legierungssystem bildet bei Temperaturen über 540 °C eine Bor-Silikat-Schicht aus, die ein weiteres Eindringen von Sauerstoff in den Festkörper beziehungsweise das Bauteil verhindert.

[0007] DE 25 34 379 A1 betrifft eine Mo-Si-B-Legierung, die unter anderem auch Vanadium enthalten kann. Hierbei handelt es sich jedoch um eine amorphe Legierung, die sich durch eine hohe thermische Stabilität auszeichnet, das heißt, die auch bei hohen Temperaturen stabil ist und nicht zu kristallisieren beginnt.

[0008] DE 11 55 609 A beschreibt gleichfalls Mo-Legierungen, die als zwingenden Bestandteil mindestens ein Metallborid ausgewählt unter Chromborid, Titanborid und Zirkonborid enthalten, und die Si, B sowie V aufwei-

sen können. Keines der zahlreichen explizit aufgeführten Beispiele enthält zusätzlich zu Mo auch V. Es wird hier ausschließlich auf die Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit und der Festigkeit abgezielt, nicht jedoch auf eine Verbesserung der Zähigkeit, wie sie erfindungsgemäß gewünscht ist.

[0009] In WO 2005/028692 A2 ist eine Mo-Si-B-Legierung beschrieben, die als wesentliche Bestandteile Mo-Silizid und Mo-B-Silizid aufweist. Wahlweise kann auch ein Mo-Mischkristall vorhanden sein, der weitere Elemente enthalten kann, die mit Mo einen Mischkristall bilden, wobei unter anderem Vanadium genannt ist. Allerdings liegt hier das oder die weiteren Elemente ausschließlich im Mischkristall vor, nicht jedoch in den Siliziden.

[0010] Nach US 2016/0060734 A1 kann die Dichte einer ternären Mo-Si-B-Legierung durch teilweisen Austausch des Schwermetalls Mo durch das deutlich leichtere Metall Ti reduziert werden. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass der teilweise Ersatz von Mo durch Ti die Oxidationsbeständigkeit beeinträchtigt. Zur Kompensation müssen weitere Elemente, wie Eisen und/oder Yttrium, zugesetzt werden.

[0011] US 5,693,156 betrifft Molybdän-Legierungen mit einem Zusatz von Silizium und Bor zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit insbesondere bei hohen Temperaturen. Zusätzlich wird vorgeschlagen, zur Einstellung verschiedener Legierungseigenschaften der Mo-Si-B-Basislegierung ein oder mehrere weitere Elemente zuzulegieren. Unter anderem wird angemerkt, dass durch Zusatz von Titan, Hafnium, Zirkon, Chrom, Wolfram, Vanadium oder Rhenium die Zugfestigkeit der Legierung verbessert werden kann. Eine Betrachtung des Gewichts, insbesondere der Gewichtsreduzierung, findet weder statt noch wird nahegelegt.

[0012] Im Hinblick auf das vorstehend aufgezeigte hervorragende Eigenschaftsprofil wäre dieses ternäre Mo-Si-B-Legierungssystem ein vielversprechender Kandidat als Strukturwerkstoff bei hohen Temperaturen auch für rotierende oder fliegende Anwendungen wie zum Beispiel als Turbinenwerkstoff.

[0013] Ein Nachteil für derartige Anwendungen, aber auch andere Anwendungen, ist hier die hohe Dichte, die typischerweise zwischen 8,5 und 9,5 g/cm³ liegt. Beispielsweise hat die Legierung Mo-9Si-8B eine Dichte von 9,5 g/cm³.

[0014] Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Legierungssystem auf Basis von Mo-Si-B bereitzustellen, das eine geringere Dichte als das bekannte Mo-Si-B-Legierungssystem aufweist, und somit vorteilhaft als Strukturwerkstoff für rotierende oder fliegende Anwendungen, insbesondere auch in der Luft- und Raumfahrttechnik, zum Beispiel als Turbinenwerkstoff, eingesetzt werden kann. Weiter soll das Legierungssystem die Vorteile des ternären Legierungssystems Mo-Si-B insbesondere in Bezug auf die Oxidationsbeständigkeit beibehalten.

[0015] Diese Aufgabe wird gelöst, durch die Molybdän-

legierung gemäß Anspruch 1; diese enthält ein Legierungssystem mit 5 bis 25 At% Silizium (Si), 0,5 bis 25 At% Bor (B), 3 bis 40 At% Vanadium (V) sowie der Rest Molybdän mit einem Molybdänanteil von mindestens 40 At%, wobei die Molybdänlegierung eine Molybdän-Vanadium-Mischkristallmatrix und darin verteilt mindestens eine Silizidphase aufweist, und die Dichte der Molybdänlegierung weniger als 8 g/cm³ beträgt.

