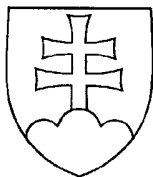


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **1226-92**
(22) Dátum podania: **22.04.1992**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **91/05097**
(32) Dátum priority: **25.04.1991**
(33) Krajina priority: **FR**
(40) Dátum zverejnenia: **18.11.1992**
(45) Dátum zverejnenia udelenia
vo Vestníku: **12.03.2001**
(86) Číslo PCT:

(11) Číslo dokumentu:

281 434

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl⁷:

C 22C 19/05
C 22F 1/10
C 03B 37/04

(73) Majiteľ patentu: ISOVER SAINT-GOBAIN, Courbevoie, FR;

(72) Pôvodca vynálezu: Vasseur Stella, Nancy, FR;

(74) Zástupca: Bezák Marián, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov vynálezu: **Zliatina na báze niklu na odstredivky na výrobu sklenených vlákien a spôsob tepelného spracovania zliatiny**

(57) Anotácia:

Je opísaná zliatina na báze niklu na odstredivky na výrobu sklenených vlákien, ktorá obsahuje (v % hmotnostných): chróm 27,5 až 29,5 %, volfrám 6,5 až 7,8 %, uhlík 0,69 až 0,73 %, železo 7 až 10 %, pričom prípadne je obsiahnutý kremík a mangán, každý maximálne v množstve až 0,9 % hmotnostných, pričom zvyšok tvorí v podstate nikel a ktorá vo svojej kryštalickej štruktúre obsahuje karbidy typu $M_{23}C_6$, kde M je ekvivalentný chróm, to znamená chróm a/alebo volfrám, kremík alebo zirkónium, pričom obsah tohto ekvivalentného chrómu je maximálne 38 % hmotnostných a karbidy $M_{23}C_6$ sú v podstate sekundárne. Tepelné spracovanie zahŕňa zvyšovanie teploty na hodnotu zotrvania a udržiavanie na tejto hodnote určitý čas zvolený tak, aby primárne karbidy, vzniknuté pri odlievaní, boli v podstate premenené na málo objemné a homogénne rozptýlené sekundárne karbidy.

Oblasť techniky

Vynález sa týka zliatiny na báze niklu, určenej na výrobu odstredieviek. Táto zliatina je zvlášť vhodná na výrobu odstredieviek, vyrábajúcich sklenené vlákna. Okrem toho sa vynález týka spôsobu tepelného spracovania zliatiny na báze niklu.

Doterajší stav techniky

Odstredivka tohto typu sa otáča okolo svojej zvislej osi rýchlosťou rádovo 800 až 4000 otáčok za minútu. Na jej obvodovej stene je upravené množstvo otvorov. Prstencová spaľovacia komora, priliehajúca k odstredivke, produkuje zostupný prúd plynov pozdĺž obvodovej steny odstredivky, ktorý strháva tenké pramene skla, vystupujúce z otvorov, za vzniku skleneného vlákna malých rozmerov.

Roztavené sklo sa uvádza do odstredivky a je pôsobením odstredivej sily vrhané k vnútornému povrchu obvodovej steny odstredivky. Roztavené sklo prechádza otvorom v tejto stene. Tenké sklenené pramene, vznikajúce mimo odstredivky, sú potom odťahované pôsobením plynného prúdu.

Odstredivka je vystavená trojnásobnému namáhaniu: tepelné šoky pri zastavení a rozbehu, tečenie za tepla vplyvom odstredivých síl a korózia zvlákňovacích otvorov účinkom skla. Prevádzkové teploty sú napríklad rádovo 1000 až 1200 °C. Pri týchto teplotách má sklo vhodnú viskozitu.

S ohľadom na obzvlášť náročné prevádzkové podmienky sa odstredivky používajú po relatívne dlhý čas postupne opotrebovávajú. Nutnosť výmeny odstredivky môže nastať z rôznych dôvodov, ako je deformácia ťažného pásika, vznik vodorovných alebo zvislých trhlín a opotrebovanie otvorov vo veľkom rozsahu.

V praxi je najčastejším dôvodom na výmenu odstredivky deformácia obvodového pásu, ktorá sa prejavuje ako zhoršenie kvality vyrábaných vlákien. Táto deformácia je spojená jednak s účinkami odstredovania na obvodový pás a jednak s jeho zoslabením eróziou otvorov. Avšak zlepšenie odolnosti voči korózii a deformácii nemožno oddeliť od problémov súvisiacich s krehkosťou zliatiny. Obzvlášť dôležité je zabrániť prasknutiu odstredivky počas prevádzky. Preto je nutné zvoliť zliatinu na odstredivky takým spôsobom, aby mala jednak dobrú odolnosť voči deformácii a zároveň, aby nebola príliš krehká. Pretože tieto dve charakteristiky sú aspoň sčasti protichodné, je potrebné nájsť kompromisné riešenie.

Zliatiny na báze niklu a chrómu, používané na konštrukciu odstredieviek tohto typu, sú z doterajšieho stavu techniky známe, hlavne z patentu FR 2 459 783. Tento patent odporúča zloženie zliatiny relatívne presne, pokiaľ ide o hlavné zložky a hlavne s ohľadom na obsah uhlíka.

