

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Dezember 2019 (12.12.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2019/234016 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C22C 27/02 (2006.01) C22C 30/00 (2006.01)  
C22C 27/04 (2006.01) C22C 1/04 (2006.01)  
C22C 32/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/064475

(22) Internationales Anmeldedatum:  
04. Juni 2019 (04.06.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2018 113 340.5  
05. Juni 2018 (05.06.2018) DE

(71) Anmelder: OTTO-VON-GUERICKE-UNIVERSITÄT  
MAGDEBURG [DE/DE]; Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg (DE).

(72) Erfinder: KRÜGER, Manja; Zwetschgenweg 23, 39116 Magdeburg (DE).

(74) Anwalt: AHRENS, Gabriele; Patentanwälte, Einsel & Kollegen, Jasperallee 1a, 38102 Braunschweig (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: DENSITY-OPTIMIZED MOLYBDENUM ALLOY

(54) Bezeichnung: DICHTEOPTIMIERTE MOLYBDÄNLEGIERUNG

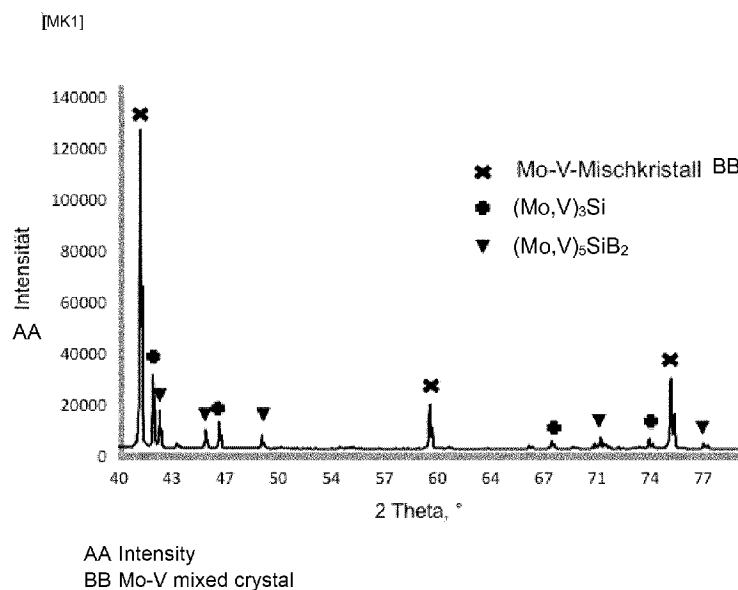


Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a density-optimized and high temperature-resistant alloy based on molybdenum-silicon-boron, wherein vanadium is added to the base alloy in order to reduce the density.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine dichteoptimierte und hochtemperaturbeständige Legierung auf Basis von Molybdän-Silizium-Bor, wobei der Basislegierung Vanadium zur Reduktion der Dichte zulegiert wird.



WO 2019/234016 A1

## Dichteoptimierte Molybdänlegierung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine dichteoptimierte und  
5 hochtemperaturbeständige Legierung auf Basis von Molybdän-Silizium-Bor (Mo-Si-B), Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung als Strukturwerkstoff.

Das ternäre Mo-Si-B-Legierungssystem weist nicht nur eine sehr hohe  
10 Schmelztemperatur auf (jenseits von 2000°C), welche eine Anwendung bei Temperaturen deutlich oberhalb von 1000 °C ermöglicht, sondern zeichnet sich darüber hinaus durch eine gute Oxidationsbeständigkeit, hervorragende Kriechbeständigkeit und eine hinreichende Duktil-Spröd-Übergangstemperatur und Bruchzähigkeit aus.

Aufgrund dieser Eigenschaften eignet sich das ternäre Mo-Si-B-Legierungssystem  
15 insbesondere als Strukturwerkstoff für die Herstellung von Bauteilen, die bei sehr hohen Temperaturen betrieben werden, wie zum Beispiel Turbinenschaufeln und –scheiben in Gasturbinen, für hochbelastete Bauteile in der Luft- und Raumfahrttechnik, aber auch für Werkzeuge in der Umformtechnik.

Von besonderem Vorteil für die Hochtemperaturanwendung ist die sehr gute  
20 Oxidationsbeständigkeit dieses Legierungssystems, sofern der Silizidanteil größer als 50 % ist. Schutzmaßnahmen zur Verhinderung von Oxidation, wie zum Beispiel der Einsatz von Schutzgas oder Aufbringen von Schutzschichten, können damit bei pulvermetallurgisch erzeugten Werkstoffen oder anders hergestellten, sehr  
25 feinkörnigen Werkstoffen mit einer Kerngröße von weniger als 10 µm und homogener Phasenverteilung entfallen.

Reines Molybdän als Refraktärmetall ist mit einem Schmelzpunkt von 2623 °C  
30 prinzipiell für Hochtemperaturanwendungen geeignet. Ein Problem ist jedoch dessen geringe Oxidationsbeständigkeit bereits bei Temperaturen oberhalb von 600 °C.

Durch das Zulegieren von Silizium und Bor zu Molybdän und die damit verbundene  
Bildung von Siliziden wurde eine signifikante Steigerung der  
Oxidationsbeständigkeit erzielt. Eine derartige ternäre oxidationsbeständige Mo-  
35 Si-B-Legierung ist zum Beispiel in EP 0 804 627 B1 beschrieben. Dieses ternäre Legierungssystem bildet bei Temperaturen über 540 °C eine Bor-Silikat-Schicht

aus, die ein weiteres Eindringen von Sauerstoff in den Festkörper beziehungsweise das Bauteil verhindert.