[0016] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist die Molybdänlegierung einen Vanadiumgehalt von 10 bis 50 A% sowie mindestens eine Silizidphase ausgewählt unter (Mo, V)₃Si, (Mo, V)₅SiB₂ und (Mo, V)₅Si₃ auf.

[0017] Bevorzugte Gehaltsbereiche sind für Si 8-15 At%, B 7-20 At% und V 10-40 At%.

[0018] Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße Legierungssystem einen Silizidphasenanteil von mindestens 30 % und insbesondere mindestens 50 % auf.

[0019] Vanadium zählt mit einem Schmelzpunkt von 1910 °C und damit weniger als 2000 °C, zu den sogenannten erweiterten Refraktärmetallen, hat jedoch eine deutlich niedrigere Dichte von 6,11 g/cm³ bei 293,15 K als Molybdän mit 10,28 g/cm³. Ein weiterer Vorteil von Vanadium ist, dass es einen ähnlichen Atomradius (134 pm) wie Molybdän (145 pm) und die gleiche Kristallstruktur, nämlich kubisch raumzentriert, aufweist. Dadurch ergibt sich eine gute Misch- und Austauschbarkeit dieser beiden Elemente im Kristallgitter und somit eine gute Legierbarkeit der beiden Elemente.

[0020] Zudem hat Vanadium eine hohe Duktilität, so dass dessen Zusatz die Zähigkeit der ternären Mo-Si-B-Legierung nicht verschlechtert.

[0021] Die erfindungsgemäßen Legierungen mit Vanadium-Zusatz weisen eine Dichte von weniger als 8 g/cm³ bei 293,15 K auf.

[0022] Es hat sich gezeigt, dass sich das hinzulegierte Vanadium in den jeweiligen Mo-Mischkristall- und Silizidphasen löst, jedoch die strukturellen Merkmale der bekannten Phasen in Mo-Si-B-Legierungen nicht verändert.

[0023] Das ternäre Mo-Si-B-System weist eine Mo-Mischkristallmatrix auf, die an sich gute Zähigkeit besitzt. Hierbei lagern sich Bor auf Zwischengitterplätzen und Silizium auf regulären Gitterplätzen in der Mo-Phase ein.

[0024] Zusätzlich können sich bereits während des Vorlegierens Silizidphasen bilden, zum Beispiel bei sehr langen und hochenergetischen Legierungsprozessen oder beim Pulververdösen. Spätestens bei der Kompaktierung der Pulver und/oder Wärmebehandlung entstehen Silizidphasen. Diese Phasen, insbesondere Mo₃Si (A15) und Mo₅SiB₂ (T2), geben dem System zwar eine hohe Festigkeit, setzen aber die Zähigkeit aufgrund ihrer Sprödhheit herab. Mit zunehmender Konzentration an Silizium und Bor steigt der Anteil der Silizidphasen, welche bei Überschreiten eines kritischen Anteils (ca. 50% bei Herstellung über den mechanischen Legierungsprozess) die Matrixphase in dem Gefüge bilden können. Es wird erwartet, dass sich dadurch neben einer Verringe-

rung der Zähigkeit auch eine Verschiebung der Sprödduktil-Übergangstemperatur hin zu höheren Temperaturen ergibt. Zur Vermeidung dieser Nachteile ist es daher angestrebt, Legierungen mit Mo-Mischkristallphase als Matrixphase herzustellen.

[0025] Die Zugabe von V führt nicht zur Verschlechterung der Zähigkeit von Mo-Si-B-Legierungen, sondern zur Stabilisierung der Mo-Mischkristallphase und mit einem leicht erhöhten Mischkristallanteil zur Verbesserung der Zähigkeit des Gesamtsystems.

[0026] Weiterhin führt die Substitution von V-Atomen im Mo-Mischkristallgitter zu einer weiteren Verbesserung der Festigkeit.

[0027] Im Ergebnis ist festzuhalten, dass der Zusatz von Vanadium zu dem ternären Mo-Si-B-Legierungssystem nicht nur zu einer Verringerung der Dichte, sondern zugleich zu einer Verbesserung der Festigkeit bei gleichbleibender Zähigkeit führt. Zudem hat das erfindungsgemäße Legierungssystem infolge des Zusatzes von V auch bei Silizidphasenanteilen von mehr als 50 % ein Gefüge bei dem die Silizidphasen in einer Mo-Mischkristallmatrix verteilt vorliegen.