Odstredivky, vyrobené zo známych zliatin, majú všeobecne zlepšené vlastnosti. Celkovo majú tieto odstredivky uspokojivú životnosť. Avšak sa zistilo, že niektoré odstredivky, zodpovedajúce znakom uvedeného patentu, vykazovali podstatne kratší ako priemerný čas životnosti bez toho, aby bolo možné tieto prípady akokoľvek vysvetliť, a teda predvídať.

Podstata vynálezu

Za tohto stavu sa podľa predmetného vynálezu hľadalo riešenie, umožňujúce systematickú výrobu odstredieviek s

požadovaným časom životnosti. Snahou teda bolo odstrániť všetky dôvody predčasného opotrebovania odstredieviek.

Tento výsledok sa podľa predmetného vynálezu dosiahol stanovením konkrétnej štruktúry zliatiny, hlavne charakteru a morfológie karbidov v zliatine. Rovnako sa stanovili charakteristiky a metalurgické procesy počas výroby odstredivky, ktorým možno tento výsledok dosiahnuť.

Podstatou riešenia podľa vynálezu je zliatina na báze niklu na odstredivky na výrobu sklenených vlákien, ktorá obsahuje (v % hmotnostných):

chróm	27,5 až 29,5 %
volfrám	6,5 až 7,8 %
uhlík	0,69 až 0,73 %
železo	7 až 10 %

pričom prípadne je obsiahnutý kremík a mangán, každý maximálne v množstve až 0,9 % hmotnostného, pričom zvyšok tvorí v podstate nikel, a ktorá vo svojej kryštalickej štruktúre obsahuje karbidy typu $M_{23}C_6$, kde M je ekvivalentný chróm, to znamená chróm a/alebo volfrám, kremík alebo zirkónium, pričom obsah tohto ekvivalentného chrómu je maximálne 38 % hmotnostných a karbidy $M_{23}C_6$ sú v podstate sekundárne.

Obsah ekvivalentného chrómu, čo je chróm a/alebo volfrám, kremík alebo zirkónium, je vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu 35 až 38 % hmotnostných, pričom podľa ešte výhodnejšieho vyhotovenia je obsah ekvivalentného chrómu 35,5 až 37 % hmotnostných.

Vo výhodnom vyhotovení má zliatina podľa vynálezu nasledujúce zloženie (v percentách hmotnostných):

nikel	54,5 až 58 %
chróm	27,5 až 28,5 %
volfrám	7,2 až 7,6 %
uhlík	0,69 až 0,73 %
kremík	0,6 až 0,9 %
mangán	0,6 až 0,9 %
železo	7 až 10 %

Do rozsahu predmetného vynálezu rovnako patrí postup tepelného spracovania zliatiny vyrobenej odliatím, pričom táto zliatina obsahuje (v % hmotnostných):

chróm	27,5 až 29,5 %
volfrám	6,5 až 7,8 %
uhlík	0,69 až 0,73 %
železo	7 až 10 %

pričom prípadne kremík a mangán, pričom zvyšok tvorí v podstate nikel a obsah ekvivalentného chrómu, čo je chróm a/alebo volfrám, kremík alebo zirkónium, je maximálne 38 % hmotnostných, na odstredivky na sklenené vlákna, ktorého podstata spočíva v tom, že tepelné spracovanie zahŕňa zvyšovanie teploty na hodnotu zotrvania a udržiavania na tejto hodnote určitý čas zvolený tak, aby primárne karbidy, vzniknuté pri odlievaní, boli v podstate premenené na málo objemné a homogénne rozptýlené sekundárne karbidy.

Vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu je rýchlosť zvyšovania teploty zvolená dostatočne vysoká, aby vylúčila súčasnú prítomnosť fázy tvorby zárodkov a zhlukovania karbidov.

Zvyšovanie teploty sa vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu pri tepelnom spracovaní uskutočňuje rýchlosťou aspoň 3 °C/minútu.

Vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu teplota zotrvania pri tepelnom spracovaní nie je vyššia ako 1000 °C a výhodná je nižšia ako 900 °C.

Výhodne sa tepelné spracovanie udržiava na teplote zotrvania aspoň 5 hodín. Najvýhodnejšie podľa vynálezu je vyhotovenie, podľa ktorého sa teplota tepelného spracovania udržiava aspoň 8 hodín.

Vynález vychádza zo zloženia známych zliatin Ni - Cr, pričom podľa uvedeného vynálezu podstata tejto zliatiny spočíva v tom, že obsahuje (v % hmotnostných):

chróm	27,5 až 29,5 %
volfrám	6,5 až 7,8 %
uhlík	0,69 až 0,73 %
železo	7 až 10 %

a ďalej karbidy typu $M_{23}C_6$, kde M je chróm alebo tzv. „ekvivalentný“ kov. Tieto karbidy sú jemne dispergované v štruktúre, čo zaručuje optimálne vlastnosti vyrábaných odstrediviek.

