



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8501900**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Tantalium, molybdeen, wolfraam en columbium bevattende vuurvaste metaallegering.**
- ⑤1 Int.Cl⁴: C22C 27/02.
- ⑦1 Aanvrager: Cabot Corporation te Boston, Massachusetts, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8501900.
- ②2 Ingediend 2 juli 1985.
- ③2 Voorrang vanaf 2 juli 1984.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 627155 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 februari 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Tantalium, molybdeen, wolfraam en columbium bevattende vuurvaste metaallegering.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een legering op tantaliumbasis, die gekenmerkt wordt door een optimale combinatie van eigenschappen en meer in het bijzonder op een legering, die columbium, molybdeen, wolfraam en als rest tantalium bevat.

5 Vele columbium- en tantaliumlegeringen zijn in de stand der techniek bekend. Tabel A geeft de samenstellingstrajecten van een groep van dergelijke legeringen, die in Amerikaanse octrooischriften zijn beschreven.

Amerikaans octrooischrift 3.186.837 heeft betrekking op een legering op columbium-tantaliumbasis. De legering wordt beschreven als een legering op columbiumbasis, die doelmatig nikkel- en titaniumgehalten vereist voor bestandheid tegen corrosie resp. een legeringsstructuur uit twee fasen. Amerikaans octrooischrift 3.188.205 beschrijft een legering op columbiumbasis, die doelmatige trajecten titanium, zirkonium, wolfraam en molybdeen en een maximum van 35% tantalium bevat. Amerikaans octrooischrift 3.188.206 is een verwant octrooi, dat een enigszins soortgelijke legering (vrij van wolfraam en molybdeen) met een maximum van 40% tantalium beschrijft. Amerikaans octrooischrift 3.592.639 heeft betrekking op een ternaire Ta-W-Mo-legering. Molybdeen is tot maximaal 0,5% beperkt om een kleinere korrelgrootte in de legering te bevorderen. Amerikaans octrooischrift 3.346.379 heeft betrekking op een overheersende columbiumlegering (meer dan 55%) die vereisten uit de groep wolfraam, molybdeen, ijzer, chroom en zirkonium bevat. Slechts maximaal 5% tantalium wordt als onzuiverheid toegelaten. Amerikaans octrooischrift 1.588.518 vermeldt nagenoeg de totale omvang superlegeringen op nikkel en kobaltbasis en vuurvaste metalen: 25-99% Ta + Cb, 1-75% Ni + Co, 5-30% Cr + W + Mo. Een typerend voorbeeld van een legering in de beschrijving bevat 75% nikkel, 25% tantalium en 5-30% chroom.

De in tabel A beschreven octrooischriften beschrijven tantalium- en columbiumlegeringen, die in het bijzonder ontworpen zijn om bepaalde vereiste specifieke eigenschappen voor verschillende toepassingen te verbeteren.

Commercieel zijn beperkt vuurvaste metaallegeringen verkrijgbaar. Een is een binaire legering van 40% columbium en 60% tantalium, die ontworpen is om zuiver tantalium in sommige toepassingen te vervangen. Een andere commerciële legering bevat ongeveer 2,5% wolfraam en de rest tantalium. Nog andere soortgelijke binaire legeringen bevatten 10%

wolfraam.

Deze legeringen ontmoeten een beperkte mate van aanvaarding in de techniek. De legeringen kunnen in het algemeen zuiver tantalium vervangen. Bij vele toepassingen voldoen deze legeringen geschikt aan de specificaties voor zuiver tantalium. De legeringen missen voldoende verbeterde eigenschappen om als een nieuw materiaal met een hogere graad van industriële eigenschappen te worden beschouwd.

Het is een voornaamste doel van de onderhavige uitvinding een nieuwe legering met een uitstekende combinatie van technische eigenschappen te verschaffen.

Het is een ander doel van de onderhavige uitvinding een betere legering bij lagere kosten te verschaffen.

Tabel B beschrijft de samenstellingstrajecten van de legering van de onderhavige uitvinding. De legering is in hoofdzaak een quaternaire legering, die als hoofdelementen tantalium en columbium en als ondergeschikte elementen wolfraam en molybdeen bevat. De legering is overheersend op tantaliumbasis (minimum 56%) om de fundamentele tantaliumeigenschappen te behouden plus additionele verbeteringen verschaft door wolfraam en molybdeen. De rest van de legering is columbium plus normale verontreinigingen, die in legeringen van deze klasse worden aangetroffen. De meeste verontreinigingen kunnen toevallige residuen zijn van de legerende elementen of verwerkingstrappen. Sommige verontreinigingen kunnen gunstig, sommige onschadelijk en sommige schadelijk zijn, zoals in de techniek van vuurvaste metalen bekend is.