[0028] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann der Mo-Si-B-V-Basislegierung Titan (Ti) in einer Menge von 0,5-30 At% zugesetzt werden.

[0029] Es wurde festgestellt, dass ein Zusatz von 0,5 bis 10 At% zu einer Stabilisierung der Mischkristall-(Mo,V)₃Si-(Mo,V)₅SiB₂-Struktur führt und ein Zusatz von 10 bis 30 At% die Herstellung einer 4-Phasenlegierung Mischkristall-(Mo,V)₃Si-(Mo,V)₅SiB₂-(Mo,V)₅Si₃ begünstigt. Bei (Mo,V)₅Si₃ handelt es sich um die T1-Phase.

[0030] Zudem trägt der Zusatz von Ti, das eine Dichte von lediglich 4,51 g/cm³ hat, zu einer weiteren Verringerung der Dichte bei.

[0031] Je nach Bedarf kann die erfindungsgemäße Basislegierung ein oder mehrere zusätzliche Legierungselemente ausgewählt aus der Gruppe aus Al, Fe, Zr, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Ga, Y, Nb, Cd, Ca und La, jeweils in einem Gehalt von 0,01 At% bis 15 At%, vorzugsweise bis 10 At% und/oder ein oder mehrere Legierungselemente ausgewählt aus der Gruppe aus Hf, Pb, Bi, Ru, Rh, Pd, Ag, Au, Ta, W, Re, Os, Ir und Pt jeweils in einem Gehalt von 0,01 At% bis vorzugsweise höchstens 5 At% enthalten.

[0032] Bei der letzteren Gruppe handelt es sich um schwere Elemente mit einer Dichte von mehr als 9 g/cm³, die zur Vermeidung einer Erhöhung der Dichte in möglichst geringer Menge zugesetzt werden sollten.

[0033] Fertigungstechnisch bedingt können die erfindungsgemäßen Legierungen noch interstitiell lösliche Elemente wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff enthalten. Es handelt sich hierbei um unvermeidbare Verunreinigungen, die sich aus dem Prozess nicht immer vollständig fernhalten lassen. Diese liegen jedoch nur im ppm-Bereich vor.

[0034] Bei den erfindungsgemäßen Legierungen handelt es sich um nicht-eutektische aber auch um nah-eu-

tektische und eutektische Legierungen. Nicht-eutektische Legierungen sind Legierungen, die nicht der eutektischen Stöchiometrie entsprechen. Dahingegen handelt es sich bei nah-eutektischen Legierungen um Legierungen, die sich von ihrer Zusammensetzung her in der Nähe des Eutektikums befinden.

[0035] Die Herstellung der erfindungsgemäßen nicht-eutektischen Legierungen erfolgt vorteilhafterweise mittels pulvermetallurgischer Verfahrenstechniken. Dabei werden Pulvermischungen, die aus den entsprechenden Legierungskomponenten bestehen, durch mechanisches Legieren behandelt, wobei sowohl elementare Pulver als auch vorlegierte Pulver zum Einsatz kommen können. Für das mechanische Legieren können verschiedene Hochenergiemühlen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Attritoren, Fallmühlen, Schwingmühlen, Planetenkugelmühlen. Dabei wird das Metallpulver intensiv mechanisch behandelt und bis zum atomaren Niveau homogenisiert.

[0036] Das Vorlegieren kann alternativ auch mittels eines Verdünnungsprozesses unter Schutzgas erfolgen.

[0037] Anschließend kann das mechanisch legierte Pulver mittels FAST (Field Assisted Sintering Technology) kompaktiert werden. Ein geeigneter FAST-Prozess erfolgt beispielsweise unter Vakuum bei einem Druck von 50 MPa und einer Haltezeit von 15 Minuten bei 1600 °C, wobei mit 100 K/min aufgeheizt und abgekühlt wird. Alternativ dazu können die Pulver auch mittels kaltisostatischem Pressen, Sintern beispielsweise bei 1600 °C, und heißisostatischem Pressen (HIP) bei 1500 °C und 200 MPa kompaktiert werden.

[0038] Bevorzugt ist jedoch der FAST-Prozess, da die Prozesszeiten beim Sintern im Vergleich zum Heißpressen erheblich verkürzt sind.

[0039] Zudem lassen sich auch bei größeren Bauteilen homogene Werkstoffeigenschaften erreichen. Auch lässt sich mit FAST eine höhere Festigkeit und Härte, hier ausgedrückt als Mikrohärte, erhalten, da aufgrund der deutlich kürzeren Prozesszeiten das Kornwachstum während des Prozesses unterbunden wird. Feine Körner im Gefüge resultieren im Gegensatz zu gröberen Körnern in einer besseren Festigkeit.