DE 25 34 379 A1 betrifft eine Mo-Si-B-Legierung, die unter anderem auch Vanadium enthalten kann. Hierbei handelt es sich jedoch um eine amorphe Legierung, die sich durch eine hohe thermische Stabilität auszeichnet, das heißt, die auch bei hohen Temperaturen stabil ist und nicht zu kristallisieren beginnt.

DE 11 55 609 A beschreibt gleichfalls Mo-Legierungen, die als zwingenden Bestandteil mindestens ein Metallborid ausgewählt unter Chromborid, Titanborid und Zirkonborid enthalten, und die Si, B sowie V aufweisen können. Keines der zahlreichen explizit aufgeführten Beispiele enthält zusätzlich zu Mo auch V. Es wird hier ausschließlich auf die Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit und der Festigkeit abgezielt, nicht jedoch auf eine Verbesserung der Zähigkeit, wie sie erfindungsgemäß gewünscht ist.

In WO 2005/028692 A2 ist eine Mo-Si-B-Legierung beschrieben, die als wesentliche Bestandteile Mo-Silizid und Mo-B-Silizid aufweist. Wahlweise kann auch ein Mo-Mischkristall vorhanden sein, der weitere Elemente enthalten kann, die mit Mo einen Mischkristall bilden, wobei unter anderem Vanadium genannt ist. Allerdings liegt hier das oder die weiteren Elemente ausschließlich im Mischkristall vor, nicht jedoch in den Siliziden.

Nach US 2016/0060734 A1 kann die Dichte einer ternären Mo-Si-B-Legierung durch teilweisen Austausch des Schwermetalls Mo durch das deutlich leichtere Metall Ti reduziert werden. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass der teilweise Ersatz von Mo durch Ti die Oxidationsbeständigkeit beeinträchtigt. Zur Kompensation müssen weitere Elemente, wie Eisen und/oder Yttrium, zugesetzt werden.

Im Hinblick auf das vorstehend aufgezeigte hervorragende Eigenschaftsprofil wäre dieses ternäre Mo-Si-B-Legierungssystem ein vielversprechender Kandidat als Strukturwerkstoff bei hohen Temperaturen auch für rotierende oder fliegende Anwendungen wie zum Beispiel als Turbinenwerkstoff.

Ein Nachteil für derartige Anwendungen, aber auch andere Anwendungen, ist hier die hohe Dichte, die typischerweise zwischen 8,5 und 9,5 g/cm<sup>3</sup> liegt. Beispielsweise hat die Legierung Mo-9Si-8B eine Dichte von 9,5 g/cm<sup>3</sup>.

- 5 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Legierungssystem auf Basis von Mo-Si-B bereitzustellen, das eine geringere Dichte als das bekannte Mo-Si-B-Legierungssystem aufweist, und somit vorteilhaft als Strukturwerkstoff für rotierende oder fliegende Anwendungen, insbesondere auch in der Luft- und Raumfahrttechnik, zum Beispiel als Turbinenwerkstoff, eingesetzt werden kann.
- 10 Weiter soll das Legierungssystem die Vorteile des ternären Legierungssystems Mo-Si-B insbesondere in Bezug auf die Oxidationsbeständigkeit beibehalten.

Diese Aufgabe wird gelöst, durch ein Legierungssystem mit 5 bis 25 At% Silizium (Si), 0,5 bis 25 At% Bor (B), 3 bis 50 At% Vanadium (V) sowie der Rest Molybdän, wobei die Molybdänlegierung eine Molybdän-Vanadium-Mischkristallmatrix und darin verteilt mindestens eine Silizidphase aufweist, und die Dichte der Molybdänlegierung weniger als 8 g/cm<sup>3</sup> beträgt.

15

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist die Molybdänlegierung einen Vanadiumgehalt von 10 bis 50 A% sowie mindestens eine Silizidphase ausgewählt unter (Mo, V)<sub>3</sub>Si, (Mo, V)<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> und (Mo, V)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> auf.

20

Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Mo mehr als 10 At%, insbesondere mindestens 20 At% und mehr. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt an Mo von mindestens 40 At% und mehr.

25

Bevorzugte Gehaltsbereiche sind für Si 8-15 At%, B 7-20 At% und V 10-40 At%.

Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße Legierungssystem einen Silizidphasenanteil von mindestens 30 % und insbesondere mindestens 50 % auf.

30

Vanadium zählt mit einem Schmelzpunkt von 1910 °C und damit weniger als 2000 °C, zu den sogenannten erweiterten Refraktärmetallen, hat jedoch eine deutlich niedrigere Dichte von 6,11 g/cm<sup>3</sup> bei 293,15 K als Molybdän mit 10,28 g/cm<sup>3</sup>. Ein weiterer Vorteil von Vanadium ist, dass es einen ähnlichen Atomradius (134 pm) wie Molybdän (145 pm) und die gleiche Kristallstruktur, nämlich kubisch

35

raumzentriert, aufweist. Dadurch ergibt sich eine gute Misch- und Austauschbarkeit dieser beiden Elemente im Kristallgitter und somit eine gute Legierbarkeit der beiden Elemente.

5 Zudem hat Vanadium eine hohe Duktilität, sodass dessen Zusatz die Zähigkeit der ternären Mo-Si-B-Legierung nicht verschlechtert.