Als middel om de hiervoor vermelde doelen te bereiken, werden drie legeringssamenstellingen voor onderzoek gekozen.

De legeringen werden in poedervorm bereid en vervolgens tot een staaf geperst als een toevoervoorraad voor behandeling met een elektronenbundel. De staaf werd vervolgens drievoudig met een elektronenbundel gelouterd, warm (minder dan 260°C) met een hamer gesmeed tot een plaat, ontlaten, vervolgens tot een dunnere plaat gewalst en ontlaten, daarna tot een vel van 0,76 mm gewalst gevolgd door een eindontlating gedurende 2 uren bij 1250°C. De analyses in gewichtsprocenten van de legering waren in hoofdzaak als volgt:

35

legering 41	58Ta	37,5Cb	2,5W	2,0Mo
legering B	58Ta	40Cb	0 W	2,0Mo
legering C	60Ta	37,5Cb	2,5W	0 Mo

Tabel C laat de resultaten van de mechanische proeven zien. De proeven werden bij kamertemperatuur uitgevoerd. Elk van de legeringen was voor 100% herkristalliseerd en had een gemiddelde korrelgrootte van ASTM 8,5 tot 9,0.

- 5 Deze gegevens laten zien dat molybdeen en wolfraam onderling niet uitwisselbaar zijn. Beide elementen dienen binnen de in tabel B beschreven trajecten aanwezig te zijn. Om optimale voordelen van de onderhavige uitvinding te waarborgen dienen molybdeen en wolfraam in ongeveer gelijke hoeveelheden aanwezig te zijn, maar kunnen binnen de
- 10 verhouding Mo : W = 0,5 tot 2 aanwezig zijn.

- In een andere reeks proeven werden in tabel D vermelde legeringen volgens dezelfde hiervoor vermelde methoden bereid. Verdere mechanische proefresultaten zijn in tabel E voorgesteld. Deze gegevens laten duidelijk de superioriteit van de legering van de onderhavige uitvinding
- 15 (legering 41) ten opzichte van alle andere experimentele legeringen, behalve legering 10, die commercieel zuiver tantalium plus 10% wolfraam is, zien. Legering 40 is wellicht de best bekende legering, die thans in de techniek gebruikt wordt. Legering 41 overtreft duidelijk legering 40 in strekgrens.

- 20 Tabel F bevat resultaten van chemische proeven: corrosiebestandheid en waterstofabsorptiegegevens. Vermeld in tabel F zijn de corrosieve milieu's en de proeftemperatuur. Alle voorbeelden werden in het milieu gedurende een periode van 36 uren blootgesteld. De bestandheid tegen corrosie wordt uitgedrukt als corrosiesnelheid in μm per jaar.

- 25 De corrosieproeven laten duidelijk zien dat de legering van de onderhavige uitvinding in hoofdzaak dezelfde corrosiesnelheden heeft als zuiver tantalium en legering 40.

- Na de corrosieproeven ondergingen de monsters waterstofabsorptieproeven. Resultaten van de proeven zijn vermeld in delen per miljoen,
- 30 dpm, waterstofabsorptie. Deze gegevens laten duidelijk zien, dat de legering van de onderhavige uitvinding in hoofdzaak soortgelijk is aan zuiver tantalium; echter is legering 41 veel beter ten opzichte van de handelslegering 40. Dit vormt een grote verbetering in de techniek.

Tabel A - Legeringen van de stand der techniek
Samenstelling in gew. %

Elementen	Am. O.S.	Am. O.S.	Am. O.S.	Am. O.S.	Am. O.S.
	3.186.837	3.188.205	3.188.206	3.592.639	3.346.379
	Am. O.S.	Am. O.S.	Am. O.S.	Am. O.S.	Am. O.S.
	20-50	35 max	40 max	rest	5 max
Ta	20-50	35 max	40 max	rest	5 max
Ti	2-15	0,2-2,0	0,2-2,0	-	-
Ni	2-15	-	-	-	-
W	0-7,5	5-16	-	1,5-3,5	1-30
Mo	0-7,5	3-10	-	-	1-20
W + Mo	0-15	5-16	-	-	2-50
Sn	0-4	-	-	-	-
Zr	-	0,3-5,0	0,3-5,0	-	-
V	0-10	-	-	-	-
Fe, Cr	-	-	-	-	-
W, Zr	-	-	-	-	1-30
Cr	-	-	-	-	-
Ni + Co	-	-	-	-	5-30
Ta + Cb	-	-	-	-	1-75
Cb	rest	rest	rest	0,5 max	25-99
					25 min.