[0040] Alternativ zum pulvermetallurgischen Prozess kann die erfindungsgemäße Dichte optimierte Legierung mittels einem additiven Fertigungsverfahren wie beispielsweise Selective-Laser-Melting (SLM) oder Laser Metal Deposition (LMD) hergestellt werden. Die Verarbeitung erfolgt hier auf Grundlage von mechanisch legierten oder verdünnten und somit vorlegierten Pulvern, welche aufgrund des Hinzulegierens von V (und gegebenenfalls Ti beziehungsweise anderen Legierungselementen) einen gegenüber reinen ternären Mo-Si-B-Legierungen verringerten Schmelzpunkt aufweisen und somit über derartige Verfahren leichter verarbeitbar sind.

[0041] Ein Vorteil des additiven Fertigungsverfahrens ist, dass sich endstrukturnahe Bauteile kosten-, zeit- und materialeffizient erhalten werden können.

[0042] Derartige additive Fertigungsverfahren sind an

sich bekannt und zum Beispiel in WO 2016/188696 A1 beschrieben.

[0043] Besonders gut lassen sich nah-eutektische und eutektische Legierungen mit Hilfe der additiven Verfahren verarbeiten, da besonders feinkörnige Gefüge mit guter mechanischer Festigkeit hergestellt werden können.

[0044] Solche Legierungen liegen in einem Zusammensetzungsbereich von Mo-(7..19)Si-(6... 10)B-(5... 15)V bzw. Mo-(7..19)Si-(6... 10)B-(5... 15)V-(5... 18)Ti. Darüber hinaus eignen sich diese Legierungen auch für andere schmelzmetallurgische Verfahren, u.a. auch für die gerichtete Erstarrung im bekannten Bridgman-Verfahren.

[0045] Das erfindungsgemäße Legierungssystem wird nachfolgend anhand von Beispielen und Figuren näher charakterisiert, dabei zeigt

Figur 1 ein Röntgendiffraktrogramm der Legierungsprobe MK6-FAST (Mo-40V-9Si-8B);

Figur 2 die Mikrostruktur der Legierungsprobe MK6 FAST gemäß Figur 1 nach der Kompaktierung mittels FAST-Verfahren dargestellt als Binärbild; und

Figur 3 das Ergebnis der Mikrohärteprüfung unter Berücksichtigung der Standardabweichung der Legierungsproben gemäß der Beispiele.

A) Probenherstellung

1. Mechanisches Legieren

[0046] Es wurden vier Legierungen hergestellt mit 10, 20, 30 und 40 At% Vanadium. Die atomaren Gehalte von Silizium (9 At%) und Bor (8 At%) blieben bei allen Legierungssystemen gleich. Von jedem Legierungssystem wurden 30 g hergestellt. Dafür wurden die einzelnen Legierungsbestandteile unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingewogen und in Schutzgasatmosphäre in Mahlbehälter abgefüllt.

[0047] Die erhaltenen Pulvermischungen wurden in einer Planetenkugelmühle der Firma Retsch GmbH (Modell PM 4000) mit folgenden Parametern gemahlen:

Drehzahl	200 U/min
Temperatur	20 °C (293,15 K)
K-/P-Verhältnis	14:1 (100 Kugeln)
Mahldauer	30 Stunden

[0048] Die erhaltenen Legierungen erhielten folgende Bezeichnungen:

Bezeichnung	Legierungszusammensetzung
MK3	Mo-10V-9Si-8B

(fortgesetzt)

Bezeichnung	Legierungszusammensetzung
MK4	Mo-20V-9Si-8B
MK5	Mo-30V-9Si-8B
MK6	Mo-40V-9Si-8B

2. Wärmebehandlung

[0049] Die gemäß 1. erhaltenen Legierungen wurden wärmebehandelt.

[0050] Die Proben wurden jeweils in Keramikschälchen abgefüllt und über die gesamte Dauer der Wärmebehandlung unter Argon-Schutzgas geglüht.

[0051] Dafür wurden ca. 10 g jeder der im Ausgangszustand befindlichen Legierungen abgefüllt und 5 Stunden bei 1300 °C in einem Rohrofen der HTM Retz GmbH Typ Losic wärmebehandelt.

[0052] Die erhaltenen Proben erhielten folgende Bezeichnung:

MK3-WB, MK4-WB, MK5-WB und MK6-WB

3. Herstellung einer Legierungsprobe mittels FAST

[0053] Die Probe MK6-WB wurde mittels FAST kompaktiert. Dafür wurde die Probe unter Vakuum bei einem Druck von 50 MPa und einer Haltezeit von 10 Minuten bei 1100 °C sowie 15 Minuten bei 1600 °C, wobei mit 100 K/min aufgeheizt und abgekühlt wurde.