Die erfindungsgemäßen Legierungen mit Vanadium-Zusatz weisen insbesondere eine Dichte von weniger als  $8 \text{ g/cm}^3$  bei  $293,15 \text{ K}$  auf.

10 Es hat sich gezeigt, dass sich das hinzulegierte Vanadium in den jeweiligen Mo-Mischkristall- und Silizidphasen löst, jedoch die strukturellen Merkmale der bekannten Phasen in Mo-Si-B-Legierungen nicht verändert.

15 Das ternäre Mo-Si-B-System weist eine Mo-Mischkristallmatrix auf, die an sich gute Zähigkeit besitzt. Hierbei lagern sich Bor auf Zwischengitterplätzen und Silizium auf regulären Gitterplätzen in der Mo-Phase ein.

Zusätzlich können sich bereits während des Vorlegierens Silizidphasen bilden, zum Beispiel bei sehr langen und hochenergetischen Legierungsprozessen oder beim Pulververdüsen. Spätestens bei der Kompaktierung der Pulver und/oder 20 Wärmebehandlung entstehen Silizidphasen. Diese Phasen, insbesondere  $\text{Mo}_3\text{Si}$  (A15) und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  (T2), geben dem System zwar eine hohe Festigkeit, setzen aber die Zähigkeit aufgrund ihrer Sprödhheit herab. Mit zunehmender Konzentration an Silizium und Bor steigt der Anteil der Silizidphasen, welche bei Überschreiten eines kritischen Anteils (ca. 50% bei Herstellung über den mechanischen 25 Legierungsprozess) die Matrixphase in dem Gefüge bilden können. Es wird erwartet, dass sich dadurch neben einer Verringerung der Zähigkeit auch eine Verschiebung der Spröd-Duktil-Übergangstemperatur hin zu höheren Temperaturen ergibt. Zur Vermeidung dieser Nachteile ist es daher angestrebt, 30 Legierungen mit Mo-Mischkristallphase als Matrixphase herzustellen.

Die Zugabe von V führt nicht zur Verschlechterung der Zähigkeit von Mo-Si-B-Legierungen, sondern zur Stabilisierung der Mo-Mischkristallphase und mit einem leicht erhöhten Mischkristallanteil zur Verbesserung der Zähigkeit des 35 Gesamtsystems.

Weiterhin führt die Substitution von V-Atomen im Mo-Mischkristallgitter zu einer weiteren Verbesserung der Festigkeit.

5 Im Ergebnis ist festzuhalten, dass der Zusatz von Vanadium zu dem ternären Mo-Si-B-Legierungssystem nicht nur zu einer Verringerung der Dichte, sondern zugleich zu einer Verbesserung der Festigkeit bei gleichbleibender Zähigkeit führt. Zudem hat das erfindungsgemäße Legierungssystem infolge des Zusatzes von V auch bei Silizidphasenanteilen von mehr als 50 % ein Gefüge bei dem die Silizidphasen in einer Mo-Mischkristallmatrix verteilt vorliegen.

10

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann der Mo-Si-B-V-Basislegierung Titan (Ti) in einer Menge von 0,5-30 At% zugesetzt werden.

Es wurde festgestellt, dass ein Zusatz von 0,5 bis 10 At% zu einer Stabilisierung der Mischkristall-(Mo,V)<sub>3</sub>Si-(Mo,V)<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>-Struktur führt und ein Zusatz von 10 bis 30  
15 At% die Herstellung einer 4-Phasenlegierung Mischkristall-(Mo,V)<sub>3</sub>Si-(Mo,V)<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>-(Mo,V)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> begünstigt. Bei (Mo,V)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> handelt es sich um die T1-Phase.

Zudem trägt der Zusatz von Ti, das eine Dichte von lediglich 4,51 g/cm<sup>3</sup> hat, zu einer weiteren Verringerung der Dichte bei.

20 Je nach Bedarf kann die erfindungsgemäße Basislegierung ein oder mehrere zusätzliche Legierungselemente ausgewählt aus der Gruppe aus Al, Fe, Zr, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Ga, Y, Nb, Cd, Ca und La, jeweils in einem Gehalt von 0,01 At% bis 15 At%, vorzugsweise bis 10 At% und/oder ein oder mehrere Legierungselemente ausgewählt aus der Gruppe aus Hf, Pb, Bi, Ru, Rh, Pd, Ag,  
25 Au, Ta, W, Re, Os, Ir und Pt jeweils in einem Gehalt von 0,01 At% bis vorzugsweise höchstens 5 At% enthalten.

Bei der letzteren Gruppe handelt es sich um schwere Elemente mit einer Dichte von mehr als 9 g/cm<sup>3</sup>, die zur Vermeidung einer Erhöhung der Dichte in möglichst geringer Menge zugesetzt werden sollten.

30

Die vorstehend genannten zusätzlichen Legierungselemente können auch in Form ihrer Oxide, Nitride und/oder Karbide und Komplexphasen (z.B. Oxynitride) in Konzentrationen bis zu 15 vol% der Legierung zugesetzt werden.

Fertigungstechnisch bedingt können die erfindungsgemäßen Legierungen noch interstitiell lösliche Elemente wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff enthalten. Es handelt sich hierbei um unvermeidbare Verunreinigungen, die sich aus dem Prozess nicht immer vollständig fernhalten lassen. Diese liegen jedoch nur im  
5 ppm-Bereich vor, typischerweise wenige 100 ppm.