Tabel B - Legering van de onderhavige uitvinding
Samenstelling in gew.-%

Elementen	ruim traject	praktisch traject	oogmerk
Ta	56-68	56-66	58
Mo	1,5-5,0	1,5-3,0	2,0
W	2-5,0	2-3	2,5
Cb*	rest	rest	rest

* Columbium plus verontreinigingen

Tabel C
Mechanische beproeving - experimentele legeringen
0,76 mm dik ontlaten blad

	treksterkte (kPa)	strekgrens (kPa)	rek kaliber 5,0 cm (%)
Legering 41	dwars op de	504700	437850
	walsrichting	506100	437450
	evenwijdig aan de	477100	366100
	walsrichting	479200	371600
Legering B	dwars	416450	336500
		409500	338500
	parallel	417150	334400
		417800	329600
Legering C	dwars	427500	359900
		419950	355100
	parallel	430200	345400
		426100	340600

Tabel D
Experimentele legeringen in proefreeksen
in gew. %

metaal of legering nr	Ta	Cb	W	Mo
tantalium	cp*	-	-	-
columbium	-	cp*	-	-
6	rest	-	2,5	-
10	rest	-	10	-
40	rest	40	-	-
34-6	rest	34	6	-
41 legering van de onderhavige uitvinding	rest	37,5	2,5	2,0

* commercieel zuiver metaal in deze techniek gebruikt

8501000

Tabel E
Mechanische proeven
strekgrens, KSI

temperatuur		Ta	Cb	6	legering nr			
°C	°F				10	40	34,6	41
kamertemperatuur		23,5	24,3	33,7	71,3	28,2	55,4	63,3
100	212	14,0	23,1	30,2	62,4	24,7	50,3	56,8
200	392	12,0	22,1	28,7	56,4	23,2	-	51,5
300	572	13,1	21,6	26,3	53,5	23,4	39,3	47,4
400	752	10,4	21,6	24,0	51,1	24,0	-	46,3
500	932	8,9	20,0	21,7	50,8	24,8	35,0	44,3

00001000

Tabel F - Chemische proeven
Bestandheid tegen corrosie en waterstofabsorptie

milieu en temperatuur, na 96-uren proef	tantalium			legering 40			legering 41	
	corrosie	HA**	dpm	corrosie	HA**	dpm	corrosie	HA**
	snelheid /um per jaar*			snelheid /um per jaar*			snelheid /um per jaar*	dpm
30% HCl bij 130°C	nihil	< 5		101,6	20-100		101,6	5
30% HCl bij 150°C	< 25,4	-		381	50-700		431,8	5
20% HCl + 50 dpm FeCl ₃								
bij koken (ongeveer 110°C)	2,54	25		2,54	15		2,54	< 5
60% H ₂ SO ₄								
bij koken (143°C)	5,08	< 5		50,8	5		25,4	< 5
70% H ₂ SO ₄								
bij koken (170°C)	12,70	< 5		203,2	15		127,0	< 5
77% H ₂ SO ₄								
bij koken (200°C)	45,72	< 5		965,2	35		-	-
70% HNO ₃								
bij koken (120°C)	nihil	< 5		nihil	5		nihil	< 5

* corrosiesnelheid in /um per jaar

** waterstofabsorptie (HA), in delen per millioen, dpm

C O N C L U S I E S

1. Vuurvaste metaallegering in hoofdzaak bestaande uit 56 tot 58 gew.% tantalium, 1,5 tot 5,0 gew.% molybdeen, 2,0 tot 5,0 gew.% wolfr⁵ raam en de rest columbium plus normale verontreinigingen.

2. Legering volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat 56 tot 66 gew.% tantalium, 1,5 tot 3,0 gew.% molybdeen en 2,0 tot 3,0 gew.% wolfr¹⁰ raam aanwezig zijn.

3. Legering volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat ongeveer 58 gew.% tantalium, 2,0 gew.% molybdeen, 2,5 gew.% wolfr¹⁰ raam en 37,5 gew.% columbium aanwezig zijn.
