
Octrooiraad



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7908786**

⑲ NL

- ⑤4 **Kiemmiddel en werkwijze voor het epitaxiaal stollen van materialen.**
- ⑤1 Int.Cl³.: B22D27/20, C30B17/00, C30B11/14.
- ⑦1 Aanvrager: United Technologies Corporation te Hartford, Connecticut, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.J.G. Lips c.s.
Haagsch Octrooibureau
Breitnerlaan 146
2596 HG 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7908786.
- ②2 Ingediend 5 december 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 13 december 1978.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 969129 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 17 juni 1980.

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

Kiemmiddel en werkwijze voor het epitaxiaal stollen van materialen.

De uitvinding heeft betrekking op het gericht stollen van metalen gietstukken, en meer in het bijzonder op het gebruik van kiemmiddelen voor epitaxiaal stollen daarvan.

In de samenhangende Amerikaanse aanvraag Serial No. 5 969.130 wordt het gebruik beschreven van kiemmiddelen voor gerichte stolling van voorwerpen met een geregelde kristallografische oriëntatie, ten minste langs de hoofdas van de stolling. Voor het verkrijgen van een voorwerp met kristallografische oriëntatie afgeleid van een kiem- 10 middel is het noodzakelijk om het kiemmiddel gedeeltelijk te smelten en daarna op progressieve wijze het voorwerp te stollen, uitgaande van het kiemmiddel, zodat als gevolg er een epitaxiale aangroeiing plaatsvindt in het voorwerp. Het is vereist, dat een gedeelte van het kiemmiddel ten 15 alle tijde kouder moet zijn dan het gesmolten metaal, aangezien het anders volledig zou smelten en er geen kristalstructuur zou zijn, van waaruit de aangroeiing kan plaatsvinden. Zoals verder in meer details beschreven in de bovengenoemde samenhangende aanvraag, hebben bepaalde 20 produktieprocessen tot gevolg, dat het kiemmiddel in zijn geheel aanzienlijk kouder is dan zowel de vorm, die het omringt, alsook het gesmolten metaal, dat wordt ingebracht om het voorwerp te vormen. Indien er niet voldoende hitte wordt opgelegd aan het kiemmiddel, opdat een gedeelte van 25 het oppervlak ervan smelt, zal er geen epitaxiale stolling optreden aan zijn oppervlak, en zal er een onvolkomen gietstuk worden voortgebracht. Daarom is de overheersende praktijk geweest om kiemmiddelen te gebruiken met dezelfde samenstelling, als het voorwerp zal hebben, en als gevolg 30 doen zich problemen voor bij het verkrijgen van een adequaat smelten van het kiemmiddel zonder ongewenste andere effecten. Er bestaat derhalve een behoefte aan verbeterde methodes voor het verkrijgen van verbeterde kiemsmelting. Een verder probleem bij het gebruiken van kiemmiddelen is, 35 dat oppervlaktelagen van oxydes of andere contaminatie-verbindingen worden gevormd, die niet gemakkelijk kunnen

7908786

worden verwijderd door contact met gesmolten metaal. Bij gelegenheid is verder gebleken, dat het gedeelte van het kiemmiddel, dat onder zo'n verontreinigde oppervlaktelaag ligt, zal smelten, maar dat de oppervlaktelaag zelf niet
5 opzij zal worden gezet en door zijn blijvende aanwezigheid bij de daarop volgende epitaxiale stolling tussenbeide zal komen. Als gevolg bestaat er een behoefte voor het voorkomen of gemakkelijk verwijderen van verontreinigde oppervlaktelagen op kiemmiddelen op een geschikte en
10 economische manier.

Het is daarom een doel van de uitvinding om de epitaxiale stolling van voorwerpen vanuit kiemmiddelen te verbeteren.

