



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112218964 A

(43) 申请公布日 2021.01.12

(21) 申请号 201980037134.1

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(22) 申请日 2019.06.04

代理人 刘学媛

(30) 优先权数据

102018113340.5 2018.06.05 DE

(51) Int.Cl.

G22C 27/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G22C 27/04 (2006.01)

2020.12.02

G22C 32/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

G22C 30/00 (2006.01)

PCT/EP2019/064475 2019.06.04

G22C 1/04 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2019/234016 DE 2019.12.12

(71) 申请人 奥托·冯·格里克马格德堡大学

地址 德国马格德堡

(72) 发明人 M·克鲁艾格尔

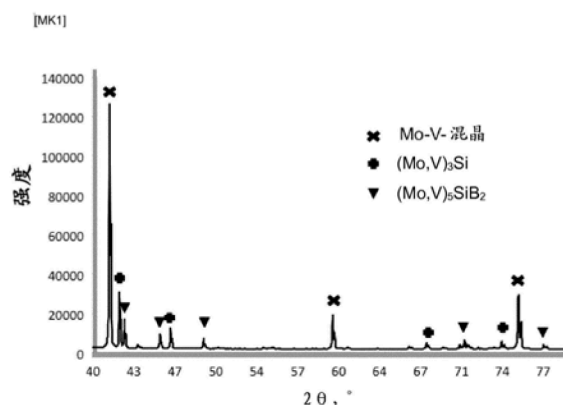
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

密度优化的钼合金

(57) 摘要

本发明涉及一种基于钼-硅-硼的密度优化的且耐高温的合金,其中向基础合金中掺入钒以降低密度。



1. 一种钼合金,具有5至25原子%的硅、0.5至25原子%的硼和3至50原子%的钒以及余量的钼,

其中所述钼合金具有钼-钒混晶基质以及分布在其中的至少一种硅化物相,并且所述钼合金的密度小于 $8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

2. 根据权利要求1所述的钼合金,

其中至少一种硅化物相选自 $(\text{Mo},\text{V})_3\text{Si}$ 、 $(\text{Mo},\text{V})_5\text{SiB}_2$ 和 $(\text{Mo},\text{V})_5\text{Si}_3$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的钼合金,具有5至25原子%的硅、0.5至25原子%的硼和10至50原子%的钒以及余量的钼,其中所述钼合金具有钼-钒混晶基质以及分布在其中的至少一种硅化物相,其中所述至少一种硅化物相选自 $(\text{Mo},\text{V})_3\text{Si}$ 、 $(\text{Mo},\text{V})_5\text{SiB}_2$ 和 $(\text{Mo},\text{V})_5\text{Si}_3$,并且所述钼合金的密度小于 $8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

4. 根据权利要求1至3之一所述的钼合金,

另外以0.5至30原子%的量包含钛(Ti)。

5. 根据权利要求4所述的钼合金,

其中Ti含量为0.5至10原子%。

6. 根据以上权利要求之一所述的钼合金,

另外分别以0.01原子%至15原子%的含量包含选自下组的一种或多种合金元素:Al、Fe、Zr、Mg、Li、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ga、Y、Nb、Cd、Ca和La,和/或分别以0.01原子%至5原子%的含量包含选自下组的一种或多种合金元素:Hf、Pb、Bi、Ru、Rh、Pd、Ag、Au、Ta、W、Re、Os、Ir和Pt。

7. 根据以上权利要求之一所述的钼合金,

其中钒含量为10至40原子%。

8. 根据以上权利要求之一所述的钼合金,

其中硅化物相的比例为至少30%。

9. 根据以上权利要求之一所述的钼合金,

其中所述合金具有Mo-V混晶基质以及分布在其中的 $(\text{Mo},\text{V})_3\text{Si}$ 和/或 $(\text{Mo},\text{V})_5\text{SiB}_2$ 。

