



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 22 C 19/05

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

636 378

⑳① Gesuchsnummer: 15538/77

㉔② Anmeldungsdatum: 16.12.1977

㉔③ Priorität(en): 22.12.1976 US 753252

㉔④ Patent erteilt: 31.05.1983

㉔⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.05.1983

㉔⑦③ Inhaber:
Special Metals Corporation, New Hartford/NY
(US)

㉔⑦② Erfinder:
William Joseph Boesch, Utica/NY (US)

㉔⑦④ Vertreter:
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

⑤④ **Verstärkte Legierung auf Nickelbasis.**

⑤⑦ Eine γ' -verstärkte Nickellegierung, die sich durch gute Hitzekorrosionsfestigkeit, Bruchfestigkeit, Kriechfestigkeit, Phasenstabilität und Ermüdungsfestigkeit auszeichnet, besteht zur Hauptsache aus 12-20 % Chrom, 4-7 % Titan, 1,2-3,5 % Aluminium, 12-20 % Kobalt, 2-4 % Molybdän, 0,5-2,5 % Wolfram, 0,031-0,048 % Bor, 0,005-0,15 % Kohlenstoff, bis 0,75 % Magnesium, bis 0,5 % Silizium, bis 1,5 % Hafnium, bis 0,1 % Zirkon, bis 1 % Eisen, bis 0,2 % Seltene Erden, die die Schmelztemperatur nicht unter den Schmelzpunkt der γ' -Bestandteile in der Legierung absenken, bis 0,1 % Elemente der Gruppe mit Magnesium, Kalzium, Strontium und Barium, bis 6 % Elemente der Gruppe mit Rhenium und Ruthenium, und der Rest ist hauptsächlich Nickel.

PATENTANSPRÜCHE

1. γ' -verstärkte Nickellegierung, gekennzeichnet durch nachstehende Elemente in Mengen, ausgedrückt in Gewichtsprozenten, 12–20% Chrom, 4–7% Titan, 1,2–3,5% Aluminium, 12–20% Kobalt, 2–4% Molybdän, 0,5–2,5% Wolfram, 0,031–0,048% Bor und 0,005–0,15% Kohlenstoff, wobei das Titan und das Aluminium zusammengekommen in einer Menge zwischen 6 und 9% mit einem Mengenverhältnis von Titan zu Aluminium von 1,75:1 bis 3,5:1 vorgesehen sind, wobei die Legierung frei von schädlichen nadelförmigen Sigma- und μ -Phasen ist und das γ' -Material sphärisch ist.

2. Nickellegierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch 0,032 bis 0,045% Bor.

3. Nickellegierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Kohlenstoffanteil bis zu 0,045%.

4. Nickellegierung nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Kohlenstoffanteil zwischen 0,01 und 0,04%.

5. Nickellegierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch 0,015 bis 0,05% Zirkon.

6. Nickellegierung nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch 0,02 bis 0,035% Zirkon.

7. Nickellegierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch 0,032 bis 0,045% Bor und 0,02 bis 0,04% Kohlenstoff, damit die Legierung zusätzlich bei 900 °C eine Schlagfestigkeit von 1 mkg nach einer 35 000-stündigen Erwärmung bei 870 °C und eine Ermüdungsfestigkeit bei 980 °C von 100 kg/cm² bei wenigstens 120 Stunden erhält.

8. Nickellegierung nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch 0,015 bis 0,05% Zirkon.

9. Nickellegierung nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch 0,02 bis 0,035% Zirkon.

10. Nickellegierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch 0,032 bis 0,045% Bor und bis zu 0,045% Kohlenstoff.

11. Nickellegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie bis zu 0,75% Mangan, bis zu 0,5% Silizium, bis zu 1,5% Hafnium, bis zu 0,1% Zirkon, bis zu 1% Eisen und bis zu 0,2% Elemente der Seltenen Erden, die den Einsatzzpunkt der Schmelztemperatur nicht unter die Löslichkeitstemperatur des γ' -Materials in der Legierung absenken, ferner bis 0,1% Elemente aus der Gruppe mit Magnesium, Kalzium, Strontium und Barium und bis zu 6% Elemente aus der Gruppe mit Rhenium und Ruthenium enthält und mit Nickel auf 100% ergänzt ist.

Durch die vorliegende Erfindung soll eine Nickellegierung geschaffen werden, die verbesserte Eigenschaften bezüglich Hitzekorrosionsbeständigkeit, Bruchfestigkeit, Kriechfestigkeit und Ermüdungsfestigkeit aufweist.

