

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 -2683

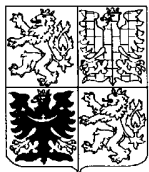
(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 22 C 32/00

C 03 B 37/095

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26.11.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.11.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/9715022**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/FR98/02532**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/28517**

(71) Přihlašovatel:

SAINT-GOBAIN RECHERCHE, Aubervilliers, FR;

(72) Původce:

Bernard Jean-Luc, Giencourt Breuil le Vert, FR;

Bousquet Michel, Chalon sur Saône, FR;

Kessler Olivier, Nancy, FR;

Steinmetz Pierre, Vandoeuvre, FR;

(74) Zástupce:

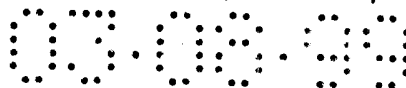
Všetečka Miloš Dr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Slitina odolná proti korozi, způsob její výroby a
předmět ze slitiny vyrobený**

(57) Anotace:

Slitina obsahující chrom, vytvářející na svém povrchu vrstvu oxidu chromitého odolnou proti oxidaci a/nebo korozi, ve své matici obsahuje v disperzi oxid chromitý nebo kyslíkatou sloučeninu kovu redukovatelnou chromem, přičemž částice oxidu chromu v disperzi tvoří 0,1 až 10 objemových % slitiny a mají velikost 1 nm až 10 µm. Tato slitina se připravuje práškovou metalurgií postupem, zahrnujícím zhutnění kovových prášků za horka, zejména slinováním. Slitina se používá k výrobě předmětů, používaných v oxidujícím nebo korodujícím prostředí za vysoké teploty.



Slitina odolná proti korozi, způsob její výroby a předmět ze slitiny vyrobený

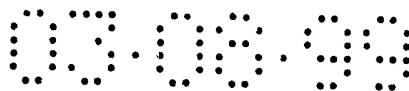
Oblast techniky

Vynález se týká slitiny odolné proti oxidaci a/nebo korozi, zejména při vysokých teplotách. Zvláště se vynález týká slitiny odolné proti oxidaci v korozivním prostředí, jako je například roztavené sklo, nebo jiný podobný materiál, která se může použít pro výrobu předmětů, které se dostávají do styku s roztaveným sklem nebo uvedeným materiálem, v případech, kdy se tento materiál připravuje nebo se zpracovává za horka.

Dosavadní stav techniky

Ve sklářském průmyslu jsou prvky, nebo nástroje, které přicházejí do styku s roztaveným sklem, vyráběny ze žáruvzdorných materiálů, zejména z keramiky. Pro některé úkony je vhodné používat kovové nástroje, obvykle vyrobené ze slitiny, zejména tehdy, když materiál má mít elektrickou vodivost, nebo když má mít tento materiál určitou houževnatost a mechanickou pevnost při teplotách, při kterých se roztavené sklo zpracovává.

Tak tomu je například při výrobě skleněné vlny technologií označovanou jako vnitřní odstřeďování, zvláště v konečné fázi procesu, při níž roztavené sklo opouštějící tavící pec, se lije na soupravu osově souměrných prvků, otáčejících se velmi vysokou otáčivou rychlostí okolo vertikální osy. Po počátečním pádu se sklo zastaví dnem vnitřní části, nebo "miskou", přičemž se sklo rozprostře



vlivem odstředivé síly na válcovou stěnu téže součásti, která je opatřena otvory. Tyto otvory umožňují, aby sklo těmito otvory stále pod vlivem odstředivé síly, procházelo a bylo přitlačeno proti stěně, neboli "pásu" vnější části, označovaného jako "zvlákňovač", která je opět opatřena otvory, které jsou menší než otvory předchozí. Stále působením odstředivé síly prochází sklo pásem zvlákňovače na všech stranách ve formě roztavených skleněných vláken. Prstencový hořák, umístěný nad vnější stranou zvlákňovače, který vytváří dolů směřující proud plynů, procházející podél vnější strany pásu, vychyluje tato vlákna směrem dolů a při tom je protahuje. Potom vlákna "tuhnou" ve formě skleněné vlny.

Části označované jako "miska" a "zvlákňovač" jsou nástroje na výrobu vlákna, které jsou vystaveny vysokému stupni tepelnému namáhání (tepelné rázy při spouštění a zastavování), mechanickému namáhání (odstředivá síla, eroze, vyvolaná průchodem skla) a chemickému namáhání (oxidace a koroze roztaveným sklem a horkými plyny, opouštějícími hořák v případě zvlákňovače). V této souvislosti je třeba poznamenat, že pracovní teplota je v řádu alespoň 1000 °C, takže sklo má vhodnou viskozitu.

Životnost těchto součástí závisí ve velké míře na odolnosti materiálu, z něhož jsou vyrobeny, vůči korozi.

Z tohoto hlediska se obecně používají slitiny na bázi niklu, které obsahují asi 30 % chromu, přičemž tyto materiály jsou zpevněny sraženinou karbidu, což je popisováno zvláště ve francouzském patentu č. FR-A-2 536 385.

Odolnost proti oxidaci a korozi této slitiny při teplotě, při níž se používají, je zajištěna jejím vysokým podílem chromu, který vytváří ochranou vrstvu chromia (oxid chromitý Cr_2O_3) na povrchu součástky, která je ve styku s oxidačním prostředím. Plynulá difuze chromu k čelu koroze umožňuje udržovat zásobu chromu za vrstvou oxidů Cr_2O_3 .

Pracovní teploty, při kterých se tato slitina může úspěšně používat, jsou však omezeny na maximální hodnotu v rozsahu 1050 až 1100° C. Nad těmito teplotami je materiál rychle degradován korozí, jakož i tečením.

Tento materiál proto není schopen splnit potřeby technologických postupů, při nichž se vlna vyrábí ze skel, která jsou viskóznější, než běžná skla borosilikátového typu, a jejichž použití vyžaduje teploty, překračující 1100° C.

Pro splnění této potřeby je předmětem vynálezu zejména poskytnutí slitiny se zlepšenou odolností proti korozi, a zvláště proti oxidaci za vysoké teploty, zejména až do teplot v okolí 1300 °C.

Z dosavadního stavu techniky je všeobecně známo, že některé slitiny na bázi žáruvzdornějších kovů než je nikl, mají dobrou odolnost proti korozi způsobené působením skla za zvýšené teploty. V tomto směru je možno zmínit slitinu na bázi kobaltu podle francouzského patentu č. FR-A-2 273 075.

Pro výrobu zvlákňovačů na výrobu vláken které mají dobré mechanické vlastnosti byly rovněž použity i další speciální slitiny, jako jsou například slitiny zpevněné disperzí oxidů (ODS), superslitiny obvykle na bázi niklu

a/nebo železa obsahující v matrici disperzi jemných částíček oxidu, obvykle oxidu yttria. Slitina tohoto typu je popsána zejména v patentu Spojených států amerických č. US-A-5 328 499.