Podľa predmetného vynálezu bola v praktických mierkach preukázaná skutočnosť, ktorá bude podrobnejšie opísaná v súvislosti s príkladmi vyhotovenia, že vlastnosti odstrediviek, hlavne ich odolnosť voči plastickému toku, súvisia s prítomnosťou karbidov presne definovanej povahy a morfológie. Potom, čo boli podľa vynálezu identifikované tieto štruktúrne elementy zliatin na odstredivky, bolo možné prikrčiť k stanoveniu podmienok, ktoré určujú alebo aspoň podporujú vznik týchto štruktúrnych elementov.

Podľa vynálezu sa prvýkrát rozpoznala nutná úloha karbidov v mechanizmoch, od ktorých závisí kontrola plastického toku materiálu, z ktorého je odstredivka vyrobená. Tieto karbidy môžu vstupovať do procesov vzhľadom na svoju schopnosť blokovať dislokácie v kovovej mriežke. Tieto dislokácie sú však účinne blokované iba vtedy, ak sú dané karbidy v dostatočne jemnom a dispergovanom stave.

Na základe vlastností zliatin, používaných prv pre svoju schopnosť spĺňať rôzne požiadavky, hlavne mechanickú a chemickú odolnosť pri príslušných teplotách, sa podľa predmetného vynálezu preukázalo, že v snahe o získanie dobrej odolnosti voči plastickému toku by mali byť karbidy prítomné v zliatine z hľadiska štruktúry v čo najvyššom obsahu vo forme $M_{23}C_6$, kde M je chróm alebo ekvivalentný kov (čo je volfrám, kremík, zirkónium).

Výskumy vykonávané podľa vynálezu preukázali zložitost' mechanizmov, vedúcich k týmto konkrétnym karbidom. Táto zložitost' vyplýva z rôzneho charakteru fáz, vyskytujúcich sa pri tuhnutí roztavennej zliatiny a pri prípadnom nasledujúcom tepelnom spracovaní.

V praxi sa tieto odstredivky vyrábajú odlievaním roztavennej zliatiny. Odlievanie odstredivky sa zvyčajne podrobuje tepelnému spracovaniu kvôli zmene štruktúry, ktoré nemožno dosiahnuť priamo tuhnutím pri odlievaní.

Tepelné spracovanie zliatiny podľa vynálezu ovplyvňuje hlavne vzhľad a distribúcia karbidov v matrici.

V ďalšom texte sa ako „primárne karbidy“ označujú karbidy, vyskytujúce sa po roztavení a ako „sekundárne karbidy“ sa označujú karbidy, vyskytujúce sa po tepelnom spracovaní.

Podľa vynálezu sa navrhuje zloženie zliatiny obsahujúce taký podiel chrómu a volfrámu, aby v konečnej kryštalickej štruktúre zliatiny boli obsiahnuté karbidy typu $M_{23}C_6$, ktoré sú z ďalej uvedených dôvodov v podstate sekundárne a sú homogénne distribuované v matrici.

Aby sa podporil vznik sekundárnych karbidov $M_{23}C_6$, nie je ekvivalentný obsah chrómu podľa vynálezu výhodne vyšší ako 38 % hmotnostných a výhodne je najviac 37 % hmotnostných.

Okrem toho na zachovanie dobrej odolnosti voči korózii za vysokej teploty nie je ekvivalentný obsah chrómu podľa vynálezu výhodne nižší ako 35 % hmotnostných a prednostne nie je nižší ako 35,5 % hmotnostných.

Z hľadiska zlepšenia odolnosti voči korózii za vysokej teploty a odolnosti voči tečeniu podľa vynálezu je obsah chrómu v rozmedzí od 27,5 % hmotnostných až 29,5 %

hmotnostných, výhodne 27,5 % hmotnostných až 28,5 % hmotnostných.

Volfrám prispieva k tvrdosti zliatiny a odolnosti voči tečeniu. Jeho obsah je v rozmedzí od 6,5 % hmotnostných do 7,8 % hmotnostných a výhodne v rozmedzí od 7,2 % hmotnostných do 7,6 % hmotnostných.

Uhlík predstavuje prvok, ktorý je nevyhnutný pre vznik karbidov. Jeho obsah je v rozmedzí od 0,69 % hmotnostných do 0,73 % hmotnostných.

Železo je v zliatine obsiahnuté v malom množstve. Toto železo zlepšuje odolnosť voči sulfidácii, lebo zliatiny na báze niklu sú veľmi citlivé voči síre, obsiahnutej v použitých sklách. Jeho obsah je výhodne v rozmedzí od 7 % hmotnostných do 10 % hmotnostných.

V zliatine môžu byť prípadne obsiahnuté ďalšie prvky, buď pridávané v stanovenom množstve s hlavnými prvkami alebo ako doplnkové prvky na zlepšenie určitých vlastností.

Napríklad možno uviesť, že malé množstvo kremíka v zliatine podľa vynálezu, v rozmedzí od 0,6 % hmotnostných do 0,9 % hmotnostných, zvyšuje tvrdosť zliatiny a jej odolnosť voči tečeniu.