10. 根据权利要求9所述的钼合金,

其中另外存在相 $(\text{Mo},\text{V})_5\text{Si}_3$ 。

11. 一种用于制备根据以上权利要求之一所述的钼合金的方法,

其中在第一步骤中将初始元素以机械方式合金化并且随后在第二步骤中用FAST(场辅助烧结技术)方法或借助于热等静压压制工艺将其压实。

12. 根据权利要求1至10之一所述的钼合金作为用于旋转或飞行应用、尤其航空航天技术中的结构材料以及作为涡轮机材料的用途。

密度优化的钼合金

[0001] 本发明涉及一种基于钼-硅-硼 (Mo-Si-B) 的密度优化的且耐高温的合金、一种用于其制备的方法以及其作为结构材料的用途。

[0002] 三元 Mo-Si-B 合金体系不仅具有非常高的熔融温度 (高于 2000°C, 这允许在明显高于 1000°C 的温度下的应用), 而且其独特之处还在于良好的抗氧化性、突出的耐蠕变性以及足够的延展-脆性过渡温度和断裂韧性。

[0003] 基于这些性能, 三元 Mo-Si-B 合金体系尤其适合作为用于制备在非常高温下工作的部件 (例如气体涡轮机中的涡轮机叶片和涡轮机盘)、用于航空航天技术中的高负载部件、以及还有在成形技术中的工具的结构材料。

[0004] 对于高温应用而言特别有利的是, 在硅化物比例大于 50% 的情况下这种合金体系的非常好的抗氧化性。由此在以粉末冶金方式生产的材料中或在以其他方式制备的具有小于 10 μ m 粒径和均匀相分布的非常细颗粒的材料中可以省去用于防止氧化的保护措施 (例如使用保护气体或施加保护层)。

[0005] 作为耐火金属的纯钼具有 2623°C 的熔点, 在理论上适合用于高温应用。然而问题是在高于 600°C 的温度下其抗氧化性已经较低。

[0006] 通过向钼中掺入硅和硼以及通过与此相关地形成硅化物, 实现了抗氧化性的显著提高。例如在 EP 0 804 627 B1 中描述了这样的三元抗氧化 Mo-Si-B 合金。这种三元合金体系在高于 540°C 的温度下形成硼-硅酸盐层, 所述层防止氧进一步渗入固体或部件中。

[0007] DE 25 34 379 A1 涉及一种 Mo-Si-B 合金, 所述合金尤其还可以包含钒。但是其中涉及无定形合金, 所述合金的独特之处在于高热稳定性, 也就是说它在高温下也是稳定的并且不会开始结晶。

[0008] DE 11 55 609 A 同样描述了 Mo 合金, 所述合金包含选自硼化铬、硼化钛和硼化锆的至少一种金属硼化物作为必需组成部分并且可以具有 Si、B 以及 V。这许多明确阐释的例子中没有一个是除了 Mo 还包含 V。此处的目标仅仅在于提高抗氧化性和强度, 而不是像根据本发明所希望的那样改进韧性。

[0009] 在 WO 2005/028692 A2 中描述了一种 Mo-Si-B 合金, 所述合金具有 Mo-硅化物和 Mo-B-硅化物作为关键组成部分。选择性地还可以存在 Mo 混晶, 所述混晶可以包含与 Mo 形成混晶的其他元素, 其中尤其提及钒。然而, 此处其他元素仅仅存在于混晶中, 而不存在于硅化物中。

[0010] 根据 US 2016/0060734 A1, 可以通过用明显更轻的金属 Ti 部分替换重金属 Mo 来降低三元 Mo-Si-B 合金的密度。然而要注意的是, 用 Ti 部分替代 Mo 对抗氧化性有不利影响。为了进行补偿必须加入其他元素, 如铁和/或钇。

[0011] 鉴于上述突出的性能特征, 这种三元 Mo-Si-B 合金体系是在高温下还用于旋转和飞行应用的结构材料 (例如作为涡轮机材料) 非常有前途的候选者。

[0012] 在此, 此类应用 (但是还有其他应用) 的一个缺点是高密度, 典型地介于 8.5 与 9.5g/cm³ 之间。例如合金 Mo-9Si-8B 具有 9.5g/cm³ 的密度。