Se známými slitinami je však obtížné dosáhnout teplot nad 1200 - 1250 °C, pokud by neměly odolnost proti oxidaci, srovnatelnou s požadavky průmyslové výroby.

Jako alternativa je známo použití vysoce žáruvzdorných kovů, jako je molybden nebo wolfram, které jsou vybaveny vysokou odolností proti korozi způsobované sklem o vysoké teplotě, jestliže jsou v tomto skle úplně ponořeny. Společným problémem pro tyto žáruvzdorné kovy je však jejich citlivost na prostředí obsahující kyslík. Je to proto, že jejich reaktivita je skutečně velmi vysoká a vede k tvorbě oxidů, které jsou buďto špatnými ochrannými látkami, jako je tomu v případě tantalu nebo niobu, nebo jsou silně těkavé, jako je tomu v případě molybdenu a wolframu, a které jsou zodpovědné za rychlou degradaci, ke které dochází v důsledku koroze při vysoké teplotě.

Dalším cílem vynálezu je zlepšit odolnost proti oxidaci a/nebo korozi kovu nebo slitiny při vysokých teplotách.

Podstata vynálezu

Tyto cíle byly splněny v případě předmětného vynálezu vytvořením dispergované fáze částic oxidu chromitého Cr_2O_3 (chromia) v matrici materiálu. Podle předmětného vynálezu bylo pozorováno, že přítomnost Cr_2O_3 skutečně uvnitř materiálu podporuje tvorbu, a především udržování, ochranné

vrstvy chromia (oxidu chromitého) na povrchu materiálu. Dispergovaná fáze oxidu chromitého Cr_2O_3 může být buď důsledkem dispergování Cr_2O_3 , zavedeného v této formě do materiálu, nebo reakce *in situ*, počínající dispergováním vhodného prekursoru v matrici, který je schopný reagovat v této matrici a případně s matricí za vzniku interního Cr_2O_3 .

Vzhledem k výše uvedenému se vynález vztahuje na slitinu obsahující chrom, typu vytvářejícího oxid chromitý, odolný vůči oxidaci a/nebo korozi, zvláště působením skla zejména při vysokých teplotách, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje v disperzi ve své matrici oxid chromitý Cr_2O_3 a/nebo alespoň jeden prekursor tohoto oxidu.

V tomto popisu se výraz slitina používá běžným způsobem pro označení kovového produktu získaného inkorporováním jednoho jiného prvku nebo více jiných prvků do kovu. Při aplikovaní na předmětný vynález tato definice zahrnuje jak materiály, jejichž matrice je vytvořena kombinací chromu legovaného alespoň jedním dalším kovem, tak i na materiály, jejichž matrice je tvořena čistým chromem, kdy složkou slitiny je v tomto případě oxid chromitý Cr_2O_3 a/nebo jeho určitý prekursor.

Výraz "vytvářející oxid chromitý (chromia)", nebo "vytvářející Cr_2O_3 " znamená slitinu, která v přítomnosti oxidujícího nebo korozivního prostředí, jako je například kyslík ve vzduchu, nebo roztavené sklo, může na svém povrchu vytvořit ochrannou vrstvu chromie (oxidu chromitého Cr_2O_3).

Podle vynálezu je tato schopnost zvýšena přítomností částic chromie Cr_2O_3 a/nebo alespoň jednoho prekursoru

Cr_2O_3 v interní disperzi.

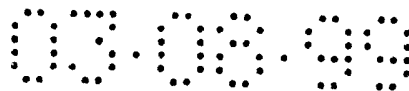
Výraz "prekurzor oxidu Cr_2O_3 " znamená jakoukoliv sloučeninu, která v prostředí matrice může reagovat za vzniku oxidu chromitého Cr_2O_3 , případně prostřednictvím vhodného zpracování, zvláště tepelného zpracování.

Prekurzorem tohoto typu je výhodně kyslíkatá sloučenina kovu, která se v matrici může redukovat sousedními atomy chromu. Vhodnými kyslíkatými sloučeninami jsou oxidy kovů, více oxidujícími než chrom, jako je zvláště železo, nikl, kobalt, například oxid železitý Fe_2O_3 , oxid železnatý FeO , oxid nikelnatý NiO , oxid kobaltnatý CoO . Jako prekurzory oxidu chromitého podle vynálezu je rovněž možné zmínit směsné oxidy chromu a jiného kovu, jako jsou například chromitany železa, niklu nebo kobaltu.

V závislosti na reakční kinetice uvedené prekurzorové sloučeniny může slitina obsahovat po období trvající různý čas v disperzi buď hlavně prekurzor nebo jak oxid chromitý tak i její prekurzor, nebo hlavně oxid chromitý.

Výhodně částice v interní (vnitřní) disperzi, a sice částice oxidu Cr_2O_3 a/nebo prekurzoru (prekurzorů), zabírají alespoň 0,1 % objemu slitiny, výhodně alespoň 0,5 %, výhodněji alespoň 1 % objemu slitiny. Například je tento podíl obecně nejvýše 10 % objemových, zejména nejvýše 5 % objemových. Objemový podíl Cr_2O_3 je nejvýhodněji v rozmezí od 1 % do 10 %, zejména od 1 % do 5 %. Výhodně je podíl dispergovaných částic oxidu chromitého v rozmezí od 2 % do 3 % objemu slitiny.

Interní (vnitřní) částice oxidu chromitého jsou v matrici výhodně distribuovány ve formě nanometrické až



mikrometrické disperze, to znamená, že částice mají výhodně velikost v rozmezí od 1 nanometru do asi 10 mikronů, výhodněji od 1 nm do 10 μm , nejvýhodněji od 0,1 do 5 μm .

Slitina výhodně vděčí za svou schopnost tvorby Cr_2O_3 matrici, která obsahuje chrom v poměru alespoň 10 % hmotnostních, výhodně alespoň 15 % hmotnostních, nejvýhodněji alespoň 20 % hmotnostních slitiny.

Zatímco podle dřívějších zkušeností vysoký podíl chromu nebyl doporučován, vzhledem k paradoxně vysoké rychlosti, s níž se čistý chrom oxiduje, v případě interních disperzí oxidu Cr_2O_3 ve slitině podle vynálezu bylo zjištěno, že má tato oxidace v případě slitin bohatých na chrom rovněž výhodné účinky, neboť bylo zjištěno, že jejich opotřebení v oxidujícím prostředí je méně rychlé.

V určitém provedení vynálezu matrice slitiny obsahuje chrom nebo chrom v kombinaci s alespoň jedním dalším žáruvzdorným kovem, jako je zejména molybden, wolfram, niob, nebo tantal.

Velmi dobrá stabilita těchto žáruvzdorných kovů při vysokých teplotách, které všechny mají teplotu tavení nad 1700 °C, při vysokých teplotách je činí výhodnými pro výrobu nástrojů vystavených velmi vysokým teplotám, zejména až 1300 °C.