Im U.S. Patent Nr. 3 667 938 ist eine Legierung beansprucht, die in Gewichtsprozenten aus 12–20% Chrom, 5–7% Titan, 1,3–3,0% Aluminium, 13–19% Kobalt, 2–3,5% Molybdän, 0,5–2,5% Wolfram, 0,005–0,03% Bor, 0,05–0,15% Kohlenstoff und für den Rest Nickel besteht. Obwohl diese Legierung gute Hitzekorrosionsbeständigkeit, Bruchfestigkeit, Kriechfestigkeit und am wichtigsten gute Ermüdungsfestigkeit aufweist, ist die Heisserschlagfestigkeit nach langer Benützungsdauer bei erhöhten Temperaturen um einen unerwünschten Betrag vermindert.

Im U.S. Patent Nr. 4 083 734 wird eine Legierung beschrieben, die ähnliche Eigenschaften aufweist wie die vorerwähnte und dazu noch eine Verbesserung bezüglich der Heisserschlagfestigkeit. Die Verbesserung wird durch Absenken des Kohlenstoffgehaltes von einem Minimum von 0,05% auf ein Maximum von 0,045% erreicht. Unglücklicherweise ist das Absenken des Kohlenstoffgehaltes von einer Verschlechterung der Ermüdungsfestigkeit und der Wärmeleitfähigkeit begleitet.

Durch die vorliegende Erfindung soll eine Legierung geschaffen werden, die die Grundeigenschaften der Legierung ge-

mäss dem U.S. Patent Nr. 4 083 734 aufweist, dazu aber noch eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit und Ermüdungsfestigkeit hat.

Die vorgeschlagene Legierung besteht demgemäss in Gewichtsprozenten ausgedrückt aus 12–20% Chrom, 4–7% Titan, 1,2–3,5% Aluminium, 12–20% Kobalt, 2–4% Molybdän, 0,5–2,5% Wolfram, 0,031–0,048% Bor, 0,005–0,15% Kohlenstoff, wobei der Titan- und der Aluminiumgehalt zwischen 6 und 9% liegt und das Titan und das Aluminium in einem Verhältnis Titan zu Aluminium von 1,75:1 bis 3,5:1 vorhanden ist und die Legierung im übrigen frei von schädlichen nadelförmigen Sigma- und μ -Phasen ist und γ' als sphäroides γ' gekennzeichnet ist.

Andere Legierungen, die einige Ähnlichkeiten mit der vorliegenden Erfindung aufweisen, sind beschrieben in den U.S. Patentschriften Nr. 2 975 051, Nr. 3 385 698 und Re. 28 671. Unter anderen Unterschieden weisen diese keinen kritischen Borgehalt gemäss der Erfindung auf. Gleichermassen ist dieser Borgehalt auch in den übrigen, dem U.S. Patent Nr. 3 667 938 entsprechenden Schutzrechten anderer Länder nicht aufgeführt. Diese entsprechenden Schutzrechte, die sich leicht vom U.S. Patent unterscheiden, wurden im einzelnen im obengenannten U.S. Patent Nr. 4 083 734 beschrieben.

Weitere Vorteile der Erfindung können am besten aus der nachfolgenden Beschreibung und der Beispiele von Legierungen erkannt werden; es wird dabei auf die beiliegende Zeichnung Bezug genommen, in der der Zusammenhang zwischen Ermüdungsfestigkeit und Bor- und Kohlenstoffgehalt dargestellt ist.

Die Legierung nach der vorliegenden Erfindung ist eine γ' -verstärkte Nickellegierung, die sich durch gute Hitzekorrosionsbeständigkeit, Zerreiissfestigkeit, Kriechbeständigkeit, Phasenstabilität und Ermüdungsfestigkeit auszeichnet. Sie besteht zur Hauptsache aus 12–20% Chrom, 4–7% Titan, 1,2–3,5% Aluminium, 12–20% Kobalt, 2–4% Molybdän, 0,5–2,5% Wolfram, 0,031–0,048% Bor, 0,005–0,15% Kohlenstoff, bis zu 0,75% Mangan, bis zu 0,5% Silizium bis zu 1,5% Hafnium, bis zu 0,1% Zirkon, bis zu 1% (vorzugsweise weniger als 0,5%) Eisen, bis zu 0,2% Seltene Erden, die den Schmelzpunkt nicht unter die Schmelztemperatur der γ' -Anteile in der Legierung absenken, bis zu 0,1% Elemente der Gruppe mit Magnesium, Kalzium, Strontium und Barium, bis 6% Elemente aus der Gruppe mit Rhenium und Ruthenium, und ist ausgeglichen mit hauptsächlich Nickel. Beispielsweise Seltene Erden sind Cer und Lanthan. Die Legierung ist frei von schädlichen, nadelförmigen Sigma- und μ -Phasen. Obwohl die vorherrschende Form eine Knet-Reck-Legierung ist, kann sie aber auch in gegossener Form oder als Pulver verwendet werden.