Volgens de uitvinding heeft een kiemmiddel met een
15 vastgestelde kristallografische oriëntatie en structuur, die vormbaar zijn in de metaallegering van het te gieten voorwerp, ten minste een gedeelte, dat een smeltpunt bezit, dat lager is in vergelijking met dat van de metaallegering, waarvan het voorwerp moet worden gegoten. Bij een voorkeurs-
20 uitvoering is het smeltpunt van het oppervlak van het kiemmiddel, van waaruit de epitaxiale groei wordt geïnitieerd, omlaag gebracht door toevoegingen van silicium en borium tot 10 %. Het oppervlak is volledig oplosbaar door de smelt, en epitaxiale aangroeiing vindt plaats vanaf de
25 overblijvende massa, die aldus wordt blootgesteld. Een alternatieve uitvoering omvat de voorziening van een oppervlaktesamenstelling, die zorgt voor een verhoogd oplossingsvermogen in het gesmolten metaal van de te gieten legering van ongewenste oppervlakteverbindingen, die tussenbeide
30 komen bij de epitaxiale groei. De uitvinding is in het bijzonder geschikt voor het vormen van monokristallijne delen in nikkelsuperlegeringen. Smeltpuntverlagingen van 20-30°C door toevoeging van borium aan een nikkellegerings-
kiemmiddel zijn het meest bruikbaar gebleken voor het
35 tot uitvoering brengen van de doeleinden van de uitvinding.

De uitvinding zorgt voor verbeterde epitaxiale stollingsresultaten van kiemmiddelen, die aanzienlijk koeler zijn dan het gesmolten metaal, dat wordt ingevoerd, en die ongewenste oppervlakteverbindingen bezitten gevormd
40 voorafgaand aan de invoering van het gesmolten metaal.

7908786

De regeling van de kristallografische oriëntatie in voorwerpen is verhoogd, de produktiesnelheden zijn verhoogd, en de kosten verlaagd. De noodzaak voor oververhit gesmolten metaal om het kiemmiddel te verhitten is verminderd, waar-
5 door het optreden van metaalschrot bij de produktie van voorwerpen wordt verminderd.

De hierna volgende voorkeursuitvoering is beschreven in termen van stengelkristallen met geregelde oriëntatie en monokristallijne voorwerpen van nikkellegeringen, hoewel
10 de uitvinding evenzeer toepasbaar is op andere materialen, waarin een geregelde kristallografische oriëntatie is gewenst. Het kiemmiddel is in het bijzonder bruikbaar bij de uitvinding volgens de samenhangende Amerikaanse octrooi-aanvraag Serial No. 969.130 "Method and Apparatus for
15 Epitaxial Solidification", die hier bij referentie is geïncorporeerd.

Volgens de meest gebruikelijke praktijk wordt de epitaxiale stolling van monokristallijne voorwerpen uitgevoerd door een metaallegering op regelbare wijze te stollen
20 vanuit een kiem van dezelfde metaallegering. Voorafgaand aan het maken van het voorwerp wordt een kiem vervaardigd, kenmerkend als een steel of staaf onder gebruikmaking van bekende technieken. Deze wordt geanalyseerd door röntgenstraaldiffractie of andere geschikte middelen voor het
25 bepalen van de kristallografische oriëntatie ervan. Wanneer de primaire en secundaire kristaloriëntaties van de kiem zijn bepaald en gemarkeerd, wordt de kiem geslepen naar behoefte tot de gewenste grootte en vorm voor het speciale te gieten voorwerp. Indien bijv. een 10 cm hoog
30 gasturbineblad moet worden gegoten, moet het kiemmiddel kenmerkend een ongeveer 2 cm lang segment zijn van een staaf met een diameter van 2 cm. Na vervaardigd te zijn wordt de kiem geplaatst op een gietplaat of een andere warmteafvoer en blootgesteld gelaten aan het einde van een
35 vorm, waarin het voorwerp zal worden gevormd. Vervolgens wordt een smelt, dat wil zeggen een hoeveelheid gesmolten metaal ingevoerd in de vorm en in de gelegenheid gesteld om in contact te komen met het kiemmiddel. Het is noodzakelijk, dat een gedeelte van het kiemmiddel smelt teneinde
40 te waarborgen, dat de smelt, die vervolgens stolt aan het

7000788

oppervlak van het overblijvende gedeelte van het kiemmiddel, epitaxiaal is. Teneinde een voltooid voorwerp te verkrijgen, wordt het kiemmiddel bij voorkeur gekoeld teneinde van daaruit een gerichte stolling te verkrijgen in plaats van vanuit
5 andere gebieden van de vorm.