V tomto ohledu je možné dávat přednost matricím na bázi molybdenu a chromu; na bázi molybdenu, chromu a wolframu; nebo na bázi wolframu a chromu.

Chrom, jako základní prvek, nebo jako prvek slitiny,

poskytuje materiál s potřebnou tažností, která je potřebná pro namáhání, kterým je nástroj během používání vystaven. Rovněž působí jako zásoba chromu pro tvorbu povrchové vrstvy oxidu chromitého.

Podíly prvků, vytvářejících slitinu, se mohou obecně volit způsobem, který je sám o sobě známý, zejména je možno tyto podíly zvolit na základě odpovídajících fázových diagramů, používaných zvláště pro úpravu mechanických vlastností materiálu.

Jako neomezující příklad je možné uvést následující matrice:

- molybden-chrom, obsahující od 15 do 50 % hmotnostních chromu a od 50 do 85 % hmotnostních molybdenu;
- wolfram-chrom, obsahující od 20 do 99 % hmotnostních chromu a od 1 do 80 % hmotnostních wolframu.

Jako výhodné matrice je možné uvést matrice na bázi molybden-wolfram-chrom, obsahující:

od 10 do 60 % hmotnostních chromu,

výhodně od 20 do 40 % hmotnostních Cr,

od 10 do 50 % hmotnostních Mo,

výhodně od 10 do 50 % hmotnostních Mo, výhodněji od 20 do 40 % hmotnostních Mo,

od 10 do 70 % hmotnostních W,

výhodně od 10 do 50 % hmotnostních W, výhodněji od 20 do 40 % hmotnostních W.

Ve zvláště výhodných matricích podle vynálezu je hmotnostní poměr molybdenu k wolframu ve prospěch wolframu, zejména v rozmezí od 0,3 do 0,6.

Výše uvedené slitiny žáruvzdorných kovů se výhodně připravují slinováním a z tohoto hlediska mohou dále obsahovat slinovací činidlo, jako je například paladium, nebo jiný platinový prvek, výhodně v podílu od 0,1 až 3 % hmotnostních slitiny.

Obecně je výhodné, aby podíl paladia k podílu chromu nebyl příliš vysoký, aby se tak zabránilo vzniku intergranulární fáze Pd- α nasycené chromem v tuhém roztoku, která by svou nízkou teplotou tání vedla ke snížení mechanických vlastností slitiny při vysoké teplotě.

Výhodné složení jednotlivých prvků žáruvzdorné slitiny je následující:

Cr	15 až 42 %
W	25 až 50 %
Mo	12 až 35 %
Pd	0,5 až 1 %

Zbytkové nečistoty < 0,5 % .

Zejména výhodná kompozice žáruvzdorné slitiny má následující složení:

Cr	34 až 40 %
W	27 až 35 %
Mo	27 až 35 %
Pd	0,2 až 1 %

Zbytkové nečistoty < 0,5 % .

Jinou výhodnou kompozicí žáruvzdorné slitiny je zvláště kompozice následujícího složení :

Cr	34 až 42 %
W	33 až 47 %
Mo	12 až 24 %
Pd	0,5 až 1 %

Zbytkové nečistoty < 0,5 %

Zlepšení odolnosti proti oxidaci však není omezeno jen na žáruvzdorní slitiny uvedené výše, ale týká se rovněž dalších slitin, obsahujících chrom. Podle dalšího zvláštního provedení podle vynálezu je tedy matrice na bázi železu, niklu a/nebo kobaltu, v kombinaci s chromem. Zejména je možné uvést matrice na bázi niklu s chromem, kobaltu s chromem, niklu s kobaltem a chromem, niklu se železem a chromem, kobaltu se železem a chromem a kobaltu s niklem, železem a chromem, ve kterých jsou podíly těchto prvků výhodně voleny v následujících rozmezích (uvedených v % hmotnostních):

Cr	10 až 40 %
Ni	10 až 80 %
Co	10 až 80 %
Fe	0 až 40 %

V této souvislosti je možno například uvést matrice niklu s chromem obsahující asi 20 až 30 % hmotnostními Cr, matrice železa s chromem obsahující asi 15 až 25 % hmotnostními Cr, nebo matrice kobaltu s chromem obsahující asi 25 až 35 % hmotnostními Cr.

Rovněž se může uvažovat o maticích typu ODS, založených zejména na bázi niklu s chromem, nebo na bázi niklu s chromem a kobaltem, které jsou zpevněny disperzí oxidu. Oxid v disperzi se může volit zejména ze skupiny oxidů yttria, zirkonia, lanthanu, ceru, hafnia, thoria

a dalších prvků, které jsou schopné vytvářet stálé oxidy, které neoxidují kov nebo kovy v matrici. V tomto typu slitiny s kombinovanou přítomností dispergovaného oxidu chromu a alespoň jednoho oxidu výše uvedeného aktivního prvku může být materiál vybaven současně vynikajícími mechanickými vlastnostmi při vysoké teplotě a lepší odolností proti korozi a/nebo oxidaci.

U všech předchozích slitin vytvářejících oxid chromu, které byly studovány, se zdá, že vnitřní disperze oxidu chromitého Cr_2O_3 vede k lepšímu zakotvení ochranné vrstvy Cr_2O_3 na povrchu materiálu, který je ve styku s oxidující nebo korozivní atmosférou. "Mechanická" stabilita takto získané oxidové vrstvy je přispívajícím faktorem ke zlepšení odolnosti proti oxidaci, protože zmenšuje riziko, že materiál bude erozí obnažen.

Dále je třeba uvést, že i při zvláště nepříznivých podmínkách, při kterých byl materiál podroben mechanickému namáhání, které vede k místnímu porušení oxidové vrstvy roztržením (prasknutím) nebo erozí, bylo zjištěno, že slitiny podle vynálezu mají významnou schopnost rychlého obnovení vrstvy oxidu chromitého, i když byla tato vrstva porušena.

Rovněž se zdá, že přítomnost vnitřního oxidu chromu podporuje tvorbu kompaktnější a hustší povrchové vrstvy tohoto oxidu chromitého, ve které je zpomalena difuze reaktivních látek. Zdá se, že je tomu tak v případě kyslíku, protože rychlost oxidace slitin se vnitřním Cr_2O_3 podle vynálezu je nižší než u slitin, které jsou podobné, avšak neobsahují vnitřní Cr_2O_3 . Podobné zlepšení rovněž bylo pozorováno v případě nitridace.

Obecně je možno konstatovat, že přítomnost částic oxidu chromitého Cr_2O_3 nebo jeho prekurzorů podporuje udržování účinné ochrany proti oxidaci nebo korozi jiného druhu.

Vynález se rovněž týká způsobu výroby slitiny, popsané výše, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje jeden krok, nebo více kroků, při kterých se provádí zpevnění kovových prášků, zejména slinování, lisování (například uniaxiální lisování, nebo isostatické lisování), kování nebo svařování horkem (například vytlačováním nebo válcováním). Tyto různé druhy zpevňování se mohou doplňovat.