[0054] Die erhaltene Probe erhielt die Bezeichnung MK6 FAST.

B) Strukturuntersuchung

1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

[0055] Die Strukturuntersuchung der zu Pulver vermahlenden Proben MK3-WB, MK4-WB, MK5-WB, MK6-WB und MK6Fast wurden mittels Röntgenbeugungsanalyse mit einem Röntgendiffraktometersystem PANalytical X'pert pro durchgeführt:

- Strahlung: Cu-K_{21,21},5406
- Spannung: 40 kV
- Strom: 30 mA
- Detektor X' Celerator RTMS
- Filter: Ni-Filter
- Messbereich: $20^\circ \leq 2\theta \leq 158,95^\circ$
- Schrittweite: 0,0167°
- Messzeit 330,2 s (pro Schrittweite).

[0056] In allen fünf Proben wurden die Phasen Mo-V-Mischkristall, (Mo,V)₃Si und (Mo, V)₅Si B₂ nachgewiesen.

[0057] Das Ergebnis der Analyse für MK6-FAST ist in Figur 1 dargestellt.

2. Gefügenuntersuchung und Dichtebestimmung

[0058] Die Mikrostruktur und Morphologie der Pulverpartikel wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop ESEM (REM) XL30 der Firma Philips analysiert. Die Darstellung der Phasenkontraste erfolgte mittels BSE-Kontrast. Die enthaltenen Phasen wurden mittels EDX-Analyse zugeordnet.

[0059] Für die Probenherstellung wurden kleine Mengen der Probenpulver wie folgt in Epoxidharz kalt eingebettet, anschließend mit SiC-Schleifpapier mit Körnungen von 800 und 1200 nassgeschliffen und mit Diamantsuspension poliert.

[0060] Für die REM-Untersuchung wurden die Proben vor dem Einbetten mit einer dünnen Goldschicht besputtert.

[0061] Das Gefüge der Legierung MK6 FAST ist in binarisierter Form in Figur 2 dargestellt. Dabei sind die Mo-Mischkristallphase weiß und beide Silizidphasen schwarz.

[0062] Die Dichte von MK6 FAST wurde mittels des archimedes'schen Prinzips mit 7,8 g/cm³ bestimmt.

C) Auswertung

1. REM/ EDX-Analyse

[0063] Die EDX-Analyse bestätigte die Ergebnisse der XRD-Messung. Im Gefüge aller Proben haben sich neben dem Mo-Mischkristall, die Silizidphasen (Mo,V)₃Si und (Mo,V)₅SiB₂ gebildet. Dabei wurde in den Silizidphasen ein höherer Anteil an Vanadium gefunden als in der Mischkristallmatrix.

[0064] Die Auswertung von MK6 FAST ergab, dass diese im Vergleich zu den wärmebehandelten Proben den höchsten Anteil an Silizidphasen im Gefüge aufweist.

[0065] In der nachstehenden Tabelle sind die Prozentanteile (At.%) der Silizidphasen in den einzelnen Proben zusammengefasst.

Probe	Silizidphasen (At.%)
M K3-WB	46,0
MK4-WB	47,8
M K5-WB	51,1
MK6-WB	52,6
MK6-FAST	55,4

2. Mikrohärteprüfung

[0066] Gemessen wurde die Mikrohärte der mechanisch legierten (ML) Proben MK3, MK4, MK5, MK6 und MK6-Fast.

[0067] Die Mikrohärte wurde nach der Methode nach Vickers mit einem Mikroskop der Firma Carl Zeiss Mic-

roscoPy GmbH (Modell Axiophod 2) bestimmt, in das ein Härteprüfer der Firma Anton Paar GmbH (Modell MHT-10) integriert war:

- Prüfkraft: 10p
- Prüfzeit: 10s
- Steigung: 15 p/s.

[0068] Die Proben wurden wie für die REM-Analyse (s. B. 2.) vorbereitet, jedoch ohne Gold-Besputterung.

[0069] Es wurden jeweils 50 Eindrücke pro Phase gesetzt und ausgewertet.

[0070] Das Ergebnis ist in Figur 3 unter Berücksichtigung der Standardabweichung gezeigt.

[0071] Die Mikrohärtigkeit der Silizide in der FAST-Probe ist signifikant höher als die der Mischkristallphase. Die sehr feine und homogene Verteilung der Silizidphasen sowie deren Anteil von ca. 55 % sorgt für eine hohe Gesamthärte der Legierung. Die Gesamthärte der FAST-Probe setzt sich zusammen aus den jeweiligen Mikrohärtigkeiten der Einzelphasen Mo,V-Mischkristallphase und der zwei Silizidphasen.