Volgens de uitvinding is gebleken, dat, indien ten minste een gedeelte van de kiem een lager smeltpunt heeft dan een kiem van de metaallegering die wordt gegoten, het gemak, waarmee epitaxiale aangroei wordt verkregen, aanmerke-
10 lijk is vergroot. Een voorkeursmanier om een verbeterd kiem- middel te verkrijgen is om een element toe te voegen van een type en een hoeveelheid, compatibel met het metaal van de smelt. Bij nikkelsuperlegeringen bestaat een voorkeurs- methode eruit, dat het kiemmiddel, alvorens dit te plaatsen
15 in de vorm, aan zijn oppervlak, waarmee de smelt in contact zal komen, wordt veranderd door een element op te nemen zoals borium in dit oppervlak.

De toevoeging van borium aan het oppervlak van de kiem kan worden verkregen door niet elektrolytisch bekleden
20 met behulp van amineboraan op de wijze beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.005.988, dat hier is geïncor- poreerd door referentie, of door afzetting vanuit een boriumhalogenidewaterstofreactiemiddelgasmengsel (boroniseren) op de wijze van het Amerikaanse octrooischrift 3.859.144,
25 dat hier eveneens is geïncorporeerd door referentie. Wanneer borium op deze wijze is afgezet en gediffundeerd in het oppervlak, zal de concentratie ervan variëren met de diepte.

De concentratie van het borium kan worden gevarieerd
30 naar wens om het doel van de uitvinding te bereiken. Des te groter de smeltpuntverlaging is, des te gemakkelijker wordt het kiemoppervlak gesmolten. Voor bepaalde legeringen kan het echter ongewenst zijn om aanzienlijke hoeveelheden borium in de metaallegering van het gietstuk te hebben.
35 De hoeveelheid borium, die vrij wordt gemaakt door het smelten van het oppervlak van het kiemmiddel, is natuurlijk afhankelijk van, en wordt geregeld door, de hoeveelheid aanwezig in het kiemmiddel en bijgevolg is het gewenst om de concentratie van het borium tot een minimum terug te
40 brengen, zowel wat betreft de diepte ervan alsook de con-

centratie in dergelijke omstandigheden. In de praktijk zijn bij gegoten nikkelsuperlegeringen, die worden gebruikt in de gasturbine-industrie, kiemmiddelen met borium tot 6 gew. % aanvaardbaar. Hoeveelheden hierbuiten vertonen de
5 neiging om het smeltpunt minder naar beneden te brengen, maar zijn nog steeds bruikbaar. Een illustratief voorbeeld van de praktijk van de uitvinding is in de gerichte stolling van stengelkristalvoorwerpen van de commerciële legering PWA 1422. De legering PWA 1422 heeft een nominale gewichts-
10 samenstelling van 10 % kobalt, 9 % chroom, 2 % titanium, 5 % aluminium, 12,5 % wolfram, 2 % hafnium, 1 % niobium, 0,015 % borium, en 0,11 % koolstof, en voor de rest nikkel.

Een kiemmiddel voor epitaxiale stolling bestaat uit een massagedeelte met een PWA 1422 samenstelling en een
15 gewenste kristallografische structuur, en een uit damp afgezette en gedeeltelijk gediffundeerde boriumoppervlakte-laag van ongeveer 75 tot 125 micron diep. Aan het oppervlaktegebied, waar de boriumconcentratie het grootst is, zal het borium ongeveer 4-5 gew. % van de legering vormen,
20 en de veranderde legering zal een smeltpunt hebben van ongeveer 35-45°C lager dan de oorspronkelijke legering.

Er kunnen andere elementen worden toegevoegd aan een kiem teneinde het smeltpunt omlaag te brengen. Bij nikkellegeringen is bijv. silicium geschikt in hoeveelheden
25 tot 10 %. Methoden voor het afzetten van silicium uit reactieve gasmengsels worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.859.144. Andere elementen, die een overeenkomstig effect hebben in nikkellegeringen en legeringen met een andere basis, zullen de deskundige
30 metallurgen duidelijk zijn.

