

(19)



Octrooiraad
Nederland

(11) **193148**

(12) **C OCTROOI**

(21) Aanvraag om octrooi: **8301453**

(51) Int.Cl.⁶
C22C19/05

(22) Ingediend: **25.04.83**

(30) Voorrang:
24.05.82 US 0000381477

(43) Ter inzage gelegd:
16.12.83 I.E. 83/24

(44) Openbaargemaakt:
03.08.98 I.E. 98/08

(47) Dagtekening:
04.12.98

(45) Uitgegeven:
01.02.99 I.E. 99/02

(73) Octrooihouder(s):
**Haynes International, Inc. te Kokomo, Indiana,
Verenigde Staten van Amerika (US).**

(74) Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

(54) **Bij hogere temperaturen tegen oxidatie bestendige legering alsmede daaruit vervaardigd gesmeed product.**

Bij hogere temperaturen tegen oxidatie bestendige legering alsmede daaruit vervaardigd gesmeed product

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een bij hoge temperaturen tegen oxidatie bestendige legering
5 omvattende chroom, aluminium, ijzer, een kleine maar werkzame hoeveelheid yttrium, kobalt, mangaan, molybdeen, silicium, koolstof, boor, wolfram, tantaal, titaan, hafnium, renium en elementen uit de groep omvattende de elementen 57 tot en met 71 van het periodiek systeem der elementen alsmede nikkel.

Een dergelijke legering is bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 4.312.682. In dit octrooischrift wordt
10 een NiCrAlY-legering beschreven, die 8–25% chroom, 2,5–8% aluminium, niet meer dan 0,04% yttrium en voor de rest nikkel omvat en zodanig warmtebehandeld is dat een in hoofdzaak uit aluminiumoxide bestaand oppervlak ontstaat. Deze legering wordt in het bijzonder gebruikt voor onderdelen in ovens, welke ovens toegepast worden bij het verhitten van keramische voorwerpen.

Ondanks het belang dat getoond is voor nikkel-chroom-aluminium-yttriumlegeringen, zoals aangegeven
15 door het hier genoemde octrooischrift, hebben deze legeringen een beperkt commercieel succes. Dit is voor een deel toe te schrijven aan de problemen die samenhangen met de bewerkbaarheid daarvan. In werkelijkheid is een aanzienlijk deel van gebruik daarvan in gietvormen en bekledende bedekkingen gelegen.

Het is het doel van de onderhavige uitvinding in een nikkel-chroom-aluminium-yttriumlegering te voorzien,
20 welke beter bewerkbaar is en een goede weerstand tegen oxidatie bij een hoge temperatuur (hoger dan 1093°C) heeft.

Dit doel wordt bij een in de aanhef beschreven legering verwezenlijkt, wanneer deze hierdoor is
gekenmerkt, dat deze bestaat uit 14–18 gew.% chroom, 4–6 gew.% aluminium, 1,5–8 gew.% ijzer, niet meer dan 0,04 gew.% yttrium, minder dan 2 gew.% kobalt, tot 1 gew.% mangaan, tot 1 gew.% molybdeen, tot 1 gew.% silicium, tot 0,25 gew.% koolstof, tot 0,03 gew.% boor, tot 1 gew.% wolfram, tot 1 gew.%
25 tantaal, tot 0,5 gew.% titaan, tot 0,5 gew.% hafnium, tot 0,5 gew.% renium, tot 0,04 gew.% van de elementen uit de groep omvattende de elementen 57 tot en met 71 van het periodiek systeem der elementen, en als rest, afgezien van onvermijdbare verontreinigingen, nikkel waarbij het nikkelgehalte plus het kobaltgehalte ten minste 66 gew.% is.

Door het nauwkeurig regelen van het aluminiumgehalte van de legering en door het toevoegen van ijzer
30 in een hoeveelheid die afhangt van het aluminiumgehalte wordt een legering verkregen die bij hogere temperatuur aanzienlijke weerstand tegen oxidatie heeft en goed bewerkbaar is. Ijzer is kritisch voor de legering en niet slechts een extra toevoegsel waaraan geen goede eigenschap te danken is zoals het geval is bij de legeringen uit het Amerikaanse octrooischrift 4.312.682.