Zusätzlich zum Gesagten wird bei der vorgeschlagenen Legierung ein Verhältnis zwischen Titan und Aluminium zwischen 1,75:1 und 3,5:1 verlangt, um die Bildung von sphärischem γ' -Material sicherzustellen. γ' , das wie angenommen aus Material mit der Zusammensetzung M_3 (Al,Ti) besteht, gibt der Legierung die Zerreiissfestigkeit. Von den verschiedenen Formen von γ' wird das sphärische γ' bevorzugt. Wie hier verwendet, wird der M-Teil der γ' -Zusammensetzung als zur Hauptsache aus Nickel bestehend, mit einigen Ersatzstellen aus Chrom und Molybdän im angenäherten Verhältnis 95 Nickel, 3 Chrom und 2 Molybdän, angesehen. Beziehungsweise der minimale Aluminium- und Titan-Anteil von 1,2% und 4% wird benötigt, um eine geeignete Festigkeit sicherzustellen. Aus demselben Grund muss der gesamte Aluminium- und Titan-Gehalt wenigstens 6% sein. Der ganze Aluminium- und Titangehalt sollte jedoch 9% nicht übersteigen, weil zu viel die Bearbeitbarkeit vermindern kann.

Bor, ein kritisches Element in der angegebenen Legierung, muss in einer Menge zwischen 0,031 und 0,048% vorhanden sein. Die Ermüdungsbeständigkeit verändert sich rapid mit ei-

nem Borgehalt unter 0,031 %, und über 0,048 % ist die Legierung durch beginnende schädliche Schmelzungen verseucht und daher verändern sich die Ermüdungsbeständigkeit und andere Eigenschaften. Die beginnenden Schmelzungen erzeugen Löcher, die ihrerseits die Ermüdungsbeständigkeit verkleinern.

Darüberhinaus kann ein zu hoher Boranteil in normalen Regionen von komplexem Eutektikum borangereicherte Gebiete in breiten Einschlüssen induzieren, welche Gebiete dann beim Kühlen der Einschlüsse springen. Daher ist die Wirkung von Bor auf die Ermüdungsbeständigkeit, wie in der Figur dargestellt, wichtig. Umfangslinien schliessen Gebiete aus, wo eine gewisse Ermüdungsbeständigkeit erwartet werden kann. Zum Beispiel ist zu erwarten, dass eine Legierung mit 0,03 Gewichts-% Kohlenstoff und 0,04 % Bor eine Ermüdungsbeständigkeit bei 982 °C und 100 kg/cm² von wenigstens 120 Stunden hat. Bevorzugte Mengen von Bor liegen zwischen 0,032 und 0,045 %.

Wie schon im vorerwähnten U.S. Patent 4 083 734 angegeben, wird der Kohlenstoffgehalt vorzugsweise bei einer höchsten Menge von 0,045 % aber vorzugsweise unter 0,04 % gehalten, weil gefunden wurde, dass die Schlagfestigkeit bei höheren Mengen verändert wird. Die kleinste und die kleinste bevorzugte Menge Kohlenstoff sind 0,005 und 0,01 %. Eine geringe, aber endliche Menge Kohlenstoff ist notwendig, um die Wärmeleitung bei Arbeitstemperatur zu verbessern und um die notwendige Kriechfestigkeit bei Temperaturen über 815 °C zu gewährleisten.

Für eine beste Kombination von Ermüdungsbeständigkeit und Schlagfestigkeit sollte die Legierung vorzugsweise einen Kohlenstoffgehalt und einen Borgehalt innerhalb des Gebietes ABCD der Zeichnung haben. Das Gebiet ABCD ist durch einen Kohlenstoffgehalt zwischen 0,02 und 0,04 % und einen Borgehalt zwischen 0,032 und 0,045 % definiert.

Legierungen innerhalb dieses Gebietes dürften bei 900° eine Schlagfestigkeit von etwa 90 cmkg nach 35 000 Stunden bei 871° und eine Ermüdungsbeständigkeit bei 982° und 100 kg/cm² von wenigstens 120 Stunden haben.

Um eine Legierung mit noch besserer Ermüdungsbeständigkeit zu schaffen, können noch kleine Mengen Zirkon und/oder Seltene Erden zugesetzt werden. Seltene Erden können in Mengen von 0,012 bis 0,024 % zugesetzt sein. Zusätze von Zirkon liegen im allgemeinen bei 0,015 bis 0,05 %. Bevorzugte Zirkonmengen liegen zwischen 0,02 und 0,035 %. Zirkon in Mengen über 1 % ist unerwünscht, weil übermässiges Zirkon Ausscheidungen unerwünschter Phasen bewirken kann, die ihrerseits zu Einschlussbrüchen und/oder verminderter Wärmearbeitbarkeit führt.