Bei den erfindungsgemäßen Legierungen handelt es sich um nicht-eutektische aber auch um nah-eutektische und eutektische Legierungen. Nicht-eutektische Legierungen sind Legierungen, die nicht der eutektischen Stöchiometrie  
10 entsprechen. Dahingegen handelt es sich bei nah-eutektischen Legierungen um Legierungen, die sich von ihrer Zusammensetzung her in der Nähe des Eutektikums befinden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen nicht-eutektischen Legierungen erfolgt  
15 vorteilhafterweise mittels pulvermetallurgischer Verfahrenstechniken. Dabei werden Pulvermischungen, die aus den entsprechenden Legierungskomponenten bestehen, durch mechanisches Legieren behandelt, wobei sowohl elementare Pulver als auch vorlegierte Pulver zum Einsatz kommen können. Für das mechanische Legieren können verschiedene Hochenergiemühlen eingesetzt  
20 werden, wie zum Beispiel Attritoren, Fallmühlen, Schwingmühlen, Planetenkugelmühlen. Dabei wird das Metallpulver intensiv mechanisch behandelt und bis zum atomaren Niveau homogenisiert.

Das Vorlegieren kann alternativ auch mittels eines Verdünnungsprozesses unter Schutzgas erfolgen.

25

Anschließend kann das mechanisch legierte Pulver mittels FAST (Field Assisted Sintering Technology) kompaktiert werden. Ein geeigneter FAST-Prozess erfolgt beispielsweise unter Vakuum bei einem Druck von 50 MPa und einer Haltezeit von 15 Minuten bei 1600 °C, wobei mit 100 K/min aufgeheizt und abgekühlt wird.

30 Alternativ dazu können die Pulver auch mittels kaltisostatischem Pressen, Sintern beispielsweise bei 1600 °C, und heißisostatischem Pressen (HIP) bei 1500 °C und 200 MPa kompaktiert werden.

Bevorzugt ist jedoch der FAST-Prozess, da die Prozesszeiten beim Sintern im Vergleich zum Heißpressen erheblich verkürzt sind.

Zudem lassen sich auch bei größeren Bauteilen homogene Werkstoffeigenschaften erreichen. Auch lässt sich mit FAST eine höhere Festigkeit und Härte, hier ausgedrückt als Mikrohärtigkeit, erhalten, da aufgrund der deutlich kürzeren Prozesszeiten das Kornwachstum während des Prozesses unterbunden wird. Feine Körner im Gefüge resultieren im Gegensatz zu größeren Körnern in einer besseren Festigkeit.

Alternativ zum pulvermetallurgischen Prozess kann die erfindungsgemäße Dichte optimierte Legierung mittels einem additiven Fertigungsverfahren wie beispielsweise Selective-Laser-Melting (SLM) oder Laser Metal Deposition (LMD) hergestellt werden. Die Verarbeitung erfolgt hier auf Grundlage von mechanisch legierten oder verdünnten und somit vorlegierten Pulvern, welche aufgrund des Hinzulegierens von V (und gegebenenfalls Ti beziehungsweise anderen Legierungselementen) einen gegenüber reinen ternären Mo-Si-B-Legierungen verringerten Schmelzpunkt aufweisen und somit über derartige Verfahren leichter verarbeitbar sind.

Ein Vorteil des additiven Fertigungsverfahrens ist, dass sich endstrukturnahe Bauteile kosten-, zeit- und materialeffizient erhalten werden können.

Derartige additive Fertigungsverfahren sind an sich bekannt und zum Beispiel in WO 2016/188696 A1 beschrieben.

Besonders gut lassen sich nah-eutektische und eutektische Legierungen mit Hilfe der additiven Verfahren verarbeiten, da besonders feinkörnige Gefüge mit guter mechanischer Festigkeit hergestellt werden können.

Solche Legierungen liegen in einem Zusammensetzungsbereich von Mo-(7..19)Si-(6...10)B-(5...15)V bzw. Mo-(7..19)Si-(6...10)B-(5...15)V-(5...18)Ti. Darüber hinaus eignen sich diese Legierungen auch für andere schmelzmetallurgische Verfahren, u.a. auch für die gerichtete Erstarrung im bekannten Bridgman-Verfahren.

Das erfindungsgemäße Legierungssystem wird nachfolgend anhand von Beispielen und Figuren näher charakterisiert, dabei zeigt

Figur 1 ein Röntgendiffraktogramm der Legierungsprobe MK6-FAST (Mo-40V-9Si-8B);



Figur 2 die Mikrostruktur der Legierungsprobe MK6 FAST gemäß Figur 1 nach der Kompaktierung mittels FAST-Verfahren dargestellt als Binärbild; und

- 5 Figur 3 das Ergebnis der Mikrohärteprüfung unter Berücksichtigung der Standardabweichung der Legierungsproben gemäß der Beispiele.

#### A) Probenherstellung

##### 1. Mechanisches Legieren

- 10 Es wurden vier Legierungen hergestellt mit 10, 20, 30 und 40 At% Vanadium. Die atomaren Gehalte von Silizium (9 At%) und Bor (8 At%) blieben bei allen Legierungssystemen gleich. Von jedem Legierungssystem wurden 30 g hergestellt. Dafür wurden die einzelnen Legierungsbestandteile unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingewogen und in Schutzgasatmosphäre in Mahlbehälter
- 15 abgefüllt.