Opgemerkt wordt dat uit het Amerikaanse octrooischrift 3.754.902 een superlegering op basis van nikkel
35 bekend is, waarbij het oppervlak een beschermende aluminiumoxidelaag omvat. Aanwezigheid van ijzer wordt in deze publicatie niet gesuggereerd. In het Amerikaanse octrooischrift 3.832.167 wordt voorts een hardbare nikkellegering beschreven met een verhoudingsgewijs laag chroom- en nikkelgehalte, waardoor de oxidatiebestendigheid beperkt is.

Volgens een voorkeursuitvoering van de uitvinding bevat de legering 15–17 gew.% chroom, 4,1–5,1
40 gew.% aluminium en 2–6 gew.% ijzer, waarbij de som van het nikkel- en kobaltgehalte ten minste 71 gew.% is.

Het yttriumgehalte is normaliter ten minste 0,005 gew.%. Kobalt moet in een kleinere hoeveelheid dan
2 gew.% aanwezig zijn aangezien dit het primaire gamma neigt te stabiliseren. Het gehalte aan molybdeen plus het gehalte aan wolfram, waar de voorkeur aan gegeven wordt, is wegens overeenkomstige redenen
45 minder dan 1 gew.%. De maximale koolstof- en boorgehalten zijn bij voorkeur respectievelijk maximaal 0,1 en 0,015 gew.%.

Ijzer is aanwezig in een hoeveelheid tussen 1,5 en 8, en bij voorkeur in een hoeveelheid tussen 2 en
6 gew.%. De geregelde toevoeging van ijzer blijkt de bewerkbaarheid van de legering te verbeteren zonder de weerstand tegen oxidatie wezenlijk te verminderen. Ijzer blijkt de werkzaamheid van het primaire
50 gamma-precipitaat als hardingsmiddel te verminderen. Ten minste 1,5 gew.% en bij voorkeur ten minste 2 gew.% ijzer wordt voor de bewerkbaarheid toegevoegd. Niet meer dan 8 gew.% wordt toegevoegd ten einde de weerstand van de legering tegen oxidatie en de sterkte bij hoge temperaturen te behouden. Een bescheiden maar toch wezenlijke toename van de vloeisterkte is te danken aan de aanwezigheid van ijzer in het voorkeursbereik tussen 2 en 6 gew.% (zie de figuur en voorbeeld II).

Aluminium is in een hoeveelheid tussen 4 en 6% aanwezig, en bij voorkeur in een hoeveelheid tussen
55 4,1 en 5,1. Tenminste 4 gew.%, en bij voorkeur ten minste 4,1 gew.%, wordt toegevoegd voor de weerstand tegen oxidatie. Het maximum en voorkeursniveau die respectievelijk 6 en 5,1 gew.% zijn, worden aangege-

ven omdat toenemende aluminiumgehalten samengaan met toenemende hoeveelheid primair gamma. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm bevat de legering ten minste 5 gew.% aluminium en ten minste 3 gew.% ijzer. IJzer blijkt, zoals hierboven vermeld, de werkzaamheid van het primaire gamma als hardingsmiddel te verminderen.

- 5 De aanwezigheid van ijzer, en op zijn beurt de verbeterde bewerkbaarheid van de legering, maakt de legering in het bijzonder geschikt voor het gebruik bij de vervaardiging van gesmede producten. De uitstekende weerstand tegen oxidatie maakt het bijzonder geschikt voor gebruik voor bouwelementen in keramische ovens en ovens voor warmtebehandeling.

- 10 Volgens een andere voorkeursuitvoeringsvorm is het ijzergehalte afhankelijk van de betrekking $Fe \geq 3 + 4$ gew.% aluminium – 5). Daarbij moet het aluminiumgehalte ten minste 5 gew.% zijn. Met de onderhavige uitvinding neigt de vorming van primair gamma beperkt te worden door het beperken van de hoeveelheid aluminium, en bovendien neigt de werkzaamheid daarvan door het toevoegen van ijzer te verminderen. Dit is tegengesteld aan de typische doeleinden voor superlegeringen die aluminium bevatten en tegengesteld aan de typische doeleinden voor superlegeringen die primair gamma vormen.