V případě slinování se může použít volné slinování, stejně jako slinování pod tlakem technologií uniaxiálního lisování za horka nebo isostatického lisování za horka.

Prvky, vytvářející matici slitiny se jednotlivě v práškové formě smísí na zrnitý materiál s homogenním složením v předběžném kroku mlecího typu, při němž se kovové prášky smísí.

V závislosti na počátečním rozdělení velikosti částic prášků se tato operace zejména provádět tradičními mlecími prostředky nebo prostředky účinnějšími.

V některých případech tedy tento proces může zahrnovat krok předběžného mechanického legování. Tato technologie mletí prášku, vycházející z mletého materiálu obvykle ve formě perliček, umožňuje snížit rozdělení velikostí částic prášků, a to může být případně doprovázeno chemickou reakcí. Tato předběžná reakce může zejména zahrnovat legovací

syntézu, při které se vychází z kovových prášků, k vytvoření intermetalických sloučenin nebo tuhých roztoků, nebo alternativně je možno použít redox reakce mezi prášky.

Tato technologie je výhodná zejména pro dispergování křehké fáze v kovové matici, což je případ výroby slitin ODS.

Existuje řada dostupných možností pro zavedení částic oxidu chromitého Cr_2O_3 do materiálu a ty se mohou používat alternativně nebo v kombinaci:

- přidání oxidu chromu v rozmělněné formě do směsi kovových prášků;
- vytvoření částic oxidu *in situ* z kovového chromu v rozmělněné formě tím, že se tento chrom vystaví působení oxidační atmosféry. V takovém případě se oxidace výhodně provede před mícháním kovových prášků nebo během míchání;
- přidání prekursoru oxidu chromu, zejména oxidované sloučeniny kovu, která se může redukovat chromem, jako je například oxid, v rozmělněné formě ke směsi kovových prášků.

Krok zpevňování za horka se výhodně provádí ve vakuu nebo v inertní atmosféře, aby se zabránilo nežádoucímu znečištění. V přítomnosti prvků, jako je například chrom, které mají vysokou tenzi par, je výhodné pracovat pod tlakem inertního plynu, zejména v oblasti alespoň 5×10^{-5} Pa, spíše než za vakua, alespoň během části lisování. Jako inertní plyn se může například použít argon.

Teplota zpevňování přirozeně závisí na složení matrice slitiny, stejně tak jako na zatížení, které se může použít. Tyto parametry může každý odborník v daném oboru snadno zvolit o sobě známým způsobem.

Jak bylo uvedeno výše, slitiny podle vynálezu umožňují vyrábět předměty, které se mohou používat v oxidačním nebo korozivním prostředí při vysoké teplotě. V tomto ohledu se vynález dále vztahuje na předmět, zejména pro přípravu skla a/nebo jeho zpracování za horka, vyrobený z právě popsané slitiny.

Mezi dalšími použitími může být předmět tohoto typu zejména zvlákňovač pro výrobu skleněné vlny, průvlakový člen pro výrobu textilních skleněných vláken, kelímek pro tavení zeskelnitelného materiálu, součástka pro míchání roztaveného skla, prvek nebo držák sondy, které jsou ponořené do roztaveného skla, tavicí elektroda, a podobně.

Obecně se slitina podle vynálezu může použít pro výrobu výtokových částí pecí nebo dávkovačů pro výrobu materiálu ze zeskelnitelných kompozic. Tato výroba může zahrnovat, jak bylo uvedeno výše, výrobu tak zvaných textilních skleněných vláken používaných pro zpevnění, stejně jako výrobu minerálních vláken, jako jsou skleněná vlákna, nebo struskových vláken, které se běžně používají pro tepelnou nebo akustickou izolaci.

Rovněž tato výroba může zahrnovat proces výroby obalového skla, označovaného jako duté zboží, jako jsou například láhve a nádoby.

Mimo sklářský průmysl se slitiny podle vynálezu mohou používat pro výrobu celé řady předmětů, pokud mají mít vysoký stupeň odolnosti v oxidujícím a/nebo korozivním prostředí, zejména při vysokých teplotách, například pro výrobu součástí žíhacích pecí, elektrických topných

odporníků, nebo alternativně v letectví na výrobu součástí turbin.

Obecně se tyto slitiny mohou používat pro výrobu jakéhokoliv typu součástek ze žáruvzdorných slitin používaných pro práci nebo provoz žíhacích pecí při vysoké teplotě (nad 1100° C). Tyto slitiny mohou být například použity pro výrobu lopatek horkých ventilátorů, ohřívacích držáků, dávkovacích zařízení, atd. Rovněž se mohou použít pro výrobu jakýchkoliv topných odporníků určených pro práci v horké oxidující atmosféře a pro výrobu prvků turbin, které jsou částmi motorů pro pozemní vozidla, námořní plavidla nebo letadla, nebo pro jakoukoliv jinou aplikaci, netýkající se dopravních prostředků, například v elektrárnách.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude v dalším podrobně popsán s pomocí následujících konkrétních příkladů, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu. Vlastnosti a výhody slitin podle vynálezu vyplynou z těchto příkladů.

Tyto příklady budou popsány s pomocí přiložených obrázků, ve kterých:

- na obrázku 1 jsou porovnány vlastnosti isothermické oxidace první slitiny podle vynálezu a srovnávací slitiny neobsahující oxid chromu ve vnitřní disperzi;

- na obrázku 2 je provedeno porovnání vlastností isothermické oxidaci druhé slitiny podle vynálezu a srovnávací slitiny neobsahující oxid chromu ve vnitřní

disperzi;

- na obrázku 3 jsou ukázány vlastnosti isotermické oxidace dalších čtyř slitin podle vynálezu;

- na obrázku 4 je provedeno porovnání vlastností isotermické oxidace tří dalších slitin podle vynálezu a srovnávací slitiny neobsahující oxid chromu ve vnitřní disperzi.

P ř í k l a d 1

Slitina na bázi chromu, molybdenu a wolframu podle vynálezu byla připravena modifikací matrice Cr-Mo-W o následujícím složení (v % hmotnostních)):

Cr	24 %
Mo	37,5 %
W	37,5 %
Pd	1 %

přidáním částic Cr_2O_3 v poměru asi 5 % objemových.

Hmotnostní složení slitiny bylo následující (v % hmotnostních):

Cr	23,4 %
Mo	36,6 %
W	36,6 %
Pd	1,0 %
Cr_2O_3	2,4 %

Molybden ve formě prášku s velikostí částic 2 - 4 μm a wolfram ve formě prášku s velikostí částic 1 - 2 μm byly

nejprve žíhány pod atmosférou vodíku po dobu 1 hodiny při teplotě 900 °C, aby se redukovaly oxidy na povrchu zrn kovu. Pak byl tento prášek smísen s chromem ve formě prášku s velikostí částic 1 μm , s paladiem s velikostí částic 1 až 1,5 μm a s jemně rozmělněným oxidem chromu, načež byl tento produkt pečlivě rozmělněn v achátové třecí misce, aby se získala směs o homogenním složení s jemnými částicemi a se stejnoměrným rozdělením částic oxidu chromu.