[0013] 因此, 本发明的目的是提供一种基于 Mo-Si-B 的合金体系, 所述合金体系具有比已

知Mo-Si-B合金体系更小的密度并且因此有利地可以用作用于旋转或飞行应用、尤其还用在航空航天技术中的结构材料,例如作为涡轮机材料。此外所述合金体系应保留Mo-Si-B三元合金体系尤其在耐氧化性方面的优点。

[0014] 这个目的通过一种合金体系实现,所述合金体系具有5至25原子%的硅(Si)、0.5至25原子%的硼(B)、3至50原子%的钒(V)以及余量的钼,其中所述钼合金具有钼-钒混晶基质以及分布在其中的至少一种硅化物相,并且所述钼合金的密度小于 $8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0015] 根据一个优选的实施方式,所述钼合金具有10至50A%的钒含量以及选自 $(\text{Mo}, \text{V})_3\text{Si}$ 、 $(\text{Mo}, \text{V})_5\text{SiB}_2$ 和 $(\text{Mo}, \text{V})_5\text{Si}_3$ 的至少一种硅化物相。

[0016] Mo的含量优选大于10原子%、尤其至少20原子%和更大。Mo的含量特别优选为至少40原子%和更大。

[0017] 对于Si的优选含量范围为8-15原子%、对于B为7-20原子%且对于V为10-40原子%。

[0018] 本发明的合金体系优选具有至少30%且尤其至少50%的硅化物相比例。

[0019] 由于 1910°C 且因此小于 2000°C 的熔点,钒术语所谓的扩展的耐火金属,但是在 293.15K 具有 $6.11\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,明显低于钼的 $10.28\text{g}/\text{cm}^3$ 。钒的另一个优点是它具有与钼(145pm)类似的原子半径(134pm)以及相同的晶体结构,即立方体心结构。由此产生了这两种元素在晶格中的良好的可混合性和可交换性,并且因此产生了这两种元素的良好形成合金的能力。

[0020] 另外,钒具有延展性,使得加入钒不使三元Mo-Si-B合金的韧性劣化。

[0021] 添加钒的本发明合金尤其在 293.15K 具有小于 $8\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

[0022] 已经显示出,所掺入的钒溶解在相应的Mo混晶相和硅化物相中,但是没有改变Mo-Si-B合金中已知相的结构特征。

[0023] 三元Mo-Si-B体系具有本身拥有良好韧性的Mo混晶基质。在此,硼插入间隙晶格位上并且硅插入到Mo相中的常规晶格位上。

[0024] 另外,在预合金期间已经可以形成硅化物相,例如在非常长和高能量的合金化处理中或者在粉末喷撒处理中。最晚在压实粉末和/或热处理时产生硅化物相。这些相,尤其 Mo_3Si (A15)和 Mo_5SiB_2 (T2),虽然为体系赋予高强度,但是由于其脆性而降低了韧性。随着硅和硼浓度增大,硅化物相的比例升高,在超过临界比例(在通过机械方式合金化处理进行制备时约为50%)时,在组织中的基质相可以形成硅化物相。所预期的是,除了降低韧性之外,由此还产生了脆性-延展过渡温度朝向更高温度的偏移。因此,为了避免这个缺点,努力制备具有Mo混晶相作为基质相的合金。

[0025] 加入V并不导致Mo-Si-B合金的韧性的劣化,而是导致Mo混晶相的稳定化以及略微提高的混晶比例,以便改进整个体系的韧性。

[0026] 另外,在Mo混晶晶格中替换V原子造成强度的进一步改进。

[0027] 在结果上可以确定,向三元Mo-Si-B合金体系添加钒不仅造成密度减小,而且同时在韧性保持不变的情况下还造成强度的改进。此外,由于加入V,本发明的合金体系还在大于50%的硅化物相比例下存在如下组织:在所述组织中,硅化物相分散存在于Mo混晶基质中。