Zliatina podľa vynálezu má výhodne toto zloženie (% hmotnostných):

nikel	54,5 až 58 %
chróm	27,5 až 26,5 %
volfrám	7,2 až 7,6 %
uhlík	0,69 až 0,73 %
kremík	0,6 až 0,9 %
mangán	0,6 až 0,9 %
železo	7 až 10 %

Vhodné tepelné spracovanie podľa vynálezu umožňuje, aby sekundárne karbidy boli homogénne distribuované v kovovej matrici, čo bráni šíreniu dislokácií v matrici. Podľa vynálezu sa preukázalo, že z hľadiska dosiahnutia dobrej odolnosti voči plastickému tečeniu je výhodné veľké množstvo jemných sekundárnych karbidov, homogénne distribuovaných.

V tomto ohľade sa podľa vynálezu zistilo, že je výhodné, ak zvyšovanie teploty surovej štruktúry tuhnutia zliatiny prebieha rýchlo. Podľa vynálezu sa totiž zaznamenalo, že pomalé zvyšovanie teploty vedie k dlhšej nukleačnej fáze. Prvé vzniknuté zárodky rastú a môžu sa zhlukovať v čase, keď posledné zárodky ešte len vznikajú. Väčšia rýchlosť zvyšovania teploty umožňuje zabrániť súčasnému výskytu mechanizmov tvorenia zárodkov a koalescencii sekundárnych karbidov. Nasledujúce udržiavanie zliatiny na pomerne vysokej teplote daný čas v zásade podporuje rast týchto karbidov. Veľký počet zárodkov bráni vzniku veľmi obemných karbidov.

Ako žiaduca sa javí optimalizácia tohto procesu. Je teda výhodné pracovať pri nie príliš vysokej teplote zotrvania, aby nedochádzalo ku koalescencii karbidov. Nižšia teplota zotrvania však zodpovedá dlhšiemu času spracovania. Je teda nutné nájsť kompromis.

V tomto ohľade sa ukázalo výhodné zvoliť takú rýchlosť zvyšovania teploty, ktorá bude minimálne zodpovedať zvyšovaniu teploty 3 °C/minútu.

Okrem toho je v tomto ohľade podľa vynálezu výhodné udržiavať teplotu tepelného spracovania pod 1000 °C a vo výhodnom vyhotovení pod 900 °C.

Dĺžka tepelného spracovania je za týchto podmienok najmenej 5 hodín, výhodne najmenej 8 hodín.

Intenzívny metalurgický výskum vykonaný podľa vynálezu umožnil objaviť vplyv zloženia zliatiny, hlavne obsahu ekvivalentného chrómu, presnejšie obsahu chrómu, na charakter a morfológiu jednak primárnych (pred tepelným

spracovaním) a jednak sekundárných (po tepelnom spracovaní) karbidov.

Metódou zobrazovacej analýzy sa podľa predmetného vynálezu zistilo, že po tepelnom spracovaní obsahujú zliatiny s podobným zložením ako v patente FR 2 459 783 sekundárne karbidy typu $M_{23}C_6$. Charakter týchto karbidov sa však v jednotlivých zliatinách odlišuje. Niektoré zliatiny obsahujú jemné karbidy $M_{23}C_6$. Iné zliatiny obsahujú jemné karbidy $M_{23}C_6$ a karbidy $M_{23}C_6$ vzhľadu čínskeho písma. V niektorých prípadoch sa pozorovali iba karbidy $M_{23}C_6$ vzhľadu čínskeho písma.

Porovnanie s konkrétnym zložením každej z týchto zliatin umožnilo zistiť, že zliatiny s obsahom ekvivalentného chrómu nad 38 % hmotnostných obsahujú karbidy typu $M_{23}C_6$ buď ako výsledok tepelného spracovania (sekundárne karbidy) alebo vzhľadu čínskeho písma alebo jemné karbidy.

Zliatiny s obsahom ekvivalentného chrómu v úrovni 38 % hmotnostných sú tvorené karbidmi typu $M_{23}C_6$ ako výsledkom tepelného spracovania (sekundárne karbidy), ktoré sú v podstate jemné.

Obsah ekvivalentného chrómu má teda priamy vplyv na charakter sekundárných karbidov.

Podľa vynálezu sa okrem toho analyzoval charakter primárných karbidov (pred tepelným spracovaním) podľa zloženia zliatiny, hlavne podľa obsahu ekvivalentného chrómu. Podľa vynálezu sa zistilo, že zliatiny s podobným zložením ako v patente FR 2 459 783, ktorých obsah ekvivalentného chrómu je vyšší ako 38 % hmotnostných, obsahujú súčasne primárne karbidy typu $M_{23}C_6$ vzhľadu čínskeho písma a karbidy typu M_7C_3 ihličkovitého tvaru. Zliatiny, ktorých obsah ekvivalentného chrómu je v úrovni 38 % hmotnostných, obsahujú primárne karbidy typu M_7C_3 ihličkovitého tvaru.

Kombináciou týchto dvoch poznatkov, to znamená jednak charakteru primárných karbidov a jednak charakteru sekundárných karbidov v závislosti od obsahu ekvivalentného chrómu, sa podľa vynálezu došlo k záveru, že charakter primárných karbidov (pred tepelným spracovaním) podmieňuje charakter sekundárných karbidov (po tepelnom spracovaní), to znamená:

- primárne karbidy ihličkovitého typu M_7C_3 počas tepelného spracovania (10 hodín pri teplote 850 °C) prechádzajú na jemné sekundárne karbidy typu $M_{23}C_6$,
- primárne karbidy typu $M_{23}C_6$ formy čínskeho písma sa pri akomkoľvek tepelnom spracovaní nemodifikujú, pokiaľ ide o ich charakter alebo morfológiu.