Die folgenden Beispiele zeigen verschiedene Ausführungsbeispiele der Erfindung:

Beispiel I

Acht Nickellegierungen (Legierungen A bis H) wurden wärmebehandelt:

1170 °C – 4 Std. – Lufttemperatur

1080 °C – 4 Std. – Lufttemperatur

843 °C – 24 Std. – Lufttemperatur

760 °C – 24 Std. – Lufttemperatur

und dann wurde die Ermüdungsfestigkeit bei 982° und mit einer Belastung von 100 kg/cm² geprüft.

Die gezielte chemische Zusammensetzung der Legierung ist wie folgt:

Cr	Ti	Al	Co	Mo	W	C	B	Ni
18	5	2,5	14,7	3	1,25	*	*	Rest

*verändert.

Der Kohlenstoff und Boranteil der Legierungen sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

Legierung	Kohlenstoff Gew.-%	Bor Gew.-%
A	0,007	0,016
B	0,014	0,034
C	0,015	0,031
D	0,020	0,048
E	0,020	0,062
F	0,019	0,084
G	0,035	0,048
H	0,033	0,033

Die Ergebnisse der Ermüdungsbruchversuche sind in Tabelle II zusammengestellt:

Tabelle II

Legierung	Ermüdungsbruchauftritt Stunden
A	77,2
B	105,5
C	119,3
D	124,7
E	92,9
F	88,0
G	122,3
H	107,9

Der entscheidende Einfluss des Borgehaltes im Bereich von 0,031 bis 0,048 % ist augenscheinlich aus den Tabellen I und II. Jede Legierung mit einem Borgehalt innerhalb dieses Bereichs hat eine Ermüdungsfestigkeit von mehr als 100 Stunden, wobei die Legierungen mit höherem oder niedrigerem Borgehalt eine Ermüdungsfestigkeit von weniger als 100 Stunden haben. Zu Vergleichszwecken sei erwähnt, dass die Legierung A mit 0,016 % Bor und 0,007 % Kohlenstoff nur eine Ermüdungsdauer von 77,2 Stunden aufwies, und die Legierung B mit 0,034 % Bor und 0,014 % Kohlenstoff eine solche von 105,5 Stunden erreichte. Darüberhinaus wird noch nachgetragen, dass die Legierung D mit 0,048 % Bor und 0,02 % Kohlenstoff eine Ermüdungsdauer von 124,7 Stunden aufwies, und die Legierung E aber, mit 0,062 % Bor und 0,02 % Kohlenstoff nur eine solche von 92,9 Stunden erreichte. Die Legierungen gemäss der Erfindung haben eine Ermüdungsfestigkeit von über 100 Stunden bei 982 °C und 100 kg/cm² Belastung.

Beispiel II

Zwei zusätzliche Nickellegierungen (Legierungen B' und H') wurden gleicherweise wärmebehandelt wie alle Legierungen A bis H. Die Legierungen wurden mit der gleichen chemischen Zusammensetzung geschmolzen wie die Legierungen B und H mit der Ausnahme, dass den Legierungen B' und H' Zirkon zugegeben wurde. Die Kohlenstoff-, Bor- und Zirkonmengen der Legierungen B, B' und H und H' erscheinen nachfolgend in Tabelle III.

Tabelle III

Legierung	Kohlenstoff Gew.-%	Bor Gew.-%	Zirkon Gew.-%
B	0,014	0,034	–
B'	0,009	0,035	0,03
H	0,033	0,033	–
H'	0,041	0,033	0,03

Die Legierungen B' und H' wurden bezüglich Ermüdungsfestigkeit geprüft wie die Legierungen B und H. Die Ergebnisse dieser Prüfungen stehen in Tabelle IV zusammen mit den Ergebnissen für die Legierungen B und H (aus Tabelle II entnommen).

Tabelle IV

Legierung	Ermüdungsdauer Stunden
B	105,5
B'	115,8
H	107,9
H'	125,0

Aus Tabelle IV geht hervor, dass Zirkon die Zerreißeigenschaften der Legierungen nach der Erfindung verbessert. Ein Zusatz von 0,03% Zirkon erhöhte die Ermüdungsdauer der Legierungen B und H von 105,5 und 107,9 Stunden auf 115,8 und 125,0 Stunden. Wie zuvor erwähnt, hat eine spezielle Ausführungsform der Erfindung zwischen 0,015 und 0,05% Zirkon und vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,035%.

Für Fachleute wird somit augenfällig, dass die neuen Daten gemäss der Erfindung zusammen mit den spezifischen Beispielen zu vielen anderen Modifikationen führen können.