Een element zoals borium heeft verder het voordelige effect om een vloeireactie voort te brengen op enige oxyde- of andere verontreinigingslagen, die zijn gevormd op het kiemoppervlak. Deze lagen kunnen tussenbeide komen
35 bij de epitaxiale aangroei, zelfs wanneer de kiem die daar onder ligt, gesmolten is. Bijgevolg zorgen borium en silicium niet alleen voor een bevordering van het locale smelten, wanneer de smelt wordt ingevoerd in aanwezigheid van de kiem, maar ook elke film, die aanwezig was op de
40 kiem, zal worden opgelost in het plaatselijke borium of

7908736

siliciumrijke gebied. Wanneer het oppervlak van het
kiemkristal eenmaal smelt, zullen vanzelfsprekend elke
turbulentie- of convectiestromen in de smelt de ver-
strooiing veroorzaken van het kiemgedeelte, dat het
5 smeltpunt-verlagende middel bevat. De diepte van het
smelten van de kiem wordt bepaald door de hoeveelheid
oververhitting in het gesmolten metaal, de samenstellings-
gradiënt van de smeltpuntverlagende middelen in de kiem,
de afmetingen van de kiem, en de warmteoverdracht van
10 de kiem. Het is niet noodzakelijk of gewenst, dat het
grootste gedeelte van de kiem smelt. Slechts een voldoende
hoeveelheid van de kiem dient te smelten teneinde te
waarborgen, dat elke groei in de nabijheid epitaxiaal is
ten opzichte van de microstructuur van de kiem. Wanneer
15 de oververhitting van het gesmolten metaal verloren gaat,
hetzij door een verhoging van de enthalpie van het vorm-
kiemsysteem of door geleiding van warmte uit het systeem,
houdt het smelten van de kiem op, en daarna verloopt de
stolling van het gesmolten metaal volgens de praktijk
20 van gerichte stolling en geregelde warmte-extractie.

In een andere wijze van aanpak kan het oppervlak
van de kiem zijn bekleed met een materiaal, dat een oxyde
vormt, dat gemakkelijk oplost in het gesmolten metaal
van het gietstuk, maar dat niet een verlaagd smeltpunt
25 heeft. Als voorbeeld kan het oppervlak van een PWA 1422
kiem worden bekleed door een elektrolytische bekleding
van zuiver nikkel tot een dikte van 50,8 μ . PWA 1422,
dat een oxydatie- en corrosiebestendige nikkelbasis-
superlegering is, vormt een relatief stabiele oxydelaag.
30 In tegenstelling daarmee zijn de oxydes van nikkel niet
bijzonder stabiel, en lossen deze in feite gemakkelijk
op in gesmolten PWA 1422 legering. Als gevolg worden,
wanneer een nikkelrijke laag wordt verschaft aan het oppervlak
van de kiem, het nikkel en het nikkeloxyde opgelost
35 in de smelt, en wordt er een schoon oppervlak van de kiem
geleverd voor de daarop volgende epitaxiale stolling.
Vanzelfsprekend veroorzaakt de aanwezigheid van de nikkel-
laag geen smeltpuntverlaging.

Er valt op te merken, dat het eerste gedeelte van
40 de kiem, dat de veranderde samenstelling heeft teneinde een

7908786

lager smeltpunt te geven, niet de geregelde kristallografische oriëntatie behoeft te hebben van het tweede of hoofdgedeelte van de kiem, vooropgesteld, dat het eerste gedeelte een zodanige grootte heeft, dat het volledig kan
5 oplossen in de smelt. Hierdoor is het bijvoorbeeld mogelijk om op een-kristalkiemen polykristallijne gedeelten te krijgen met een verlaagd smeltpunt.