Patentansprüche

1. Molybdänlegierung mit 5 bis 25 At% Silizium, 0,5 bis 25 At% Bor und 3 bis 40 At% Vanadium, optional Titan (Ti) in einer Menge von 0,5 bis 30 At%,

optional ein oder mehrere Legierungselemente ausgewählt aus der Gruppe aus Al, Fe, Zr, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Ga, Y, Nb, Cd, Ca und La, jeweils in einem Gehalt von 0,01 At% bis 15 At%, und/oder optional ein oder mehrere Legierungselemente ausgewählt aus der Gruppe aus Hf, Pb, Bi, Ru, Rh, Pd, Ag, Au, Ta, W, Re, Os, Ir und Pt jeweils in einem Gehalt von 0,01 At% bis 5 At%, sowie der Rest Molybdän mit einem Molybdänanteil von mindestens 40 At%, wobei die Molybdänlegierung eine Molybdän-Vanadium-Mischkristallmatrix und darin verteilt mindestens eine Silizidphase aufweist, und die Dichte der Molybdänlegierung weniger als 8 g/cm³ beträgt.

2. Molybdänlegierung nach Anspruch 1, wobei mindestens eine Silizidphase ausgewählt ist unter (Mo,V)₃Si, (Mo,V)₅SiB₂ und (Mo,V)₅Si₃.
3. Molybdänlegierung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Gehalt an Ti 0,5 bis 10 At% beträgt.
4. Molybdänlegierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Gehalt an Vanadium 10 bis 40 At% beträgt.

5. Molybdänlegierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Anteil an Silizidphasen mindestens 30 % beträgt.

6. Molybdänlegierung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei die Legierung ein Gefüge mit einer Mo-V-Mischkristallmatrix und darin verteilt (Mo,V)₃Si und/oder (Mo,V)₅SiB₂ aufweist.

7. Molybdänlegierung nach Anspruch 6, wobei zusätzlich die Phase (Mo,V)₅Si₃ vorliegt.

8. Verfahren zur Herstellung einer Molybdänlegierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Ausgangselemente in einem ersten Schritt mechanisch legiert und anschließend in einem zweiten Schritt mit einem FAST (Field Assisted Sintering Technology)-Verfahren oder mittels eines heißisostatischen Pressprozesses kompaktiert werden.

9. Verwendung einer Molybdänlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Strukturwerkstoff für rotierende oder fliegende Anwendungen, insbesondere in der Luft- und Raumfahrttechnik.

10. Verwendung einer Molybdänlegierung nach Anspruch 9 als Turbinenwerkstoff.

Claims

1. A molybdenum alloy with 5 to 25 at % silicon, 0.5 to 25 at % boron, and 3 to 40 at % vanadium with optionally titanium (Ti) in an amount of 0.5 to 30 at %, with optionally one or more alloy elements selected from the group composed of Al, Fe, Zr, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Ga, Y, Nb, Cd, Ca, and La, each in a content of 0.01 at % to 15 at %, and/or optionally one or more alloy elements selected from the group composed of Hf, Pb, Bi, Ru, Rh, Pd, Ag, Au, Ta, W, Re, Os, Ir, and Pt, each in a content of 0.01 at % to 5 at %, as well as the remainder of molybdenum, wherein the proportion of molybdenum is at least 40 at %, wherein the molybdenum alloy has a molybdenum-vanadium mixed crystal matrix and at least one silicide phase distributed therein, and the density of the molybdenum alloy is less than 8 g/cm³.
2. The molybdenum alloy according to claim 1, wherein at least one silicide phase is selected from (Mo,V)₃Si, (Mo,V)₅SiB₂, and (Mo,V)₅Si₃.
3. The molybdenum alloy according to one of claims 1 or 2, wherein the content of Ti is of 0.5 to 10 at %.

4. The molybdenum alloy according to any of the preceding claims, wherein the content of vanadium is 10 to 40 at %.
5. The molybdenum alloy according to one of the preceding claims, wherein the proportion of silicide phases is at least 30 %.
6. The molybdenum alloy according to one of claims 2 to 5, wherein the alloy has a structure with a Mo-V mixed crystal matrix and $(\text{Mo}, \text{V})_3\text{Si}$ and/or $(\text{Mo}, \text{V})_5\text{SiB}_2$ distributed therein.
7. The molybdenum alloy according to claim 6, wherein the phase $(\text{Mo}, \text{V})_5\text{Si}_3$ is additionally present.
8. A method for producing a molybdenum alloy according to one of the preceding claims, wherein the starting elements are mechanically alloyed in a first step, and subsequently, in a second step, are compacted by a FAST (field-assisted sintering technology) method or by means of a hot isostatic pressing method.
9. Use of a molybdenum alloy according to one of claims 1 to 7 as a structural material for rotating or flying applications, in particular in aviation technology and aerospace technology.
10. Use of a molybdenum alloy according to claim 9 as a turbine material.