Samotný charakter primárných karbidov je priamo spojený s obsahom ekvivalentného chrómu v zliatine.

Obsahom ekvivalentného chrómu sa teda nepriamo prostredníctvom charakteru primárných karbidov dosiahne ovplyvnenie charakteru sekundárných karbidov.

Kritický obsah ekvivalentného chrómu je 38 % hmotnostných. Nad týmto podielom sa okrem primárných karbidov typu M_7C_3 ihličkovitého tvaru tvoria i primárne karbidy typu $M_{23}C_6$ vzhľadu čínskeho písma.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Obr. 1 predstavuje rez binárnym diagramom Cr-Ni-C s 0,7 % hmotnostného uhlíka.

Obr. 2 ilustruje príklad 2 a zobrazuje krivky tečenia rôznych vzoriek, odlišujúcich sa charakterom karbidov pri tuhnutí (primárne karbidy).

Obr. 3 ilustruje postup podľa príkladu 5 a dokumentuje tečenie vzoriek vystavených rôznemu tepelnému spracovaniu.

Z 90 pokusných tavičiek bol podľa predmetného vynálezu zostavený pseudobinárny diagram Ni-Cr-C pri obsahu 0,7 % hmotnostného uhlíka. Základné zloženie zliatiny je okrem obsahu niklu a chrómu rovnaké ako v patente FR 2 459 783. S týmto cieľom sa použila metóda TSD.

Uvedená metóda spočíva v tom, že sa tyč zo skúmanej zliatiny umiestni do hliníkovej rúrky. Pomocou induktora je možné lokálne taviť zónu s dĺžkou 4 až 5 cm. V tejto úrovni sa umiestni termočlánok na kontrolu teploty. Len čo je zóna roztavená, zostava hliníkovej rúrky a vzorky sa stálou rýchlosťou vyťahuje. Pri výstupe z oblasti pôsobenia induktora začína kvapalina tuhnúť pri známom gradiente, nezávislom od rýchlosti ťahania. Len čo dôjde k jednosmernému stuhnutiu dostatočnej dĺžky, chladí sa zostava rýchlosťou 70 °C/s vo vodnej komore. Oblasti, ktoré boli pred týmto prudkým ochladením kvapalné, stuhnú s veľmi jemnou štruktúrou a dajú sa ľahko odlišiť od častí, ktoré boli tuhé už pred týmto prudkým ochladením.

Pseudobinárny diagram je zostavený na základe pevného zloženia, kde sa mení len obsah chrómu a niklu. Obsah ostatných prvkov v hmotnostných % je nasledujúci:

uhlík	0,7 %
volfrám	7,2 až 7,6 %
kremík	0,6 až 0,9 %
mangán	0,6 až 0,9 %, pričom zvyšok je tvorený v zásade železom.

Tento diagram poskytuje kvalitatívne údaje, pokiaľ ide o charakter fáz prítomných v zliatine v závislosti od obsahu niklu, chrómu a od teploty zliatiny.

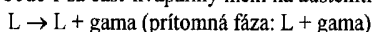
Pri tejto metóde sa zisťuje existencia maxima, vzťahujúceho sa na oblasť kvapalina + fáza gama (austenitická matrica) + karbidy typu M_7C_3 - (K_2 + L + gama), pre obsah chrómu v oblasti 28 % hmotnostných, pričom $M_7C_3 = Cr_6(Fe, Ni)_{0,8}W_{0,2}C_3$ v ihličkovitej konfigurácii.

Na tomto fázovom diagrame možno sledovať vývoj charakteru fáz prítomných v zložení kvapalnej fázy počas jej stuhnutia.

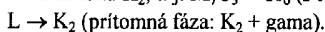
Napríklad je možné zvoliť výhodné zloženie v oblasti 28 % hmotnostných chrómu a sledovať vývoj fáz, prítomných počas chladnutia kvapaliny, až do jej stuhnutia.

Pri týchto postupoch možno zaznamenať tieto premeny (pozri obr. 1):

- v bode 1 sa časť kvapaliny mení na austenitickú fázu:

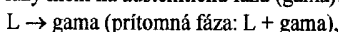


Ak sa pokračuje v chladení, mení sa zvyšok kvapaliny v bode 2 na fázu K_2 , t. j. $M_7C_3 = Cr_6(Fe, Ni)_{0,8}W_{0,2}C_3$:

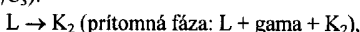


Ak sa nastaví teraz obsah chrómu nad asi 28 % hmotnostných, prechádza zodpovedajúca kvapalná fáza počas chladenia týmito premenami (pozri obr. 1):

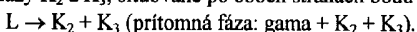
- v bode a) sa ako v predchádzajúcom prípade časť kvapalnej fázy mení na austenitickú fázu (gama):



- v bode b) sa časť zvyšnej kvapalnej fázy mení na fázu K_2 (M_7C_3):



- existuje ďalšia premena v bode c), vzťahujúca sa k ideálnemu obsahu 28 % hmotnostných chrómu, čo zodpovedá peritektickej premene. Zvyšok kvapalnej fázy sa premení na fázy K_2 a K_3 , situované po oboch stranách bodu c):



K_3 je typu $M_{23}C_6$, kde $M_{23}C_6 = Cr_{17}(Fe, Ni)_5W_1C_6$, typu čínskeho písma.