[0028] 根据一个优选的实施方式,可以向所述Mo-Si-B基础合金中以0.5-30原子%的量

加入钛(Ti)。

[0029] 已经确定,加入0.5至10原子%造成混晶(Mo,V)₃Si-(Mo,V)₅SiB₂结构的稳定化,并且加入10至30原子%有利于制备混晶(Mo,V)₃Si-(Mo,V)₅SiB₂-(Mo,V)₅Si₃的4相合金。(Mo,V)₅Si₃为T1相。

[0030] 另外,加入具有仅仅4.51g/cm³密度的Ti有助于进一步降低密度。

[0031] 根据需要,本发明的基础合金可以分别以0.01原子%至15原子%、优选至10原子%的含量包含选自下组的一种或多种另外的合金元素:Al、Fe、Zr、Mg、Li、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ga、Y、Nb、Cd、Ca和La,和/或分别以0.01原子%至优选最多5原子%的含量包含选自下组的一种或多种合金元素:HF、Pb、Bi、Ru、Rh、Pd、Ag、Au、Ta、W、Re、Os、Ir和Pt。

[0032] 后一组为具有大于9g/cm³密度的重元素,这些重元素应以尽可能少的量添加,以避免提高密度。

[0033] 上述另外的合金元素还可以以其氧化物、氮化物和/或碳化物以及复合相(例如氮氧化物)的形式以至多15体积%的浓度加入合金中。

[0034] 由于制造工艺,本发明的合金还可能包含溶解在间隙中的元素,如氧、氮、氢。在此这涉及永远无法从过程中完全排除掉的不可避免的杂质。然而这些杂质仅在ppm范围内存在,典型地几百ppm。

[0035] 本发明的合金为非共晶合金,但是也可以为近共晶合金和共晶合金。非共晶合金是不对应于共晶化学计量比的合金。相反,近共晶合金是从其组成看接近共晶物的合金。

[0036] 本发明的非共晶合金的制备有利地借助于粉末冶金方法技术来进行。在此,由对应的合金组分产生的粉末混合物通过机械合金化来进行处理,其中既可以使用单质粉末也可以使用预合金化的粉末。对于机械方式合金化而言可以使用高能量研磨机,例如碾碎机、下落式研磨机、振动研磨机、行星球磨机。在此,金属粉末受到强烈机械处理且直至在原子级别上均匀化。

[0037] 替代地,预合金化还可以在保护气体下借助于喷撒过程来进行。

[0038] 随后可以借助于FAST(场辅助烧结技术)将机械方式合金化的粉末压实。适合的FAST处理例如在真空下在50MPa的压力下和在1600°C下15分钟的保持时间下进行,其中以100K/分钟加热和冷却。替代地,还可以借助于冷等静压压制、例如在1600°C烧结、并且在1500°C和200MPa下热等静压压制(HIP)来压实粉末。

[0039] 然而优选FAST处理,因为与热压相比,烧结时的处理时间明显缩短。

[0040] 此外,在更大的构件中也可以实现均匀的材料性能。用FAST还可以获得更高的强度和硬度(在此表达为显微硬度),这是因为,由于明显更短的处理时间,防止了在处理期间的颗粒生长。与较粗颗粒相反,组织中的细颗粒造成更好的强度。

[0041] 替代粉末冶金处理,本发明的密度经优化的合金可以借助于增材制造方法(例如选择性激光熔融(SLM)或激光金属沉积(LMD))来制备。在此,以机械方式合金化或喷撒的并因此预合金化的粉末为基础进行加工,这些粉末由于掺入了V(以及任选地Ti或其他合金元素)而具有相对于纯的三元Mo-Si-B合金更低的熔点并因而可更容易地通过此类方法加工。