- 15 De uitvinding heeft eveneens betrekking op een gesmeed product voor het gebruik als constructie-elementen in ovens voor warmtebehandeling, waarbij deze vervaardigd is uit een legering volgens de uitvinding.

De onderstaande voorbeelden illustreren de onderhavige uitvinding.

20

Voorbeeld I

2273 kilogram gietelingen werden bereid uit verscheidene series (serie A–H). Het materiaal werd in vacuüm gesmolten, tot elektroden gegoten en volgens de elektroslagmethode opnieuw gesmolten tot gietelingen. De chemische samenstellingen van de series is, afgezien van sporenelementen, hieronder in tabel A

- 25 weergegeven.

TABEL A
Samenstelling (gew.%)

30 SERIE	Cr	Al	Y	Fe	Ni
A.	15,74	5,34	0,019	<0,5	77,06
B.	16,07	5,36	0,027	<0,5	rest
C.	15,72	5,48	<0,02	<0,5	77,86
35 D.	16,25	5,14	<0,01	0,51	78,14
E.	15,98	5,04	<0,01	0,49	76,70
F.	16,13	5,48	0,012	0,11	77,85
G.	16,25	4,40	0,035	0,14	78,49
40 H.	16,07	4,36	0,022	<0,5	77,83

De gietelingen werden gesmeed bij temperaturen tussen 1120 en 1200°C na verwarmingscycli met een duur tot 20 uren. Gastoortsen werden bij de smeedmatrijzen gebruikt om de gietelingen uit de series F, G en H tijdens het smeden warm te houden.

- 45 De opbrengst bij het smeden met onderbrekingen was gering. Het verkregen materiaal vereiste uitgebreide behandeling, welke in dit geval slijpen omvatte.

Draad uit het verkregen materiaal kon slechts 20% getrokken worden voordat herhaald breken optrad. Indien draad dat koud nominaal 20% getrokken was in opgewikkelde vorm getemperd werd, braken negen van de tien lussen.

50

Voorbeeld II

23 kilogram gietelingen werden bereid uit verschillende series (series I–P). De streefsamenstellingen voor aluminium waren 4 en 5 gew.%. De streefsamenstellingen voor ijzer wisselden vanaf een restniveau tot een bereik tussen 2,5 en 20 gew.%. Het materiaal dat onder vacuüm gesmolten was, werd gegoten tot

- 55 elektroden en middels de elektroslagmethode opnieuw gesmolten tot gietelingen. De chemische samenstelling van de series is, afgezien van sporenelementen, hieronder in tabel B weergegeven.

TABEL B
Samenstelling (gew.%)

SERIE	Cr	Al	Y	Re	Ni
5					
I.	15,11	4,64	0,01	<0,25	rest
J.	16,20	4,31	0,007	6,0	71,66
K.	16,54	3,93	0,013	0,61	78,0
L.	16,72	5,07	0,011	5,1	72,3
10 M.	15,79	4,66	0,012	4,79	73,12
N.	16,09	4,78	0,009	9,81	68,49
O.	16,18	4,84	0,015	19,58	58,60
P.	16,64	4,89	0,017	2,26	75,00

15

De gietelingen werden bij 1120°C gesmeed tot een plaat, warm gewalst tot een tussenliggende dikte van 1,9 millimeter bij 1120°C, koud gewalst tot een uiteindelijke dikte van 1,1 millimeter en gedurende 5 minuten bij 1120° getemperd en met een blazer gekoeld.

20 De platen afkomstig van alle series, behalve die afkomstig uit de serie J, werden op trekbelasting beproefd in de getemperde toestand bij verschillende temperaturen liggende tussen 816 en 1038°C. De resultaten van de beproevingsen zijn hieronder in tabel C weergegeven. Standaard E-21 procedures volgens de ASTM-norm voor beproevingsen bij hogere temperatuur werden gevolgd.