Revendications

1. Alliage de molybdène comprenant 5 à 25% en atome de silicium, 0,5 à 25% en atome de bore et 3 à 40% en atome de vanadium, éventuellement du titane (Ti) en une quantité de 0,5 à 30% en atome, éventuellement un ou plusieurs éléments d'alliage choisis dans le groupe constitué par Al, Fe, Zr, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Ga, Y, Nb, Cd, Ca et La, à chaque fois en une teneur de 0,01% en atome à 15% en atome et/ou éventuellement un ou plusieurs éléments d'alliage choisis dans le groupe constitué par Hf, Pb, Bi, Ru, Rh, Pd, Ag, Au, Ta, W, Re, Os, Ir et Pt à chaque fois en une teneur de 0,01% en atome à 5% en atome, ainsi que, pour le reste, du molybdène en une proportion de molybdène d'au moins 40% en atome, l'alliage de molybdène présentant une matrice de cristaux mixtes de molybdène-vanadium et, répartie dans celle-ci, au moins une phase de siliciure et la masse volumique de l'alliage de molybdène étant inférieure à 8 g/cm³.

2. Alliage de molybdène selon la revendication 1, au moins une phase de siliciure étant choisie parmi $(\text{Mo}, \text{V})_3\text{Si}$, $(\text{Mo}, \text{V})_5\text{SiB}_2$ et $(\text{Mo}, \text{V})_5\text{Si}_3$.
3. Alliage de molybdène selon la revendication 1 ou 2, la teneur en Ti étant de 0,5 à 10% en atome.
4. Alliage de molybdène selon l'une des revendications précédentes, la teneur en vanadium étant de 10% à 40% en atome.
5. Alliage de molybdène selon l'une des revendications précédentes, la proportion de phases de siliciure représentant au moins 30%.
6. Alliage de molybdène selon l'une des revendications 2 à 5, l'alliage présentant une structure comportant une matrice de cristaux mixtes de Mo-V et, réparti(s) dans celle-ci, du $(\text{Mo}, \text{V})_3\text{Si}$ et/ou du $(\text{Mo}, \text{V})_5\text{SiB}_2$.
7. Alliage de molybdène selon la revendication 6, la phase $(\text{Mo}, \text{V})_5\text{Si}_3$ étant en outre présente.
8. Procédé pour la préparation d'un alliage de molybdène selon l'une des revendications précédentes, les éléments de départ étant alliés mécaniquement dans une première étape et ensuite compactés dans une deuxième étape par un procédé FAST (Field Assisted Sintering Technology - technologie de frittage assisté par champ) ou au moyen d'un procédé de compression isostatique à chaud.
9. Utilisation d'un alliage de molybdène selon l'une des revendications 1 à 7 comme matériau de structure pour des applications rotatives ou volantes, en particulier dans la technologie aéronautique et aérospatiale.
10. Utilisation d'un alliage de molybdène selon la revendication 9 comme matériau pour une turbine.