[0042] 增材制造方法的一个优点是能够成本有效、时间有效且材料有效地获得接近最终结构的构件。

[0043] 此类增材制造方法本身是已知的并且例如在WO 2016/188696 A1中说明。

[0044] 近共晶和共晶的合金可以特别好地借助于增材方法来加工,因为可以制备具有良好机械强度的特别细颗粒的组织。

[0045] 这样的合金处于Mo-(7..19) Si-(6...10) B-(5...15) V或Mo-(7..19) Si-(6...10) B-(5...15) V-(5...18) Ti的组成范围内。此外,这些合金还适合于其他的熔体冶金方法,尤其还适用于在已知的布里奇曼(Bridgman)方法中的定向硬化。

[0046] 下面将借助于实施例和附图来详细表征本发明的合金体系,其中

[0047] 图1示出合金样品MK6-FAST (Mo-40V-9Si-8B)的X射线衍射图;

[0048] 图2示出根据图1的合金样品MK6 FAST在借助于FAST方法压实之后的微结构,展示为黑白图像;并且

[0049] 图3示出在考虑到根据实施例的合金样品的标准偏差的情况下显微硬度测试的结果。

[0050] A) 样品制备

[0051] 1. 机械方式合金化

[0052] 以10、20、30和40原子%的钒制备了四种合金。硅(9原子%)和硼(8原子%)的原子含量在所有合金体系中保持相同。每种合金体系制备了30g。为此,在氩保护气氛下称量单独的合金成分并在保护气氛中装填到研磨容器内。

[0053] 将所获得的粉末混合物在Retsch GmbH公司(型号PM 4000)的行星球磨机中以如下参数研磨:

[0054]	转速	200U/min
	温度	20°C (293.15K)
	K/P比	14:1 (100个球)
	研磨时间	30小时

[0055] 所获得的合金命名为:

[0056]	名称	合金组成
	MK3	Mo-10V-9Si-8B
	MK4	Mo-20V-9Si-8B
	MK5	Mo-30V-9Si-8B
	MK6	Mo-40V-9Si-8B

[0057] 2. 热处理

[0058] 将根据第1步获得合金热处理。

[0059] 将样品分别装填到陶瓷小碗中并且在整个热处理持续时间中在氩保护气体下退火。

[0060] 为此装填处于初始状态的每种合金约10g并且在1300°C下在HTM Retz GmbH的Losic型管式炉中热处理5小时。

[0061] 所获得的样品命名为:

[0062] MK3-WB、MK4-WB、MK5-WB和MK6-WB

[0063] 3. 借助于FAST制备合金样品

[0064] 借助于FAST将样品MK6-WB压实。为此将样品在真空下在50MPa的压力下以及在1100°C下10分钟和在1600°C下15分钟的保持时间下处理,其中以100K/分钟加热和冷却。

[0065] 所获得的样品命名为MK6 FAST。

[0066] B) 结构研究

[0067] 1. X射线衍射法 (XRD)

[0068] 借助于X射线衍射分析用X射线衍射仪系统PANalytical X'pert pro来对被研磨为粉末的样品MK3-WB、MK4-WB、MK5-WB、MK6-WB和MK6Fast的结构进行研究：

[0069] -射束：Cu-K21, 21, 5406

[0070] -电压：40kV

[0071] -电流：30mA

[0072] -检测器X'Celerator RTMS

[0073] -滤波器：Ni滤波器

[0074] -测量范围： $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 158.95^{\circ}$

[0075] -步幅： 0.0167°

[0076] -测量时间330.2s (每步幅)。

[0077] 在所有五个样品中证实了Mo-V混晶相 $(Mo, V)_3Si$ 和 $(Mo, V)_5SiB_2$ 。

[0078] MK6-FAST的分析结果在图1中展示。

[0079] 2. 组织研究和密度测定

[0080] 用Philips公司的扫描电子显微镜ESEM (REM) XL30来分析粉末颗粒的微结构和形貌。借助于BSE对比度来进行相对比的展示。借助于EDX分析对所包含的相进行关联。