TABEL C

25

Serie	Beproevingstemp (°C)	Vloeisterkte (MPa)	Uiteindelijke treksterkte bij breuk (MPa)	Rek (%)
30 I (4,6 Al, 0 Fe)	871	332	403	2,1
	927	196	248	4,4
K (3,9 Al, 0,6 Fe)	843	399	519	10
	871	283	348	10
	927	86	152	46
35	982	54	112	54
	1038	37	79	60
L (5,1 Al, 5,1 Fe)	843	492	492	2
	871	412	512	4
	927	272	449	9
40	982	77	143	29
	1038	43	88	50
M (4,7 Al, 4,8 Fe)	843	457	594	5
	871	391	524	6
	927	223	316	12
45	982	65	121	47
	1038	41	85	52
N (4,8 Al, 9,8 Fe)	843	432	554	4
	871	293	406	8
	927	145	203	21
50	982	59	114	51
	1038	39	78	52
O (4,8 Al, 19,6 Fe)	843	440	558	5
	871	235	343	16
	927	90	142	52
55	982	52	101	57
	1038	36	78	54

TABEL C (vervolg)

Serie	Beproevingstemp temperatuur (°C)	Vloeisterkte (MPa)	Uiteindelijke treksterkte bij breuk (MPa)	Rek (%)
5				
P (4,9 Al, 2,3 Fe)	843	451	564	2
	871	370	506	3
	927	201	288	8
	982	117	176	18
	1038	40	79	53
10				

De mechanische eigenschappen bij trek bij 927°C van de series I en L-P werden uitgezet (zie de figuur).

- 15 Opmerkelijk is hoe de rek toeneemt met een toenemende hoeveelheid ijzer. Eveneens wordt opgemerkt dat de wenselijke combinatie van sterkte en rek bereikt wordt met het ijzergehalte van de onderhavige uitvinding waar de voorkeur aangegeven wordt (2–6 gew.%).

Voorbeeld III

- 20 2273 kilogram gietelingen werden bereid uit de serie Q. Het materiaal was in vacuüm gesmolten, tot elektroden gegoten en volgens de elektroslakmethode opnieuw gesmolten tot gietelingen. De chemische samenstelling van serie Q is, afgezien van sporenelementen, hieronder in tabel D weergegeven.

TABEL D
Samenstelling (gew.%)

SERIE	Cr	Al	Y	Fe	Ni
Q	16,16	4,29	0,007	2,62	76,25
30					

De gietelingen werden op overeenkomstige wijze als de gietelingen van voorbeeld I gesmeed. Gastoortsen werden niet gebruikt bij de matrijzen om de warmte tijdens het smeden te handhaven.

- 35 Beide gietelingen waren goed te smeden. De opbrengst na het smeden was aanzienlijk beter dan voor de gietelingen uit voorbeeld I en was gemiddeld groter dan 80%. De gietelingen bevatten 2,62 gew.% ijzer, terwijl het hoogste ijzergehalte van één van de gietelingen uit tabel A 0,51 gew.% was. De legering volgens de onderhavige uitvinding bevat tussen 1,5 en 8 gew.% ijzer. Opbrengsten na het smeden van minder dan 30% waren typisch voor series met een laag ijzergehalte.

- 40 Het materiaal uit de serie Q werd met uitstekend resultaat zowel warm als koud verwerkt. Warm gewalste platen werden getemperd en afgeschrikt zonder dat enig scheuren optrad. Draad met een diameter van 6,4 millimeter en een dwarsdoorsnede-oppervlak van 31,7 mm² werd koud getrokken tot een dwarsdoorsnede-oppervlak van 13 mm² (58%) zonder tussenliggend temperen, en werd vervolgens getemperd zonder dat enig scheuren optrad.

45 Voorbeeld IV

Statische oxidatieproeven werden uitgevoerd bij 1149°C gedurende 500 uren om de weerstand tegen oxidatie van twee legeringen volgens de onderhavige uitvinding te vergelijken, waarbij één minder dan 1,5 gew.% ijzer bevatte. De legeringen volgens de onderhavige uitvindingen waren L (5,07 Al, 5,1 Fe) en P (4,89 Al, 2,26 Fe). De legering die buiten de onderhavige uitvinding ligt, was K (3,93 Al, 0,61 Fe).

- 50 De beproeving is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.272.289.
De resultaten van de beproevingen zijn hieronder in tabel E opgenomen.