Nakonec byl tento prášek slinován pod tlakem pomocí uniaxiálního lisování za horka v lisovací peci LILLIPUT od fy. ECM, která je tvořena grafitovým topným prvkem, hydraulickou jednotkou, která umožňuje aplikovat zatížení až 10 000 daN ve středu pece pomocí pístu, jakož i primární vakuovou stanicí a napájecí stanicí inertního plynu (argon).

Směs prášků byla nejprve zhutněna na tabletu o průměru 15 mm v dutině grafitové formy slisováním prášku za okolní teploty zatížením asi 100 kg.

Potom následovalo vlastní slinování prováděné za těchto podmínek:

- zvyšování teploty nízkou rychlostí (10 - 15° C/min) v krocích až do 1200 °C pod dynamickým primárním vakuem a zatížením 5 MPa;

- následné aplikování proudu argonu a pokračující pomalé zvyšování teploty s dlouhou prodlevou (asi 60 minut) při teplotě 1370° C a s další dlouhou prodlevou (asi 120 minut) při teplotě 1420° C stále pod tlakem 27 MPa;

- teplotní skok z teploty 1420 °C na okolní teplotu pod nulovým zatížením a pod proudem argonu.

Po slinování je možno provést žíhání, jednak za účelem

snížení zbytkových napětí, která mohly vzniknout během chlazení, a jednak za účelem zlepšení homogenity slitiny, pokud je to potřeba. Výhodné podmínky žíhání jsou následující :

- zvýšení teploty na 1370 °C, pak prodleva po 2 hodiny při teplotě 1370 °C pod proudem vodíku;
- pak zvýšení teploty na 1420 °C a prodleva po 24 dobu hodin při teplotě 1420 °C pod proudem argonu;
- chlazení na teplotu okolí.

Získaná slitina byla zkoumána běžnými postupy optickým mikroskopem, elektronovým skanovacím mikroskopem (SEM) a mikroanalýzou Castaingovou sondou.

Výsledkem syntézy byla homogenní slitina s velikostí zrn v oblasti 50 μm , kde zrna oxidu chromitého Cr_2O_3 o šířce několika mikrometrů byla stejnoměrně rozdělena na rozhraní zrn ve slitině. Bylo ověřeno, že objem, zaujímaný zrny oxidu chromitého Cr_2O_3 představovaly asi 5 % objemu slitiny.

Vlastnosti slitiny, týkající se oxidace při vysoké teplotě, byly vyhodnocovány termogravimetrickou metodou, při které se měřil přírůstek hmoty slitiny (označující množství vytvořeného oxidu) jako funkce času v komoře zahřáté na teplotu 1300 °C. Všeobecné podmínky byly tyto:

- zvyšování teploty s isotermálními prodlevami v krocích po 10 °C/minutu;
- trvání isotermální prodlevy po dobu 100 hodin při teplotě 1300 °C;
- snížení teploty na okolní teplotu rychlostí 10 °C/minutu; při tom se pec proplachuje proudem suchého syntetického vzduchu v množství 1,5 litru/hodinu.

Výsledky jsou znázorněny na grafu na obrázku 1 jako přírůstek hmoty (v mg/cm^2) na jednotku času (v hodinách).

Srovnávací příklad 1

Připravila se slitina se stejnou matricí, jako slitina v příkladu 1, avšak bez přidání oxidu chromu k práškům kovových prvků.

Hmotnostní složení této slitiny bylo tedy následující:

Cr	24 %
Mo	37,5 %
W	37,5 %
Pd	1 %

Podmínky pro přípravu byly stejné jako v příkladu 1 a její vlastnosti co do oxidace jsou rovněž znázorněny na obrázku 1.

Obrázek 1 ukazuje, že přírůstek hmoty slitiny z příkladu 1 (křivka 1) je nižší než u srovnávací slitiny bez přídavku oxidu chromu (křivka 1, porovnávací provedení) a že tedy přídavek interního Cr_2O_3 zlepšuje odolnost proti oxidaci.

P ř í k l a d 2

Podobným způsobem jako v příkladu 1 se připravila slitina na bázi chromu s molybdenem a wolframem podle vynálezu, která má vyšší podíl chromu. Její hmotnostní složení bylo následující:

Cr	37,9 %
Mo	29,2 %
W	29,2 %
Pd	1,0 %
Cr ₂ O ₃	2,7 %

Podmínky při přípravě byly stejné jako v příkladu 1. Případně může tento postup zahrnovat krok předběžného mechanického legování: po vyžehání molybdenu a wolframu pod atmosférou vodíku se kovové prášky zavedou do nádoby, obsahující kuličky z temperované oceli v atmosféře vysušeného argonu. Hermeticky uzavřená nádoba byla potom položena na planetový mlýn a prášky byly rozemílány ve třech hodinových chodech se čtvrt hodinovou prodlevou mezi nimi, aby se zabránilo nadměrnému zahřátí.

Výsledkem syntézy byla slitina, jejíž velikost částic je v rozmezí 15 až 20 μm , kde zrna oxidu chromu jsou dispergována stejnoměrně na rozhraních zrn a zabírají asi 5 % objemu slitiny.

Stejně jako v příkladu 1 byla tato slitina hodnocena termogravimetrickou metodou při teplotě 1300 °C. Termogram (křivka 2a) znázorněný na obrázku 2 ukazuje, že kinetika oxidace je přerušena úseky s rychlou ztrátou hmotnosti, následovanou v relativně krátkém čase normálním kinetickým chováním (s výjimkou těchto přerušení, viz křivka 2b, je kinetické chování stejného druhu jako v příkladu 1).

Rychlé ztráty hmotnosti se zdají být vyvolány místními lomy v oxidové vrstvě, hlavně na hranách oxidovaného plátku. Obnovení normálního chování naznačuje, že slitina je schopna zacelit svou povrchovou vrstvu oxidu chromu, když v ní

vzniknou poruchy.

Slitina z příkladu 2 je skutečně vysoce odolná, protože odolává oxidaci při teplotě 1300 °C po dobu 325 hodin.

Srovnávací příklad 2

Připravila se slitina se stejnou matricí jako v příkladu 2, avšak bez přídavku oxidu chromu k práškům kovových prvků.

Její hmotnostní složení bylo tedy následující :

Cr	39 %
Mo	30 %
W	30 %
Pd	1 %

Oxidační vlastnosti této srovnávací slitiny jsou rovněž znázorněny ve formě termogramu (křivka 2, porovnávací provedení) na obrázku 2.

Srovnávací slitina 2 má velmi odchylné oxidační chování proti slitině 2; počíná oxidací s mírným vzrůstem hmotnosti, představujícím omezenou tvorbu povrchové ochranné vrstvy oxidu chromu, pak přírůstek hmotnosti náhle klesne, což ukazuje neopravitelné porušení této povrchové vrstvy a celkové znehodnocení materiálu.