[0081] 为了进行样品制备，将少量的样品粉末如下地冷嵌入到环氧树脂中，然后用具有800和1200的粒化的SiC研磨纸湿磨并且用金刚石悬浮液抛光。

[0082] 为了REM研究，在嵌入之前以薄的金层来溅射样品。

[0083] 合金MK6 FAST的组织在图2中以黑白化的形式示出。在此Mo混晶相为白色而两种硅化物相为黑色。

[0084] 借助于阿基米德原理测定MK6 FAST的密度为 $7.8g/cm^3$ 。

[0085] C) 评估

[0086] 1. REM/EDX分析

[0087] EDX分析确认了XRD测量的结果。在所有样品的组织中，除了Mo混晶之外还形成了硅化物相 $(Mo, V)_3Si$ 和 $(Mo, V)_5SiB_2$ 。在此，在这些硅化物相中发现了比混晶基质中更高比例的钒。

[0088] 对MK6 FAST的评估得出，它与热处理的样品相比具有最大的组织中硅化物相比例。

[0089] 在下表中总结了在单独样品中的硅化物相的百分比比例(原子%)。

样品	硅化物相(原子%)
MK3-WB	46.0
MK4-WB	47.8
MK5-WB	51.1
MK6-WB	52.6
MK6-FAST	55.4

[0091] 2. 显微硬度测试

- [0092] 测量了机械方式合金化 (ML) 的样品MK3、MK4、MK5、MK6和MK6-FAST的显微硬度。
- [0093] 根据Vickers方法用Carl Zeiss Microscopy GmbH公司的显微镜(型号Axiophod 2)测定了显微硬度,其中整合了Anton Paar GmbH公司(型号MHT-10)的硬度测试仪:
- [0094] -测试力:10p
- [0095] -测试时间:10s
- [0096] -斜率:15p/s。
- [0097] 与用于REM分析(见上第2步)一样地预处理样品,但是没有溅射金。
- [0098] 每个相分别采50个压印并且对其进行评估。
- [0099] 在考虑到标准偏差的情况下,结果在图3中示出。
- [0100] 在FAST样品中的硅化物的显微硬度显著高于混晶相的显微硬度。硅化物相的非常细且均匀的分布及其约55%的比例提供了合金的高总体硬度。FAST样品的总体硬度由Mo, V混晶相和这两个硅化物相的单独相的相应显微硬度组合而成。