Bij een verdere uitvoering van de uitvinding heeft de gehele kiem een samenstelling met of het verlaagde smeltpunt
10 of de oppervlaktefilmoploseigenschappen. Het is vanzelfsprekend vereist, dat de kiem een kristallografische structuur en aard heeft, van waaruit epitaxiale stolling van de smelt kan plaatsvinden, en dit sluit het gebruik van kiemen van in grote mate ongelijke aard uit. Indien de kiem een
15 gehele massa heeft met een nagenoeg verschillend smeltpunt, zal het smelten van het gedeelte van de kiem, waarmee de smelt in contact komt, afhangen van de initiële thermische condities, de samenstelling van de kiemlegering, en de hoeveelheid en temperatuur van het gesmolten metaal, dat
20 wordt ingevoerd in het kiemgebied. Zoals is uiteengezet in de eerdergenoemde samenhangende Amerikaanse octrooi-aanvraag 969.130 is het bij het vervaardigen van een-kristalgietstukken doeltreffend om een startsectie van de vorm te hebben, die de kiem bevat en het gesmolten metaal
25 opneemt, dat de kiem smelt, gescheiden van de voorwerpssectie door een aanzienlijk kleinere selectorsectie. Door een dergelijke configuratie zal gesmolten metaal, dat de startsectie binnenkomt en gedeeltelijk de kiem oplost, worden bewaard in een reservoir van deze sectie, en
30 bijgevolg zal enig smeltpuntverlagend middel of een ander element, dat vrijkomt in de smelt, niet worden opgenomen in het metaal, dat stolt in de voorwerpssectie.

Hoewel de uitvinding in het bovenstaande is getoond en beschreven aan de hand van een voorkeursuitvoering daar-
35 van, zal het duidelijk zijn, dat er tal van variaties, modificaties, omissies enz. in vorm en detail mogelijk zijn, zonder daardoor te treden buiten het kader van de uitvinding.

- conclusies -

7908706

- C o n c l u s i e s -

1. Kiemmiddel voor epitaxiaal stollen van een metaal-
legering vanuit een smelt tot een gegoten voorwerp,
g e k e n m e r k t d o o r:

5 een eerste sectie, in staat om warmte te geleiden
naar een warmteafvoer zoals een gietplaat, en met de
kristallografische oriëntatie, die gewenst is in het
gegoten voorwerp, een kristallografische structuur, die
kan worden gevormd in de gestolde metaallegering, en
een smeltpunt, nagenoeg overeenkomend met het smeltpunt
10 van de metaallegering, en

een tweede sectie, in staat om de smelt te contacte-
ren, waarbij deze tweede sectie in vergelijking met de
eerste sectie een veranderde samenstelling heeft, waarbij
deze verandering aan deze tweede sectie een smeltpunt
15 geeft, lager dan dat van de eerste sectie, zodat het
smelten bij voorkeur gemakkelijker optreedt aan de tweede
sectie dan aan de eerste sectie.

2. Kiemmiddel volgens conclusie 1, m e t h e t k e n-
m e r k, dat de tweede sectie elementen bevat, die het
20 oplossen bevorderen in de smelt van ongewenste oppervlakte-
oxyden en verbindingen, die tussenbeide komen bij de
epitaxiale groei vanuit de kiem.

3. Kiemmiddel volgens conclusie 1, m e t h e t k e n-
m e r k, dat de eerste sectie een nikkelsuperlegering is
25 en de tweede sectie bestaat uit deze nikkelsuperlegering met
tot 10 gew. % van een element, gekozen uit de groep van
borium, silicium en mengsels daarvan.

4. Kiemmiddel volgens conclusie 3, m e t h e t k e n-
m e r k, dat de tweede sectie tot 6 gew. % bevat van een
30 element gekozen uit borium, silicium en mengsels daarvan.

5. Kiemmiddel volgens conclusie 1, m e t h e t k e n-
m e r k, dat de tweede sectie een smeltpunt heeft van ten
minste 20°C lager dan de eerste sectie.