TABEL E
Statische oxidatiegegevens 500 uren/1149°C

5	legering	metaalverlies (micrometer/ opp.)	continue penetratie (micrometer/ opp.)	oxide penetratie (micrometer/ opp.)	totaal aangetast metaal (micrometer/ opp.)
10	L	2,03	8,89	10,03	67,56
	P	1,27	9,91	11,18	64,26
	K	0,51	4,57	5,08	70,10

- 15 De resultaten geven aan dat ijzer (binnen de onderhavige uitvinding) geen waarneembare negatieve invloed op de weerstand tegen oxidatie heeft. Alhoewel de gevolgtrekking daardoor niet beïnvloed wordt, bestaat er twijfel met betrekking tot de werkelijke grootte van de getallen die in de tabel weergegeven zijn.

Voorbeeld V

- 20 Extra statische oxidatiebeproevingen werden uitgevoerd bij 1149°C om de weerstand tegen oxidatie van nog twee legeringen volgens de onderhavige uitvinding te vergelijken, met een legering die minder dan 1,5 gew.% ijzer bevatte. De legeringen volgens de onderhavige uitvinding waren J (4,31 Al, 6,0 Fe), en I (4,29 Al, 2,62 Fe). De legering die buiten het bereik van de onderhavige uitvinding lag was E 95,04 Al, 0,49 Fe). De legeringen J en Q werden gedurende 500 uren beproefd. De legering E werd gedurende 100 uren beproefd. De resultaten van de beproeving blijken hieronder uit tabel F.

TABEL F
Statische oxidatiegegevens

30	legering	metaalverlies (micrometer/ opp.)	continue penetratie (micrometer/ opp.)	oxide penetratie (micrometer/ opp.)	totaal aangetast metaal (micrometer/ opp.)
35	J	0,25	2,54	3,05	3,05
	Q	3,05	4,32	7,37	10,41
	E	1,27	2,54	3,81	3,81

- 40 De resultaten geven aan dat ijzer (binnen de onderhavige uitvinding) geen negatief effect heeft op de weerstand tegen oxidatie. Dit is vooral duidelijk indien in aanmerking wordt genomen dat series J en Q gedurende 500 uren beproefd werden terwijl de serie E 100 uren beproefd werd.

45 **Conclusies**

1. Bij hoge temperaturen tegen oxidatie bestendige legering omvattende chroom, aluminium, ijzer, een kleine maar werkzame hoeveelheid yttrium, kobalt, mangaan, molybdeen, silicium, koolstof, boor, wolfram, tantaal, titaan, hafnium, renium en elementen uit de groep omvattende de elementen 57 tot en met 71 van het periodiek systeem der elementen alsmede nikkel, met het kenmerk, dat deze bestaat uit 14–18 gew.% chroom, 4–6 gew.% aluminium, 1,5–8 gew.% ijzer, niet meer dan 0,04 gew.% yttrium, minder dan 2 gew.% kobalt, tot 1 gew.% mangaan, tot 1 gew.% molybdeen, tot 1 gew.% silicium, tot 0,25 gew.% koolstof, tot 0,03 gew.% boor, tot 1 gew.% wolfram, tot 1 gew.% tantaal, tot 0,5 gew.% titaan, tot 0,5 gew.% hafnium, tot 0,5 gew.% renium, tot 0,04 gew.% van de elementen uit de groep omvattende de elementen 57 tot en met 71 van het periodiek systeem der elementen, en als rest, afgezien van onvermijdbare verontreinigingen, nikkel, waarbij het nikkelgehalte plus het kobaltgehalte ten minste 66 gew.% is.

2. Legering volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze 15–17 gew.% chroom, 4,1–5,1 gew.% aluminium en 2–6 gew.% ijzer bevat, waarbij de som van het nikkel- en kobaltgehalte ten minste 71 gew.% is.
3. Legering volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat deze ten minste 5 gew.% aluminium en ten minste 3 gew.% ijzer bevat.
4. Legering volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het ijzergehalte afhankelijk is van de betrekking $Fe \geq 3 + 4$ (gew.% aluminium – 5).
5. Gesmeed product voor het gebruik als constructie-elementen in ovens voor warmtebehandeling, met het kenmerk, dat deze vervaardigd is uit een legering volgens een der voorgaande conclusies.

Hierbij 1 blad tekening