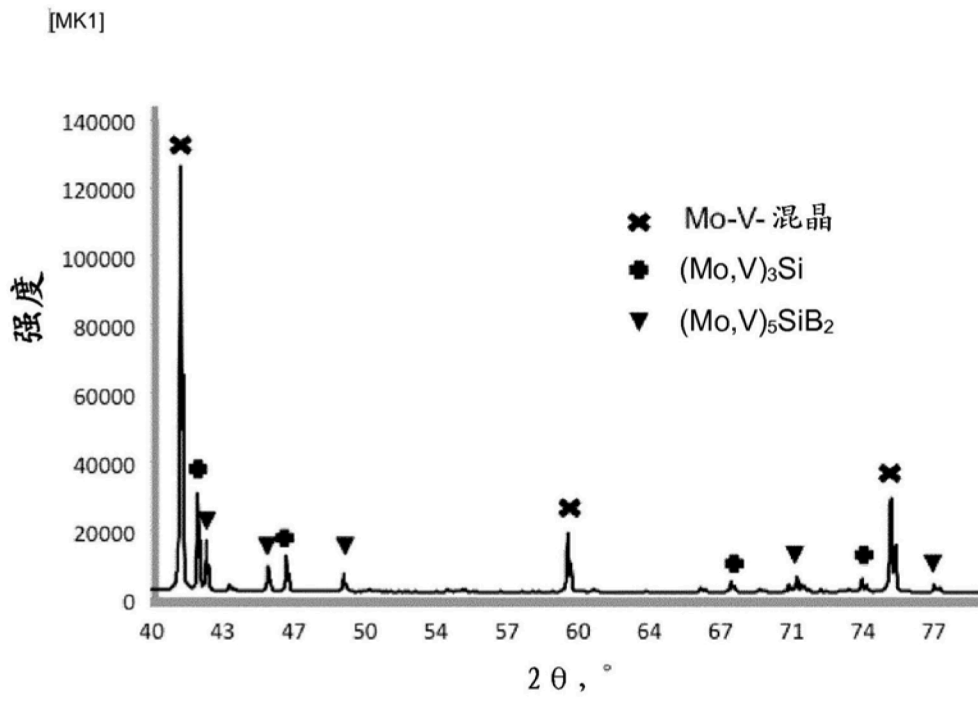


图1

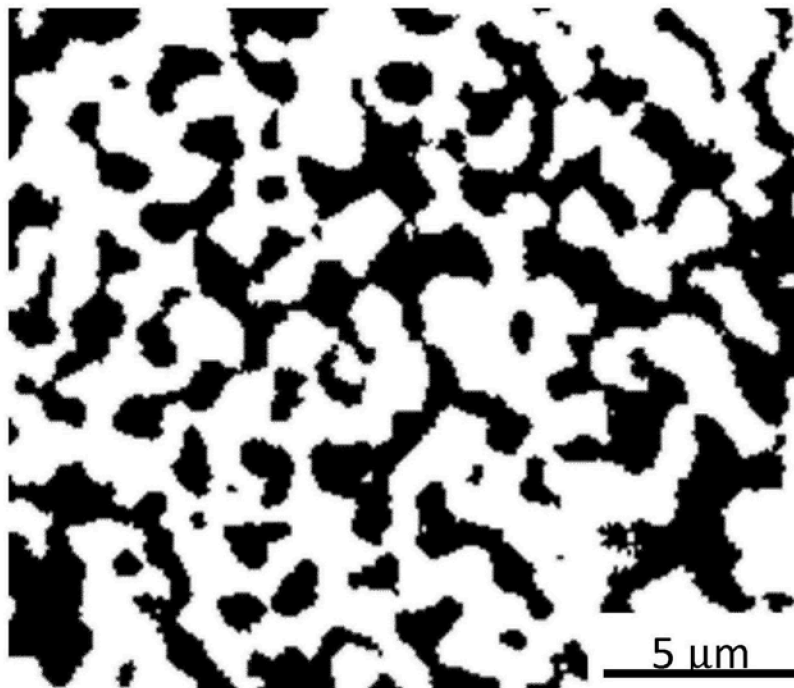


图2

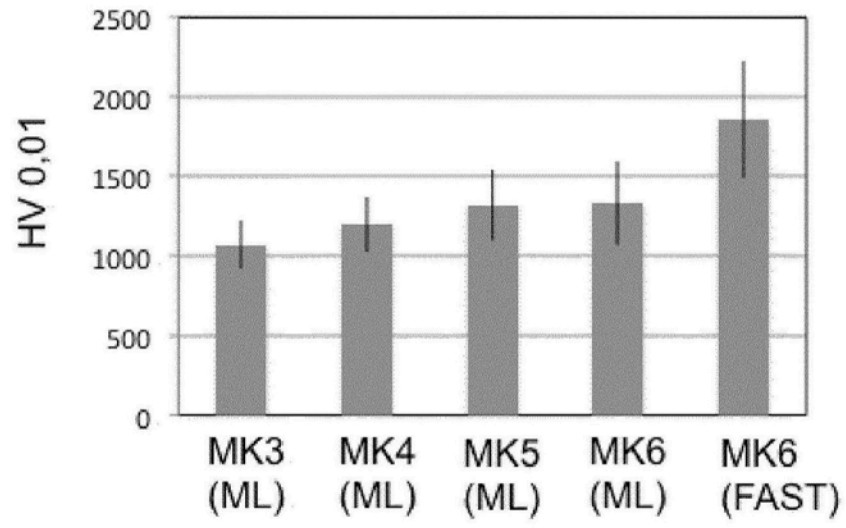


图3