Die erhaltenen Pulvermischungen wurden in einer Planetenkugelmühle der Firma Retsch GmbH (Modell PM 4000) mit folgenden Parametern gemahlen:

|                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| Drehzahl        | 200 U/min         |
| Temperatur      | 20 °C (293,15 K)  |
| K-/P-Verhältnis | 14:1 (100 Kugeln) |
| Mahldauer       | 30 Stunden        |

- 20 Die erhaltenen Legierungen erhielten folgende Bezeichnungen:

| <b>Bezeichnung</b> | <b>Legierungszusammensetzung</b> |
|--------------------|----------------------------------|
| MK3                | Mo-10V-9Si-8B                    |
| MK4                | Mo-20V-9Si-8B                    |
| MK5                | Mo-30V-9Si-8B                    |
| MK6                | Mo-40V-9Si-8B                    |

##### 2. Wärmebehandlung

Die gemäß 1. erhaltenen Legierungen wurden wärmebehandelt.

- 25 Die Proben wurden jeweils in Keramikschälchen abgefüllt und über die gesamte Dauer der Wärmebehandlung unter Argon-Schutzgas geglüht.

Dafür wurden ca. 10 g jeder der im Ausgangszustand befindlichen Legierungen abgefüllt und 5 Stunden bei 1300 °C in einem Rohrofen der HTM Retz GmbH Typ Losic wärmebehandelt.

5

Die erhaltenen Proben erhielten folgende Bezeichnung:  
MK3-WB, MK4-WB, MK5-WB und MK6-WB

### 3. Herstellung einer Legierungsprobe mittels FAST

10 Die Probe MK6-WB wurde mittels FAST kompaktiert. Dafür wurde die Probe unter Vakuum bei einem Druck von 50 MPa und einer Haltezeit von 10 Minuten bei 1100 °C sowie 15 Minuten bei 1600 °C, wobei mit 100 K/min aufgeheizt und abgekühlt wurde.

Die erhaltene Probe erhielt die Bezeichnung MK6 FAST.

15

### B) Strukturuntersuchung

#### 1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Strukturuntersuchung der zu Pulver vermahlenden Proben MK3-WB, MK4-WB, MK5-WB, MK6-WB und MK6Fast wurden mittels Röntgenbeugungsanalyse mit  
20 einem Röntgendiffraktometersystem PANalytical X'pert pro durchgeführt:

- Strahlung: Cu-K $\alpha$ 1,2,1,5406
- Spannung: 40 kV
- Strom: 30 mA
- Detektor X' Celerator RTMS
- 25 - Filter: Ni-Filter
- Messbereich:  $20^\circ \leq 2\Theta \leq 158,95^\circ$
- Schrittweite:  $0,0167^\circ$
- Messzeit 330,2 s (pro Schrittweite).

30 In allen fünf Proben wurden die Phasen Mo-V-Mischkristall,  $(\text{Mo},\text{V})_3\text{Si}$  und  $(\text{Mo},\text{V})_5\text{Si}_2$  nachgewiesen.

Das Ergebnis der Analyse für MK6-FAST ist in Figur 1 dargestellt.

## 2. Gefügenuntersuchung und Dichtebestimmung

Die Mikrostruktur und Morphologie der Pulverpartikel wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop ESEM (REM) XL30 der Firma Philips analysiert. Die Darstellung der Phasenkontraste erfolgte mittels BSE-Kontrast. Die enthaltenen  
5 Phasen wurden mittels EDX-Analyse zugeordnet.

Für die Probenherstellung wurden kleine Mengen der Probenpulver wie folgt in Epoxidharz kalt eingebettet, anschließend mit SiC-Schleifpapier mit Körnungen von 800 und 1200 nassgeschliffen und mit Diamantsuspension poliert.

10 Für die REM-Untersuchung wurden die Proben vor dem Einbetten mit einer dünnen Goldschicht besputtert.

Das Gefüge der Legierung MK6 FAST ist in binarisierter Form in Figur 2 dargestellt. Dabei sind die Mo-Mischkristallphase weiß und beide Silizidphasen  
15 schwarz.

Die Dichte von MK6 FAST wurde mittels des archimedes'schen Prinzips mit 7,8 g/cm<sup>3</sup> bestimmt.

## 20 C) Auswertung

### 1. REM/ EDX-Analyse

Die EDX-Analyse bestätigte die Ergebnisse der XRD-Messung. Im Gefüge aller Proben haben sich neben dem Mo-Mischkristall, die Silizidphasen (Mo,V)<sub>3</sub>Si und  
25 (Mo,V)<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> gebildet. Dabei wurde in den Silizidphasen ein höherer Anteil an Vanadium gefunden als in der Mischkristallmatrix.

Die Auswertung von MK6 FAST ergab, dass diese im Vergleich zu den wärmebehandelten Proben den höchsten Anteil an Silizidphasen im Gefüge  
30 aufweist.

In der nachstehenden Tabelle sind die Prozentanteile (At.%) der Silizidphasen in den einzelnen Proben zusammengefasst.

| Probe    | Silizidphasen (At.%) |
|----------|----------------------|
| MK3-WB   | 46,0                 |
| MK4-WB   | 47,8                 |
| MK5-WB   | 51,1                 |
| MK6-WB   | 52,6                 |
| MK6-FAST | 55,4                 |

## 2. Mikrohärteprüfung

Gemessen wurde die Mikrohärte der mechanisch legierten (ML) Proben MK3,  
5 MK4, MK5, MK6 und MK6-Fast.