V závislosti od obsahu chrómu, prítomného v zliatine sa teda môže objaviť i fáza $M_{23}C_6$.

Pokiaľ sa prekročí kritický obsah chrómu asi 28 % hmotnostných, obsahuje surová štruktúra po stuhnutí primárne karbidy typu M_7C_3 i typu $M_{23}C_6$.

Pre obsah chrómu rovný 28 % hmotnostným obsahuje surová štruktúra po stuhnutí primárne karbidy v podstate M_7C_3 typu ($Cr_6(Fe, Ni)_{0,8}W_{0,2}C_3$).

Pri obsahu chrómu nižšom ako táto hodnota sa objavujú nové fázy.

Charakter fáz bol stanovený zobrazovacou analýzou.

Podľa tohto diagramu hrá obsah chrómu v skúmanej zliatine podstatnú úlohu, pokiaľ ide o charakter a morfológiu primárnych karbidov.

Tento poznatok je v dokonalej zhode s predchádzajúcimi výsledkami, t. j. s vplyvom obsahu ekvivalentného chrómu na charakter primárnych karbidov. Kovy, nazývané „ekvivalentný chróm“, zahŕňajú prakticky hlavne chróm a kovy, pokladané za ekvivalentné chrómu. Vplyv týchto tzv. ekvivalentných kovov, ako je volfrám, na charakter primárnych karbidov prítomných v zliatine je značný.

Podľa predmetného vynálezu sa preukázal náhodný výskyt určitých oblastí v štruktúre skúmanej zliatiny, ktoré majú vyšší obsah chrómu alebo volfrámu. Potom dochádza k segregácii, ktorá vyvoláva zrážanie primárnych karbidov typu $M_{23}C_6$. Túto nehomogenitu je možné vysvetliť rozložením chrómu alebo volfrámu obohatením týmito prvkami počas tuhnutia zvyškovej kvapaliny. Preto sa obmedzuje obsah chrómu podľa vynálezu výhodne na 28,5 % hmotnostných, keď sa zaistí, že sa nebudú zrážať primárne karbidy $M_{23}C_6$.

Nasledujúce tepelné spracovanie nemení morfológiu primárnych karbidov. Podmienky spracovania, ako je rýchlosť tuhnutia, podmienená napríklad teplotou liatia, môžu tiež ovplyvňovať charakter a morfológiu primárnych karbidov.

Podľa predmetného vynálezu sa vykonali rôzne testy kvôli korelácii zistených výsledkov, pokiaľ ide o charakter a morfológiu primárnych a sekundárnych karbidov s odolnosťou zliatiny voči tečeniu, čo je významný test na stanovenie životnosti odstredivky.

Prítomnosť zistilo, že na odolnosť zliatiny voči tečeniu má veľmi zreteľný vplyv charakter sekundárnych karbidov.

Prítomnosť jemnozrnných sekundárnych karbidov, pochádzajúcich z ihičkovitých primárnych karbidov typu M_7C_3 , dodáva zliatine dobrú odolnosť voči tečeniu. Naopak, prítomnosť sekundárnych karbidov vzhľadom čínskeho písma, ktoré sú objemnejšie, dodáva zlú odolnosť voči tečeniu zliatiny.

Možné vysvetlenie tohto zistenia spočíva v tom, že k tečeniu dochádza v dôsledku šírenia dislokácií vo vnútri zliatiny. Tomuto šíreniu dislokácií bránia jemné sekundárne karbidy účinnejším spôsobom ako karbidy objemnejšie. Jemné karbidy, ktoré sú početnejšie, sa totiž môžu ľahšie dispergovať v celej hmote zliatiny.

Karbidy vzhľadom čínskeho písma, ktoré sú objemnejšie, nie sú tak ľahko prekážkou šírenia dislokácií (porúch), ktoré sa môžu ľahko obísť a šíriť sa ďalej.

Jemné sekundárne karbidy, rozmiestnené homogénnym spôsobom v matrici zliatiny, teda dodávajú lepšiu odolnosť voči tečeniu ako objemnejšie karbidy, rozmiestnené nehomogénne.

Na základe týchto výsledkov sa podľa vynálezu urobil pokus optimalizovať tepelné spracovanie zliatin. V priebehu tepelného pôsobenia sa totiž primárne karbidy premieňajú na karbidy sekundárne.

Podľa vynálezu sa preukázal jednak vplyv rýchlosti zvyšovania teploty na tvorenie zárodkov sekundárnych karbidov a jednak vplyv výšky teploty a času zotrvania na rast týchto sekundárnych karbidov.