Zejména se zdá, že povrchová vrstva oxidu srovnávací slitiny je vysoce namáhaná a proto praská a ztrácí svou nepropustnost pro dusík. Nitridace obnaženého chromu

urychluje korozi slitiny, která se rychle stává úplnou.

Přítomnost částic oxidu chromu ve vnitřní disperzi ve slitině 2 umožňuje tento problém zhojit a dovoluje, aby materiál odolával korozi tvorbou trvalé ochranné vrstvy Cr_2O_3 na povrchu.

P ř í k l a d y 3 až 6

Tyto příklady se rovněž týkají slitin na bázi chromu s molybdenem a wolframem, ve kterých nyní hmotnostní poměr molybdenu k wolframu převažuje ve prospěch wolframu.

Podmínky přípravy byly v podstatě stejné jako v příkladu 1 s výjimkou toho, že konečný krok žíhání byl následující:

- vypuštěn v příkladech 3 a 5,
- prováděn v příkladech 4 a 6 při teplotě 1600°C , udržované po 24 hodin.

Základní charakteristiky těchto slitin jsou vyznačeny v následující tabulce.

	Složení (% hmotnostní)	Mo/W	Žihání
Př. 3	Cr 38,5 % Mo 19,8 % W 39,5 % Pd 1 % Cr ₂ O ₃ 1,2 % (2,5 % obj.)	0,5	žádné
Př. 4	Cr _{38,5} Mo _{19,8} W _{39,5} Pd ₁ (CrO) _{1,2}	0,5	24 h/1600° C
Př. 5	Cr 38,5 % Mo 14,2 % W 44,4 % Pd 1 % Cr ₂ O ₃ 1,2 % (2,5 % obj.)	0,33	žádné
Př. 6	Cr _{38,5} Mo _{14,2} W _{44,4} Pd ₁ (Cr ₂ O ₃) _{1,2}	0,33	24 h/1600° C

Výsledky termogravimetrických zkoušek, znázorněné na obrázku 3 (křivky 3, 4, 5 a 6 jsou termogramy slitin z příkladů 3, 4, 5 a 6) ukazují, že tyto čtyři slitiny dokonale odolávají oxidaci po dobu alespoň 100 hodin při teplotě 1300 °C; odolnost může velmi snadno přesáhnout 150 hodin.

P ř í k l a d 7

Slitina niklu s chromem podle vynálezu se připravila modifikací matrice Ni-Cr o následujícím složení (v % hmotnostních):

Ni	70 %
Cr	30 %

přidáním částic Cr₂O₃ v podílu asi 5 % objemových.

Hmotnostní složení slitiny je následující (v %
hmotnostních):

Ni	67,8 %
Cr	29,0 %
Cr ₂ O ₃	3,2 %

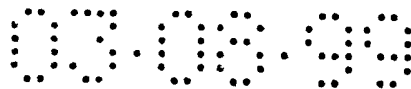
Kovy v práškové formě se smísily s jemně rozmělněným oxidem chromu a pečlivě se třely v achátové třecí misce, aby se získala směs homogenního složení s jemným a stejnoměrným rozdělením částic oxidu chromu.

Prášky, v práškové tabletě o průměru 15 mm, slisované při teplotě okolí pod zatížením asi 100 kg, se pak slinovaly pod tlakem uniaxiálním lisováním za horka v lisovací peci z příkladu 1.

Vlastní slinování se provádělo s dlouhou prodlevou (asi 60 minut) při teplotě 1000 °C pod zatížením 27 MPa a s další dlouhou prodlevou (asi 120 minut) při teplotě 1100 °C, stále pod zatížením 27 MPa.

Stejně jako v předchozích příkladech se použil mikroskop pro kontrolu, zda získaná slitina je homogenní a zda zrnka oxidu chromitého Cr₂O₃ o šířce několika mikronů jsou stejnoměrně rozdělena na rozhraní zrn slitiny. Podle tohoto provedení bylo zjištěno, že objem zrnek Cr₂O₃ zabírá asi 5 % objemu slitiny.

Vlastnosti slitiny, co do oxidace při vysoké teplotě, se vyhodnocovaly termogravimetrickou metodou při teplotě 1300 °C za výše popsaných podmínek po dobu asi sto hodin



a jsou graficky znázorněny na thermogramu 7 na obrázku 4.

Konstanta K_p parabolické kinetiky oxidace je řádu $2,6 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pozorování zoxidovaného materiálu pomocí skanovacího elektronového mikroskopu v režimu odražených rozptýlených elektronů ukázalo přítomnost velmi pravidelné a dokonale kompaktní vrstvy oxidu chromu o tloušťce asi $50 \mu\text{m}$, přilnuté ke slitině.

Vlastnosti této slitiny v přítomnosti korozivního prostředí tvořeného roztaveným sklem byly zjišťovány elektrochemickou zkouškou spočívající v měření pasivačního potenciálu slitiny při ponoření do lázně roztaveného skla o teplotě 950°C . Měření se prováděla v uspořádání se 3 elektrodami: pracovní elektrodou ze slitiny 7, platinovou protielektrodou a zirkonovou referenční elektrodou. Pracovní elektroda byla rotační elektrodou, což umožnilo zdokonalit doplňování skla okolo elektrody a simulovat erozi, působící na materiál při použití.

Za zkušebních podmínek vykázala křivka proud/potenciál u slitiny 7 pasivační vrchol pro potenciál v oblasti $-1,1 \text{ mV}$ s pasivačním proudem asi $5,0 \text{ mA/cm}^2$. Intensita pasivačního píku je indikací inverzní hodnoty kapacity slitiny pro vytváření a udržování své povrchové ochranné vrstvy oxidu chromitého.

Srovnávací příklad 7

Za podmínek příkladu 7 se připravila srovnávací slitina 7, která neobsahovala oxid chromu v interní

disperzi. Její složení odpovídalo výše použité matici,
a sice:

Ni	70 %
Cr	30 %

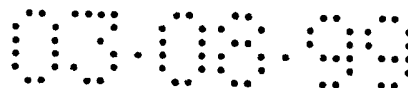
Tato slitina byla podrobena stejné termogravimetrické zkoušce při teplotě 1300° C, přičemž její charakteristika je znázorněna termogramem 7 (porovnávací provedení) na obrázku 4.

Přírůstek hmoty srovnávací slitiny 7 je zřetelně vyšší než u slitiny 7, což ukazuje nižší odolnost proti oxidaci. Konstanta K_p parabolické kinetiky oxidace srovnávací slitiny 7 je řádu $3,9 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pozorování zoxidovaného materiálu skanovacím elektronovým mikroskopem ukázalo strukturální rozdíly povrchové vrstvy Cr_2O_3 ve srovnání se slitinou 7, přičemž vrstva byla méně kompaktní a vykazovala značný počet trhlin.