Die Mikrohärte wurde nach der Methode nach Vickers mit einem Mikroskop der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH (Modell Axiophod 2) bestimmt, in das ein Härteprüfer der Firma Anton Paar GmbH (Modell MHT-10) integriert war:

- 10 - Prüfkraft: 10p
- Prüfzeit: 10s
- Steigung: 15 p/s.

Die Proben wurden wie für die REM-Analyse (s. B. 2.) vorbereitet, jedoch ohne  
15 Gold-Besputterung.

Es wurden jeweils 50 Eindrücke pro Phase gesetzt und ausgewertet.

Das Ergebnis ist in Figur 3 unter Berücksichtigung der Standardabweichung  
20 gezeigt.

Die Mikrohärte der Silizide in der FAST-Probe ist signifikant höher als die der Mischkristallphase. Die sehr feine und homogene Verteilung der Silizidphasen sowie deren Anteil von ca. 55 % sorgt für eine hohe Gesamthärte der Legierung. Die Gesamthärte der FAST-Probe setzt sich zusammen aus den jeweiligen  
25 Mikrohärten der Einzelphasen Mo,V-Mischkristallphase und der zwei Silizidphasen.

### Ansprüche

1. Molybdänlegierung mit 5 bis 25 At% Silizium, 0,5 bis 25 At% Bor und 3 bis 50 At% Vanadium sowie der Rest Molybdän,  
5 wobei die Molybdänlegierung eine Molybdän-Vanadium-Mischkristallmatrix und darin verteilt mindestens eine Silizidphase aufweist, und die Dichte der Molybdänlegierung weniger als 8 g/cm<sup>3</sup> beträgt.
2. Molybdänlegierung nach Anspruch 1,  
10 wobei mindestens eine Silizidphase ausgewählt ist unter (Mo,V)<sub>3</sub>Si, (Mo,V)<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> und (Mo,V)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.
3. Molybdänlegierung nach Anspruch 1 oder 2 mit 5 bis 25 At% Silizium, 0,5 bis 25 At% Bor und 10 bis 50 At% Vanadium sowie der Rest Molybdän,  
15 wobei die Molybdänlegierung eine Molybdän-Vanadium-Mischkristallmatrix und darin verteilt mindestens eine Silizidphase aufweist, wobei die mindestens eine Silizidphase ausgewählt ist unter (Mo, V)<sub>3</sub>Si, (Mo,V)<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> und (Mo,V)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, und die Dichte der Molybdänlegierung weniger als 8 g/cm<sup>3</sup> beträgt.
- 20 4. Molybdänlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, zusätzlich enthaltend Titan (Ti) in einer Menge von 0,5 bis 30 At%.
5. Molybdänlegierung nach Anspruch 4,  
25 wobei der Gehalt an Ti 0,5 bis 10 At% beträgt.
6. Molybdänlegierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zusätzlich enthaltend ein oder mehrere Legierungselemente ausgewählt aus der Gruppe aus Al, Fe, Zr, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Ga, Y, Nb, Cd, Ca, und La, jeweils in einem Gehalt von 0,01 At% bis 15 At%, und/oder ein  
30 oder mehrere Legierungselemente ausgewählt aus der Gruppe aus Hf, Pb, Bi, Ru, Rh, Pd, Ag, Au, Ta, W, Re, Os, Ir und Pt jeweils in einem Gehalt von 0,01 At% bis 5 At%.
7. Molybdänlegierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
35 wobei der Gehalt an Vanadium 10 bis 40 At% beträgt.

8. Molybdänlegierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
wobei der Anteil an Silizidphasen mindestens 30 % beträgt.
- 5 9. Molybdänlegierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
wobei die Legierung ein Gefüge mit einer Mo-V-Mischkristallmatrix und darin  
verteilt  $(\text{Mo},\text{V})_3\text{Si}$  und/oder  $(\text{Mo},\text{V})_5\text{SiB}_2$  aufweist.
- 10 10. Molybdänlegierung nach Anspruch 9,  
wobei zusätzlich die Phase  $(\text{Mo},\text{V})_5\text{Si}_3$  vorliegt.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung einer Molybdänlegierung nach einem der  
vorhergehenden Ansprüche,  
wobei die Ausgangselemente in einem ersten Schritt mechanisch legiert und  
anschließend in einem zweiten Schritt mit einem FAST (Field Assisted  
Sintering Technology)-Verfahren oder mittels eines heißisostatischen  
Pressprozesses kompaktiert werden.
- 20 12. Verwendung einer Molybdänlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als  
Strukturwerkstoff für rotierende oder fliegende Anwendungen, insbesondere  
in der Luft- und Raumfahrttechnik, und als Turbinenwerkstoff.