Pomerne vysoká rýchlosť zvyšovania teploty bráni súčasne prítomnosti fázy tvorby zárodkov a koalescencie sekundárnych karbidov. Ich rast je uľahčovaný menej vysokou teplotou zotrvania. Naopak, na získanie vyhovujúcej veľkosti karbidov platí, že o čo je čas teplotného zotrvania dlhší, o to nižšia je jej teplota. Medzi týmito dvoma parametrami je nutné nájsť kompromis.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Zliatina na báze niklu na odstredivky na výrobu sklenených vlákien a postup jej výroby budú v ďalšom podrobnejšie opísané s pomocou príkladov vyhotovenia, ktoré sú však iba ilustratívne a nijako neobmedzujú rozsah tohto vynálezu.

Príklad 1 ilustruje vplyv zloženia zliatiny na odolnosť voči tečeniu. Príklady 2 až 5 ukazujú vplyv parametrov času a teploty na rozdelenie karbidov v matrici.

Príklad 1

Pre testy odolnosti voči tečeniu sa pripravili tri série vzoriek. Tieto vzorky sa vystavia ľahovej sile 35 MPa pri 1000 °C a meria sa ich deformácia ako funkcia času. Tieto tri série vzoriek mali každá iný obsah ekvivalentného chrómu. Podrobili sa tepelnému spracovaniu vykonávanému pri teplote 850 °C počas 10 hodín.

Obr. 2 ukazuje koreláciu medzi obsahom ekvivalentného chrómu a odolnosťou zliatiny voči tečeniu.

Na vodorovnej osi (os x) je vynesene čas v hodinách a zvislá os (os y) predstavuje deformáciu vzorky v percentách. Táto krivka tečenia (čas - deformácia) je praktický prostriedok kvantifikácie testov životnosti odstredivky, vyrobenej zo zliatiny daného zloženia.

Pre každú sériu vzoriek sa získa pás, obmedzený dvoma krivkami, zodpovedajúcimi odolnosti vzoriek daného zloženia voči tečeniu.

Pásky, obmedzené krivkami 1, 2, resp. 3, zodpovedajú obsahu ekvivalentného chrómu 38 % hmotnostných, 39,2 % hmotnostných, resp. 41,1 % hmotnostných.

Zloženie			Primárne karbidy	Deformácia pri pretrhnutí (%)	Čas pretrhnutia (hodiny)
Cr %	W %	Cr _{ekv}			
29	8,7	38	100 % M_7C_3	3 - 4	300
30,7	7,8	39,2	50 % $M_{23}C_6$ 50 % M_7C_3	4	60 až 130
31	9,1	41,1	100 % $M_{23}C_6$	3	30

Je nutné pripomenúť, že $Cr_{ekv} = Cr + W + Si + Nb$.

Charakter karbidov a ich rozloženie sa zistilo zobrazovacou analýzou.

Najlepšie výsledky zodpovedajú minimálnej deformácii pri maximálnom čase.

Z výsledkov vyplýva, že obsah ekvivalentného chrómu vyšší ako 38 % hmotnostných má nepriaznivý vplyv na odolnosť zliatiny tohto typu proti tečeniu.

Príklad 2

Podľa tohto príkladu sa pripravili dve série vzoriek tohto zloženia (v % hmotnostných):

uhlík	0,69 - 0,73 %
volfrám	7,2 - 7,6 %
chróm	28,5 - 29,5 %
nikel	54,5 - 58,0 %

pričom zvyšok je tvorený v podstate železom.

Každá séria vzoriek bola podrobená tepelnej simulácii na dilatometri.

Pri tomto postupe sa menila rýchlosť zvyšovania teploty 6 °C/minútu, resp. 1 °C/minútu, až do teploty 1000 °C. Pri tejto teplote boli vzorky prudko ochladené. Potom boli zobrazovacou analýzou zisťované karbidy.

Podľa tohto vyhotovenia podľa vynálezu sa preukázala tvorba zárodok sekundárnych karbidov počas tohto zvyšovania teploty. Pri aplikácii rýchlosti 6 °C/minútu sa podporuje homogénnejšie rozmiestnenie zárodok.

Príklad 3

Podľa tohto príkladu boli pripravené rôzne vzorky so zložením uvedeným v príklade 2.

Tieto vzorky boli podrobené nasledujúcemu tepelnému spracovaniu:

Čas zotrvania	Teplota zotrvania	Výsledky
10 h	850 °C	jemné a homogénne sekundárne karbidy
4 h < t < 10 h	950 °C	začiatok koalescencie
4 h < t < 10 h	1 050 °C	začiatok koalescencie
4 h	1 190 °C	silná koalescencia

Koalescencia karbidov je pre odolnosť voči tečeniu nepriaznivá; tieto karbidy nie sú homogénne rozptýlené v matici. Tvoria na rôznych miestach zhľuky, ktoré potom môžu dislokácie ľahko obísť.

Nad teplotou 850 °C platí, že o čom vyššia je teplota, o to je významnejšia koalescencia sekundárnych karbidov. Najlepšie výsledky sa získajú pri nižšej teplote zotrvania.

Príklad 4

Podľa tohto príkladu sa študoval vplyv teplotného zotrvania. Teplota zotrvania bola 1000 °C.

Zloženie vzoriek bolo rovnaké ako v príklade 2.