Vlastnosti této slitiny v přítomnosti korozivního prostředí tvořeného roztaveným sklem jsou charakterizovány elektrochemickými měřeními, popsány v příkladu 7.

Za stejných zkušebních podmínek vykazuje křivka proud/potenciál u srovnávací slitiny 7 pasivační pík při stejném potenciálu v oblasti -1,1 mV při pasivačním proudu asi $6,3 \text{ mA/cm}^2$. Intenzita pasivačního vrcholu indikuje inverzní hodnotu kapacity slitiny k vytváření a udržování své povrchové ochranné vrstvy oxidu chromitého.



P ř í k l a d 8

Připravila se další slitina na bázi niklu a chromu podle vynálezu, jako v příkladu 7, modifikací stejné matrice Ni-Cr přidáním částic Cr_2O_3 v poměru asi 1 % objemového.

Hmotnostní složení slitiny bylo následující (v % hmotnostních):

Cr	69,5 %
Ni	29,8 %
Cr_2O_3	0,6 %

Oxidační vlastnosti slitiny 8 se vyhodnocovaly termogravimetrickou metodou při teplotě 1300 °C za stejných podmínek, přičemž tyto hodnoty jsou graficky znázorněny termogramem 8 na obrázku 4.

Porovnání termogramů 7 a 8 ukazuje, že slitina 8 vykazuje vyšší odolnost proti korozi, než slitina 7, přičemž konstanta parabolické kinetiky oxidace K_p je řádu $2,0 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

P ř í k l a d 9

Připravila se další slitina na bázi niklu a chromu podle vynálezu, jako v příkladu 7, modifikací stejné matrice Ni-Cr přidáním částic Cr_2O_3 v poměru asi 2,5 % objemových.

Hmotnostní složení slitiny bylo následující (v % hmotnostních):

Cr	68,9 %
Ni	29,5 %
Cr ₂ O ₃	1,6 %

Oxidační vlastnosti slitiny 8 se vyhodnocovaly termogravimetrickou metodou při teplotě 1300 °C za stejných podmínek, přičemž tyto hodnoty jsou graficky znázorněny termogramem 9 na obrázku 4.

Porovnání termogramů 7, 8 a 9 ukazuje, že slitina 9 vykazuje vyšší odolnost proti oxidaci, než slitiny 7 a 8, což značí, že optimální koncentrace oxidu chromitého je okolo 2,5 % objemových. Konstanta parabolické kinetiky oxidace K_p je řádu $1,8 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pozorování zoxidovaného materiálu pomocí skanovacího elektronového mikroskopu v režimu odražených rozpýlených elektronů poskytlo výsledky podobné výsledkům v příkladu 7, avšak s lepší adhezí oxidové vrstvy ke slitině.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Slitina, obsahující chrom, schopná vytvářet na svém povrchu vrstvu oxidu chromu odolnou proti oxidaci a/nebo korozi, zejména působením skla a zvláště při vysoké teplotě, **vyznačující se tím**, že ve své matrici obsahuje v disperzi oxid chromitý Cr_2O_3 a/nebo alespoň jeden prekursor tohoto oxidu.

2. Slitina podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že částice v disperzi zaujímají od 0,1 do 10 % objemových slitiny, výhodně od 1 do 5 %.

3. Slitina podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že alespoň jedním prekurzorem oxidu chromu je kyslíkatá sloučenina kovu, redukovatelná chromem.

4. Slitina podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že částice oxidu chromu mají velikost v rozmezí od 1 nm do 10 μm .

5. Slitina podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že matrice slitiny je matricí z chromu nebo obsahující chrom, v kombinaci s alespoň jedním dalším žáruvzdorným kovem, jako je zejména molybden, wolfram, niob nebo tantal, zvolená zejména z matric na bázi molybdenu s chromem, molybdenu s chromem a wolframem, a wolframu s chromem.

6. Slitina podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že její matrice obsahuje (v % hmotnostních):

od 10 do 60 % Cr

od 10 do 50 % W

od 10 do 70 % Mo.

7. Slitina podle nároku 5 nebo 6, vyznačující se tím, že dále obsahuje slinovací činidlo, jako je například paladium, nebo jiný platinový kov, zejména v množství od 0,1 do 3 % hmotnostních.

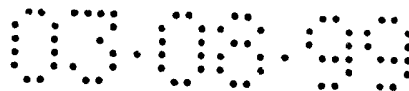
8. Slitina podle některého z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že matricí je matrice na bázi železa, niklu a/nebo kobaltu v kombinaci s chromem.

9. Slitina podle nároku 8, vyznačující se tím, že tato matrice je zvolena z matric na bázi niklu s chromem, kobaltu s chromem, niklu s kobaltem a chromem, niklu s železem a chromem, kobaltu s železem a chromem, a kobaltu s niklem, železem a chromem, ve kterých se podíly těchto prvků volí v následujících rozmezech (v % hmotnostních):

Cr	10 až 40 %
Ni	10 až 80 %
Co	10 až 80 %
Fe	0 až 40 %.

10. Slitina podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že dále obsahuje v disperzi v matrici alespoň jeden oxid zvolený z oxidů yttria, lanthanu, ceru, zirkonia, hafnia a thoria.

11. Způsob přípravy slitiny podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že obsahuje jeden



krok, nebo více kroků, zhutňování kovových prášků za horka, zejména slinování, lisování, kování, nebo svařování.

12. Způsob podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že obsahuje předběžný krok, při kterém se kovové prášky mísí, zejména mletím, například mechanickým legováním.

13. Způsob podle nároku 11 nebo 12, **vyznačující se tím**, že oxid chromitý Cr_2O_3 se dodává v rozmělněné formě do kovových prášků.

14. Způsob podle některého z nároků 11 až 13, **vyznačující se tím**, že částice oxidu chromitého Cr_2O_3 se vytvářejí *in situ* z kovového chromu vystavením chromu oxidační atmosféře.

15. Způsob podle některého z nároků 11 až 14, **vyznačující se tím**, že se do kovových prášků přidává alespoň jeden prekurzor oxidu chromitého Cr_2O_3 v rozmělněné formě.