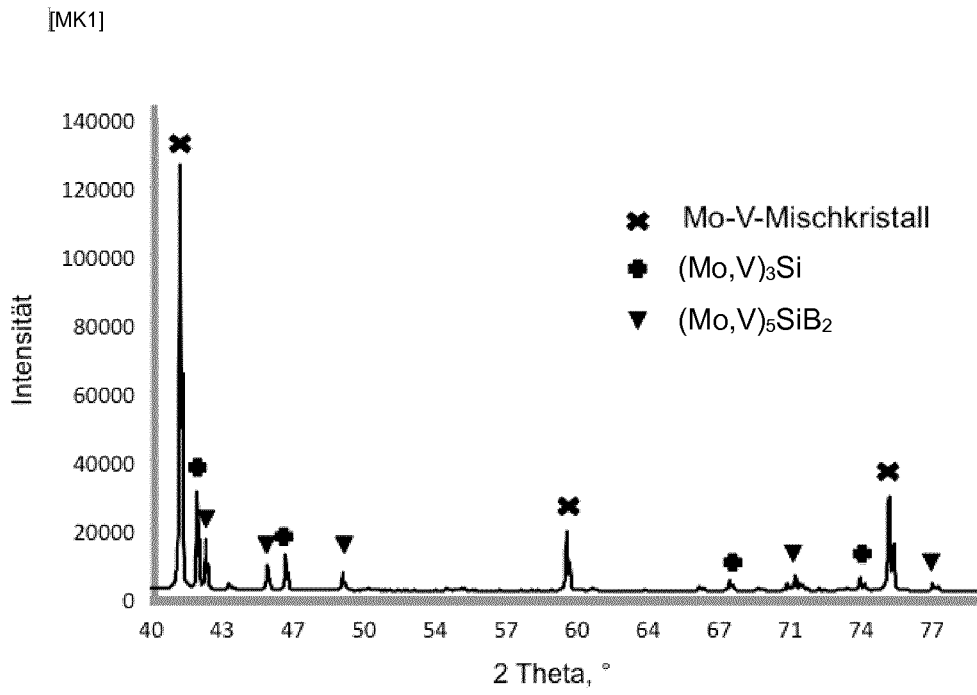


Fig. 1

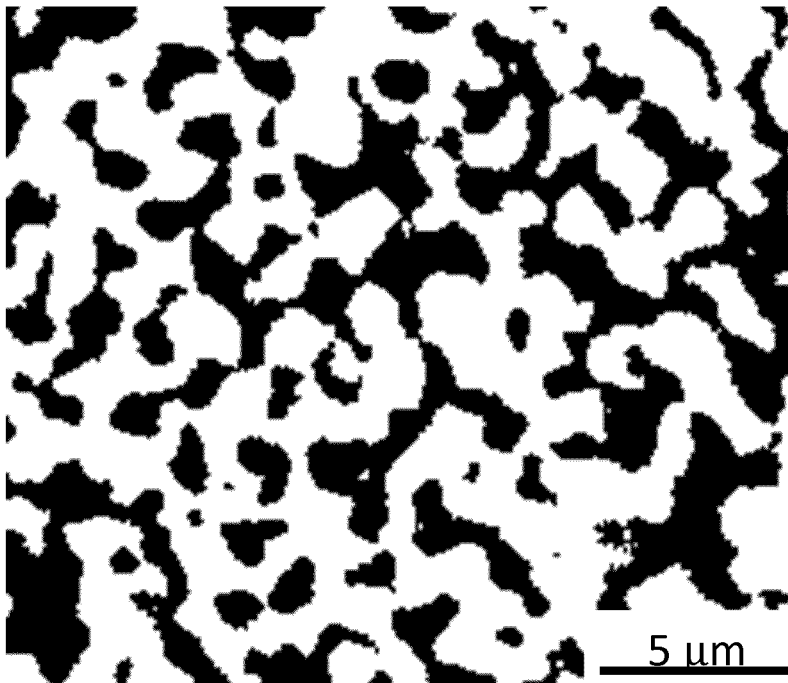
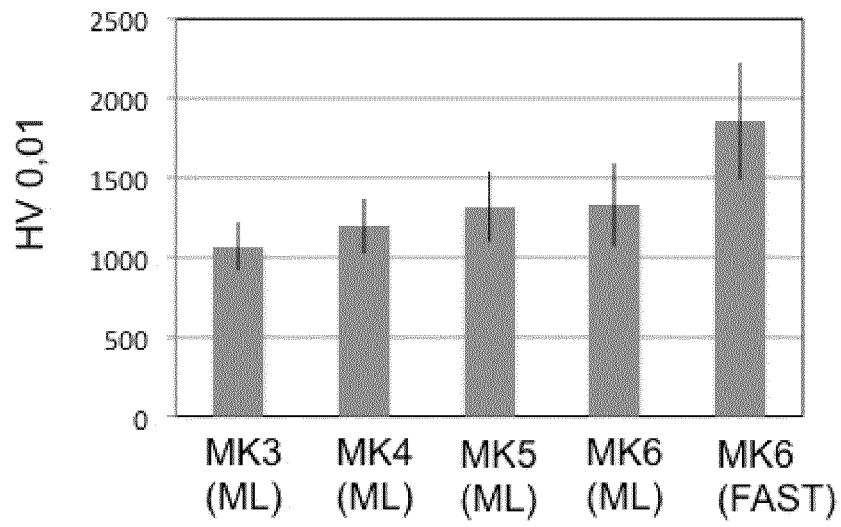