Čas	Výsledky
< 2 h	rast sekundárnych karbidov
4 h < t < 24 h	progressívna koalescencia – prarastnuté karbidy

Čas zotrvania pod 2 hodiny je pre dobrú odolnosť voči tečeniu priaznivejší ako dlhší čas pri danej teplote 1000 °C. O čom viac sa tento čas predlžuje, o to viac sa totiž zhľukujú sekundárne karbidy, čo znižuje prekážky šírenia dislokácií, a tak spôsobuje určité tečenie.

Podľa príkladov 3 až 4 je teda počas tepelného spracovania nutné nájsť kompromis medzi časom a teplotou zotrvania.

Príklad 5

Podľa tohto príkladu boli pripravené rôzne vzorky so zložením podľa príkladu 2 a podrobené testom na tečenie.

Obr. 3 ukazuje správanie dvoch sérií vzoriek, pokiaľ ide o tečenie, vystavených rôznemu tepelnému spracovaniu. Krivka 1 zodpovedá tepelnému spracovaniu počas 10 hodín pri teplote 850 °C; menšia deformácia sa prejavuje pri vzorkách, podrobených tepelnému spracovaniu počas 4 hodín pri 1000 °C (krivka 2). Nižšia teplota zotrvania prináša najlepšie výsledky. Pás, zodpovedajúci tepelnému spracovaniu počas 10 hodín pri teplote 850 °C, je pre menší rozsah deformácie posunutý k dlhším časom.

Spracovanie	Rýchlosť deformácie (smernica plochy II x 10 ⁴)
4 h pri 1000 °C	1,9 až 2,3
10 h pri 850 °C	0,88 až 0,95

Vplyv teploty zotrvania na odolnosť voči tečeniu je významnejší ako vplyv času udržiavania na tejto teplote (príklady 3 a 4). Je vhodnejšie pracovať pri nižšej teplote po dlhší čas.

Tieto výsledky zdôrazňujú efektívnosť optimalizácie tepelného spracovania.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Zliatina na báze niklu na odstredivky na výrobu sklenených vlákien, ktorej zloženie obsahuje hmotnostne:

chróm	27,5 až 29,5 % hmotn.
volfrám	6,5 až 7,8 % hmotn.
uhlík	0,69 až 0,73 % hmotn.
železo	7 až 10 % hmotn.,

pričom prípadne je obsiahnutý kremík a mangán, každý maximálne v množstve až 0,9 % hmotnostných, pričom zvyšok tvorí v podstate nikel, a ktorá vo svojej kryštalickej štruktúre obsahuje karbidy typu $M_{23}C_6$, kde M je ekvivalentný chróm, to znamená chróm a/alebo volfrám, kremík alebo zirkónium, pričom obsah tohto ekvivalentného chrómu je maximálne 38 % hmotnostných a karbidy $M_{23}C_6$ sú v podstate sekundárne.

2. Zliatina podľa nároku 1, v ktorej obsah ekvivalentného chrómu, čo je chróm a/alebo volfrám, kremík alebo zirkónium, je 35 až 38 % hmotnostných.

3. Zliatina podľa nároku 2, v ktorej obsah ekvivalentného chrómu je 35,5 až 37 % hmotnostných.

4. Zliatina podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov so zložením v percentách hmotnostných:

nikel	54,5 až 58 %
chróm	27,5 až 28,5 %
volfrám	7,2 až 7,6 %
uhlík	0,69 až 0,73 %
kremík	0,6 až 0,9 %
mangán	0,6 až 0,9 %
železo	7 až 10 %

5. Spôsob tepelného spracovania zliatiny vyrobenej odliatím, pričom táto zliatina obsahuje hmotnostne:

chróm	27,5 až 29,5 %
volfrám	6,5 až 7,8 %
uhlík	0,69 až 0,73 %
železo	7 až 10 %

prípadne kremík a mangán, pričom zvyšok tvorí v podstate nikel a obsah ekvivalentného chrómu, čo je chróm a/alebo volfrám, kremík alebo zirkónium je maximálne 38 % hmotnostných, na odstredivky na sklenené vlákna, vyznačujúci sa tým, že tepelné spracovanie zahŕňa zvyšovanie teploty na hodnotu zotrvania a udržiavania na tejto hodnote určitý čas zvolený tak, aby primárne karbidy, vzniknuté pri odliavaní, boli v podstate premenené na

málo objemné a homogénne rozptýlené sekundárne karbidy.

6. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že rýchlosť zvyšovania teploty je zvolená dostatočne vysoká, aby vylúčila súčasnú prítomnosť fázy tvorby zárodkov a zhlukovania karbidov.

7. Spôsob podľa niektorého z nárokov 5 alebo 6, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zvyšovanie teploty pri tepelnom spracovaní sa uskutočňuje rýchlosťou aspoň 3 °C/minútu.

8. Spôsob podľa niektorého z nárokov 5 až 7, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že teplota zotrvania pri tepelnom spracovaní nie je vyššia ako 1000 °C a výhodne je nižšia ako 900 °C.

9. Spôsob podľa niektorého z nárokov 5 až 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že tepelné spracovanie sa udržiava na teplote zotrvania aspoň 5 hodín.

10. Spôsob podľa niektorého z nárokov 5 až 9, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že teplota tepelného spracovania sa udržiava aspoň 8 hodín.

Koniec dokumentu