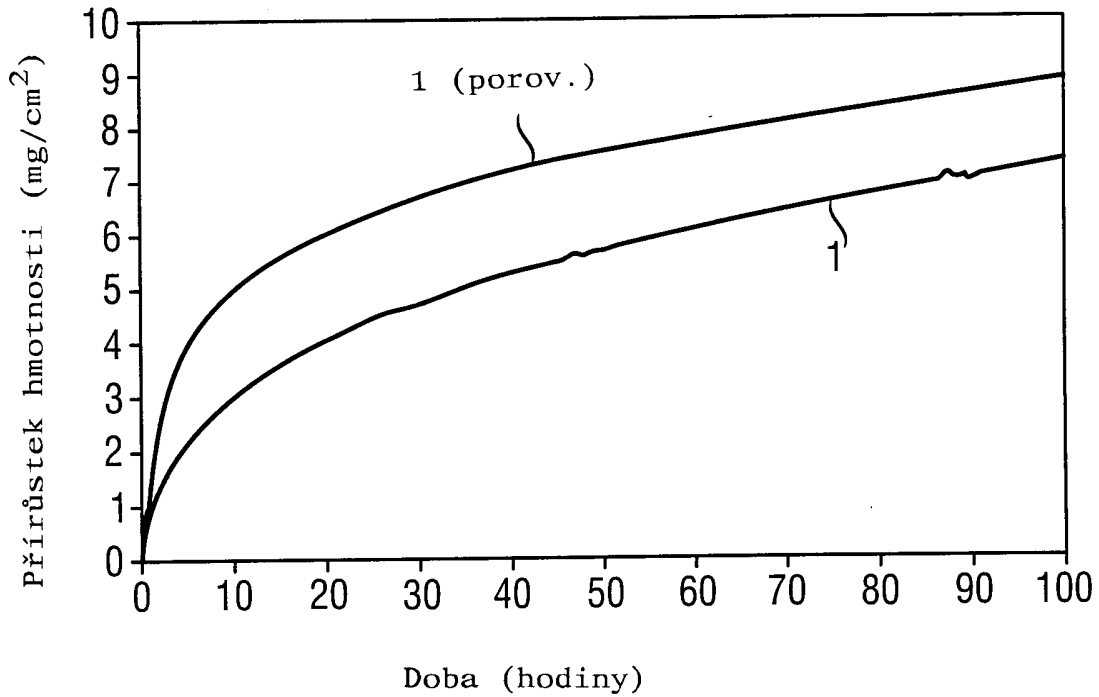
16. Předmět, zejména předmět, který se může použít pro výrobu a/nebo pro přetváření skla za horka, vyrobený ze slitiny podle některého z nároků 1 až 10.

Zastupuje :

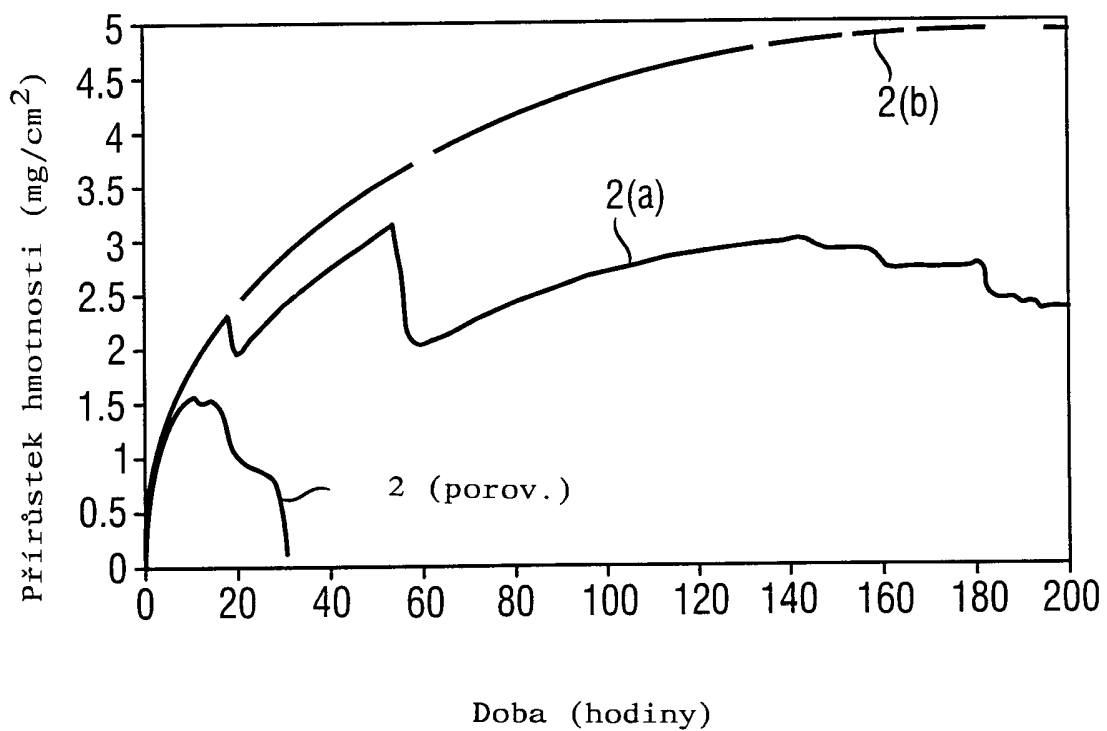
Dr. Miloš Všetečka

1/2

Obr. 1

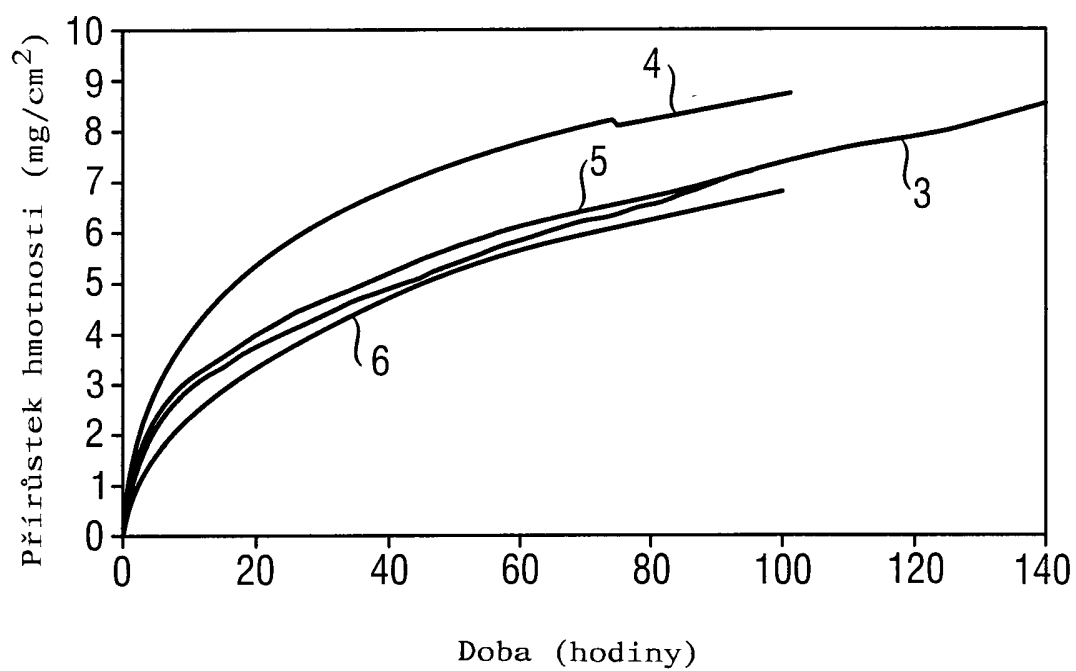


Obr. 2



2/2

Obr. 3



Obr. 4