Fig. 2

**Fig. 3**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2019/064475**

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |  |  |
|--|--|--|
| <i>C22C 27/02</i> (2006.01)i; <i>C22C 27/04</i> (2006.01)i; <i>C22C 32/00</i> (2006.01)i; <i>C22C 30/00</i> (2006.01)i; <i>C22C 1/04</i> (2006.01)i  |  |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |  |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C22C; F01D; B23P  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data   |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                               | Relevant to claim No.  |
| X  | US 5693156 A (BERCZIK DOUGLAS M [US]) 02 December 1997 (1997-12-02)<br>cited in the application                  | 1-10,12  |
| A  | the whole document   | 11   |
| A  | US 2014141281 A1 (KADOKURA TAKANORI [JP] ET AL) 22 May 2014 (2014-05-22)<br>the whole document                   | 1-12   |
| A  | US 2015082945 A1 (MYERS JAMES F [US] ET AL) 26 March 2015 (2015-03-26)<br>the whole document                     | 1-12   |
| A  | WO 2017032825 A1 (OTTO-VON-GUERICKE-UNIVERSITÄT MAGDEBURG [DE]) 02 March 2017 (2017-03-02)<br>the whole document | 1-12   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |  |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>01 October 2019</b>  |  | Date of mailing of the international search report<br><b>14 October 2019</b> |
| Name and mailing address of the ISA/EP<br><b>European Patent Office<br/>p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk<br/>Netherlands</b><br>Telephone No. (+31-70)340-2040<br>Facsimile No. (+31-70)340-3016  |  | Authorized officer<br><br><b>von Zitzewitz, A</b><br><br>Telephone No.       |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2019/064475**

| Patent document cited in search report |            |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) |              |    | Publication date (day/month/year) |
|--|------------|----|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----|-----------------------------------|
| US                                     | 5693156    | A  | 02 December 1997                  | DE                      | 69620998     | D1 | 06 June 2002                      |
|  |            |    |                                   | DE                      | 69620998     | T2 | 05 December 2002                  |
|  |            |    |                                   | EP                      | 0804627      | A1 | 05 November 1997                  |
|  |            |    |                                   | JP                      | H10512329    | A  | 24 November 1998                  |
|  |            |    |                                   | US                      | 5595616      | A  | 21 January 1997                   |
|  |            |    |                                   | US                      | 5693156      | A  | 02 December 1997                  |
|  |            |    |                                   | WO                      | 9622402      | A1 | 25 July 1996                      |
| US                                     | 2014141281 | A1 | 22 May 2014                       | EP                      | 2860273      | A1 | 15 April 2015                     |
|  |            |    |                                   | JP                      | 5394582      | B1 | 22 January 2014                   |
|  |            |    |                                   | JP                      | 2014012883   | A  | 23 January 2014                   |
|  |            |    |                                   | US                      | 2014141281   | A1 | 22 May 2014                       |
|  |            |    |                                   | US                      | 2015056408   | A1 | 26 February 2015                  |
|  |            |    |                                   | WO                      | 2013183329   | A1 | 12 December 2013                  |
| US                                     | 2015082945 | A1 | 26 March 2015                     | EP                      | 2208558      | A1 | 21 July 2010                      |
|  |            |    |                                   | US                      | 2010154590   | A1 | 24 June 2010                      |
|  |            |    |                                   | US                      | 2015082945   | A1 | 26 March 2015                     |
| WO                                     | 2017032825 | A1 | 02 March 2017                     | DE                      | 102015114092 | A1 | 02 March 2017                     |
|  |            |    |                                   | WO                      | 2017032825   | A1 | 02 March 2017                     |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/064475

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C22C27/02 C22C27/04 C22C32/00 C22C30/00 C22C1/04  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C22C F01D B23P

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                     | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | US 5 693 156 A (BERCZIK DOUGLAS M [US])<br>2. Dezember 1997 (1997-12-02)<br>in der Anmeldung erwähnt                   | 1-10,12            |
| A          | das ganze Dokument   | 11                 |
| A          | US 2014/141281 A1 (KADOKURA TAKANORI [JP]<br>ET AL) 22. Mai 2014 (2014-05-22)<br>das ganze Dokument                    | 1-12               |
| A          | US 2015/082945 A1 (MYERS JAMES F [US] ET<br>AL) 26. März 2015 (2015-03-26)<br>das ganze Dokument                       | 1-12               |
| A          | WO 2017/032825 A1<br>(OTTO-VON-GUERICKE-UNIVERSITÄT MAGDEBURG<br>[DE]) 2. März 2017 (2017-03-02)<br>das ganze Dokument | 1-12               |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

|   |   |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 1. Oktober 2019                                     | 14/10/2019  |

|  |   |
|--|---|
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>von Zitzewitz, A |
|--|---|

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/064475

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5693156   | A                             | 02-12-1997                        | DE 69620998 D1 06-06-2002     |
|  |                               |                                   | DE 69620998 T2 05-12-2002     |
|  |                               |                                   | EP 0804627 A1 05-11-1997      |
|  |                               |                                   | JP H10512329 A 24-11-1998     |
|  |                               |                                   | US 5595616 A 21-01-1997       |
|  |                               |                                   | US 5693156 A 02-12-1997       |
|  |                               |                                   | WO 9622402 A1 25-07-1996      |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 2014141281                                      | A1                            | 22-05-2014                        | EP 2860273 A1 15-04-2015      |
|  |                               |                                   | JP 5394582 B1 22-01-2014      |
|  |                               |                                   | JP 2014012883 A 23-01-2014    |
|  |                               |                                   | US 2014141281 A1 22-05-2014   |
|  |                               |                                   | US 2015056408 A1 26-02-2015   |
|  |                               |                                   | WO 2013183329 A1 12-12-2013   |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 2015082945                                      | A1                            | 26-03-2015                        | EP 2208558 A1 21-07-2010      |
|  |                               |                                   | US 2010154590 A1 24-06-2010   |
|  |                               |                                   | US 2015082945 A1 26-03-2015   |
| -----  |                               |                                   |                               |
| WO 2017032825                                      | A1                            | 02-03-2017                        | DE 102015114092 A1 02-03-2017 |
|  |                               |                                   | WO 2017032825 A1 02-03-2017   |
| -----  |                               |                                   |                               |