7908786

6. Kiemmiddel voor de epitaxiale stolling van een metaal-
legering tot een groter voorwerp, m e t h e t k e n-
m e r k, dat de kiem een gewenste kristallografische oriën-
tatie en kristallografische structuur heeft, die kan
5 worden gevormd in de gestolde metaallegering, en dat de
kiem ten minste één oppervlakgedeelte heeft met een smelt-
punt lager dan dat van de metaallegering, teneinde te zorgen
voor gedeeltelijk smelten van de kiem, wanneer deze in contact
komt met de smelt, en om epitaxiale stolling mogelijk te
10 maken vanuit het ongesmolten gedeelte van de kiem.

7. Kiemmiddel volgens conclusie 6, m e t h e t k e n-
m e r k, dat de kiem een oppervlakgedeelte heeft met
een smeltpunt van ten minste 20°C lager dan de metaallegering.

8. Kiem voor epitaxiale stolling van een metaallegering
15 vanuit een smelt tot een monokristallijn voorwerp, m e t
h e t k e n m e r k, dat de kiem een massagedeelte bevat
met een monokristallijne structuur en een samenstelling
overeenkomstig aan die van de metaallegering, en een
oppervlakgedeelte heeft, dat elementen bevat, die het
20 smeltpunt van dit gedeelte verlagen, en die oplosbaar
zijn in de metaallegering, waarbij dit oppervlakgedeelte
een zodanige dikte heeft, dat, wanneer het massagedeelte
aanmerkelijk koeler is dan de smelt van de metaallegering,
dit oppervlakgedeelte gemakkelijk smeltbaar is, wanneer
25 het in contact komt met een gedeelte van de smelt, die
aangrenzend wordt geplaatst aan dit oppervlakgedeelte
van de kiem voorafgaand aan de epitaxiale stolling.

9. Kiemmiddel voor epitaxiale stolling van een metaal-
superlegering vanuit een smelt tot een gegoten voorwerp,
30 g e k e n m e r k t d o o r:

een oppervlakte van minder dan ongeveer 250 micron
diepte, dat tot 10 % bevat van een metaal, gekozen uit de
groep van borium, silicium en mengsels daarvan, en met
een smeltpunt, ten minste 20°C lager dan het smeltpunt van
35 de metaalsuperlegering, en

een onderliggend massagedeelte met de samenstelling,
7903736

kristalstructuur en kristaloriëntatie, die is gewenst in het gegoten voorwerp, dat moet worden gestold.

10. Werkwijze voor het gericht stollen van een smelt tot een voorwerp met een geregelde kristallografische oriëntatie onder gebruikmaking van een kiemmiddel volgens één der conclusies 1-9, met de samenstelling van het metaal, dat wordt gestold en epitaxiaal gegroeid, g e k e n m e r k t d o o r

a) het veranderen van de samenstelling van ten minste een gedeelte van de kiem teneinde het smeltpunt daar te verlagen, waar de kiem in contact komt met de smelt,

b) het verschaffen van een vorm voor het houden van de kiem en het opnemen van de smelt,

c) het ingieten van gesmolten metaal in de vorm teneinde in contact te komen met de kiem en daardoor het oppervlaktegedeelte van de kiem, waar de samenstelling ervan is veranderd, te smelten, en

d) het gericht stollen van de smelt voor het bevorderen van de epitaxiale groei vanuit de kiem.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, voor het vormen van monokristallijne voorwerpen door gerichte stolling van een metaallegering onder gebruikmaking van epitaxiale aangroeiing vanuit een kiem, g e k e n m e r k t d o o r:

het vormen van een kiem met een eerste gedeelte, dat een smeltpunt heeft, dat 20° lager is dan het smeltpunt van de metaallegering, en een tweede gedeelte, dat nagenoeg hetzelfde smeltpunt heeft als de metaallegering,

het in contact brengen van het tweede gedeelte van de kiem met een koude gietplaat,

het aanbrengen van een hete voorwerpsvorm op de gietplaat die de kiem bevat zonder dat deze daardoor aanzienlijk wordt verhit,

het vullen van de vorm met een smelt van de metaallegering, zodat een gedeelte van de smelt in contact komt met de kiem en het eerste gedeelte oplost, en

het epitaxiaal stollen van de smelt vanuit het tweede gedeelte van de kiem voor het vormen van een voorwerp.

7908786