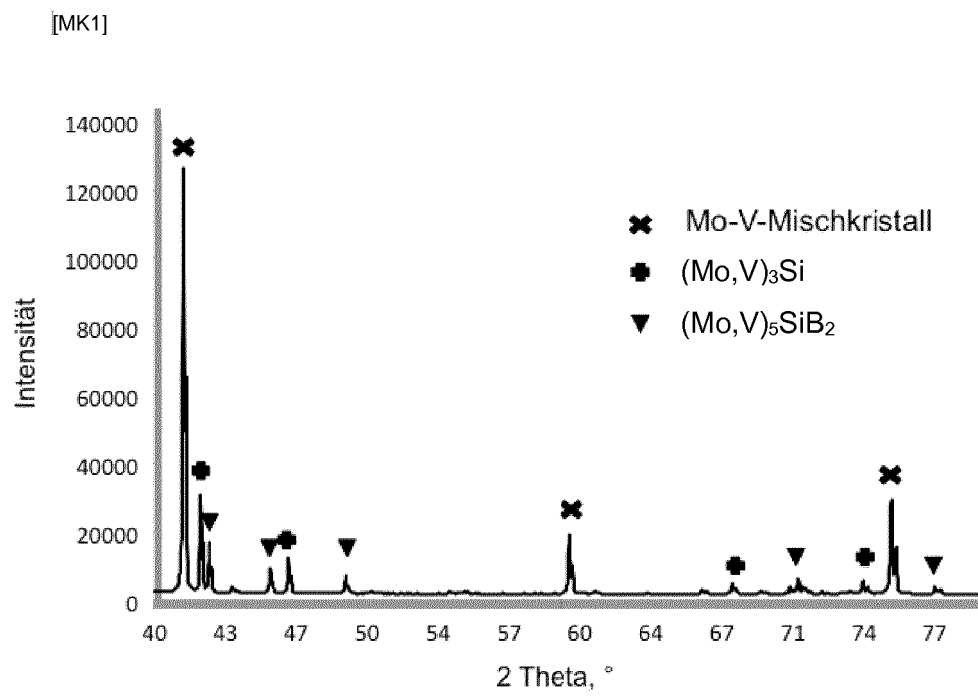


Fig. 1

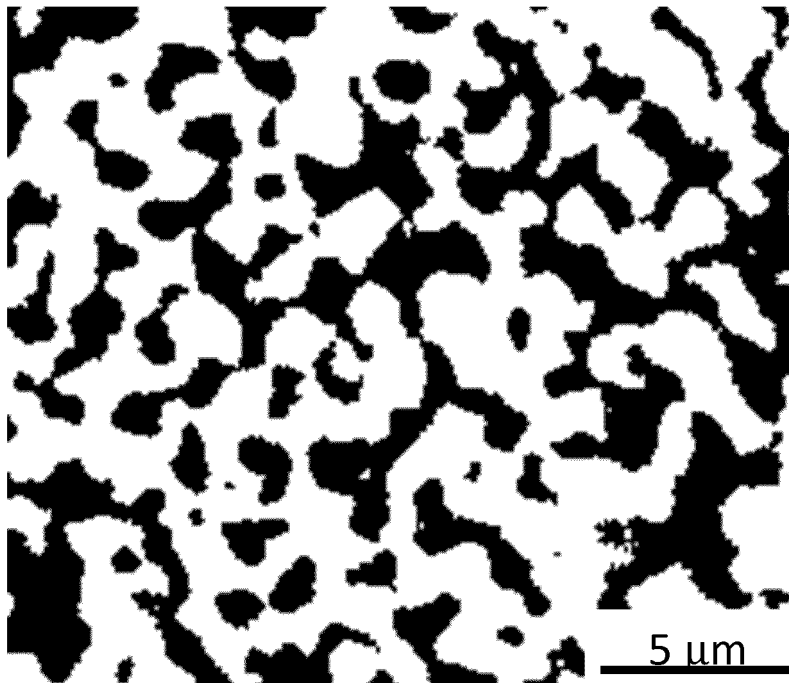


Fig. 2

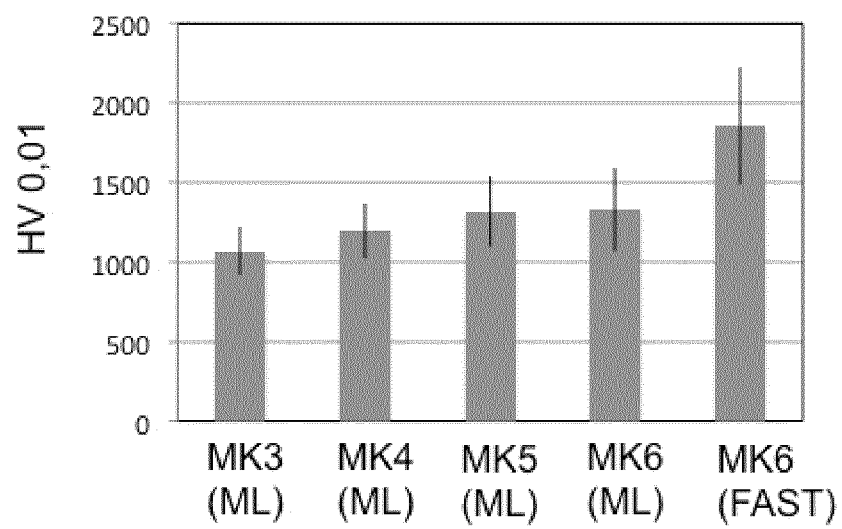


Fig. 3

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0804627 B1 **[0006]**
- DE 2534379 A1 **[0007]**
- DE 1155609 A **[0008]**
- WO 2005028692 A2 **[0009]**
- US 20160060734 A1 **[0010]**
- US 5693156 A **[0011]**
- WO 2016188696 A1 **[0042]**