



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0819639-7 B1

(22) Data do Depósito: 27/11/2008

(45) Data de Concessão: 15/08/2017



(54) Título: LIGA, ARTIGO E FIEIRA DE FORMAÇÃO DE FIBRA PARA A FABRICAÇÃO DE LÃ MINERAL E PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE LÃ MINERAL.

(51) Int.Cl.: C22C 19/07

(30) Prioridade Unionista: 30/11/2007 FR 0759451

(73) Titular(es): SAINT-GOBAIN ISOVER. SAINT-GOBAIN SEVA

(72) Inventor(es): JEAN-LUC BERNARD; PATRICE BERTHOD; LUDOVIC HERICHER; CHRISTOPHE LIEBAUT; SYLVAIN MICHON

“LIGA, ARTIGO E FIEIRA DE FORMAÇÃO DE FIBRA PARA A FABRICAÇÃO DE
LÃ MINERAL E PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE LÃ MINERAL”

[0001] A presente invenção se refere a uma liga metálica para utilização em temperatura muito elevada, notadamente utilizável em um processo de fabricação de lâ mineral por formação de fibra de uma composição mineral em fusão, ou mais geralmente para a constituição de ferramentas dotadas de resistência mecânica a alta temperatura em meio oxidante tal como o vidro fundido, e ligas à base de cobalto utilizáveis a alta temperatura, notadamente para a realização de artigos para a elaboração e/ou a transformação a quente do vidro ou outro material mineral, tais como órgãos de máquinas de fabricação de lâ mineral.

[0002] Uma técnica de formação de fibra, dita por centrifugação interna, consiste em deixar cair continuamente vidro líquido dentro de um conjunto de peças de revolução que giram a velocidade de rotação muito alta em torno de seu eixo vertical. Uma peça chave, designada «fieira», mais frequentemente designada na técnica sob o termo inglês «spinner», recebe o vidro contra uma parede dita «cinta» perfurada com furos, que o vidro atravessa sob o efeito da força centrífuga para escapar de todas as partes sob forma de filamentos fundidos. Um queimador anular situado acima do exterior da fieira, produzindo uma corrente de gás descendente que contorna a parede externa da cinta, desvia estes filamentos para baixo esticando-os. Estes últimos se «solidificam» em seguida sob forma de lâ de vidro.

[0003] A fieira é uma ferramenta de formação de fibra muito solicitada termicamente (choques térmicos durante os arranques e paradas, e estabelecendo, em utilização estabilizada, um gradiente de temperatura ao longo da peça), mecanicamente (força centrífuga, erosão devida à passagem do vidro) e quimicamente (oxidação e corrosão pelo vidro fundido, e pelos gases quentes que saem do queimador em torno da fieira). Seus principais modos de deterioração são: a deformação por fluência a quente das paredes verticais, o aparecimento de fissuras horizontais ou verticais, o desgaste por erosão dos orifícios de formação de fibra, que requerem a substituição pura e simples dos órgãos. Seu material constitutivo deve consequentemente resistir durante um tempo de produção

suficientemente longo para permanecer compatível com as pressões técnicas e econômicas do processo. Procura-se para esse efeito materiais dotados de certa ductilidade, de resistência à fluência e resistência à corrosão e/ou oxidação.

[0004] Diferentes materiais conhecidos para a produção destas ferramentas são superligas à base de níquel ou cobalto reforçadas por precipitação de carbonetos. Ligas particularmente refratárias são à base de cromo, cobalto (elemento refratário que proporciona para a matriz da liga uma resistência mecânica intrínseca a alta temperatura melhorada) e de níquel (para estabilizar a rede cristalina cúbica de face centrada do Co).

[0005] Conhece-se assim da WO-A-99/16919 uma liga à base de cobalto que tem propriedades mecânicas melhoradas a alta temperatura, compreendendo os elementos seguintes (em porcentagem ponderal da liga):

Cr	26 a 34%
Ni	6 a 12%
W	4 a 8%
Ta	2 a 4%
C	0,2 a 0,5%
Fe	menos de 3%
Si	menos de 1%
Mn	menos de 0,5%
Zr	menos de 0,1%

o resto sendo constituído por cobalto e impurezas inevitáveis, a relação molar do tântalo em relação ao carbono sendo da ordem de 0,4 a 1.

[0006] A seleção das proporções de carbono e de tântalo é destinada a formar na liga, uma rede densa mas descontínua de carbonetos intergranulares constituídos essencialmente por carbonetos de cromo sob forma Cr_7C_3 e $(\text{Cr}, \text{W})_{23}\text{C}_6$ e por carbonetos de tântalo TaC . Esta seleção confere à liga propriedades mecânicas e de resistência à oxidação melhoradas a alta temperatura, permitindo a formação de fibra de um vidro fundido cuja temperatura é de 1080°C .

[0007] Conhece-se igualmente do WO 01/90429, ligas à base de cobalto

suscetíveis de ser empregadas a temperaturas ainda mais elevadas. Estas ligas que apresentam um bom compromisso entre a resistência mecânica e a resistência à oxidação a partir de 1100°C graças a uma microestrutura cujas zonas intergranulares são ricas em precipitados de carboneto de tântalo. Estes carbonetos desempenham por um lado o papel de um reforço mecânico se opondo à fluência intergranular à temperatura muito alta, e por outro lado têm um efeito sobre a resistência à oxidação ligado a sua oxidação em Ta₂O₅, que forma óxidos que ocupam todo o antigo volume dos carbonetos TaC que impedem a penetração do meio agressivo (vidro líquido, gases quentes) nos espaços intergranulares.

[0008] Mais recentemente, foi descrita, no pedido WO 2005/052208, uma liga dotada de uma grande resistência mecânica a alta temperatura em meio oxidante, com base em uma matriz de cobalto estabilizada por níquel e contendo cromo, reforçada por precipitação de carbonetos, notadamente de titânio e tântalo.

[0009] As ligas descritas nos pedidos de patente precedentes podem notadamente ser utilizadas em condições industriais para formação de fibra de novas composições de vidro, em particular basálticas, cuja temperatura de fusão é superior àquela das composições classicamente utilizadas nos processos de obtenção de lâ de vidro. Tais composições são descritas na sequência da presente descrição.

[0010] Por exemplo, uma fieira de formação de fibra feita a partir da liga descrita no exemplo 6 de WO 2005/052208 pode suportar sobre durações relativamente grandes, temperaturas do vidro em fusão da ordem de 1200 a 1240 °C, correspondente a uma temperatura do metal compreendida entre 1160 e 1210 °C, de acordo com o perfil da fieira.

[0011] A produção industrial de fibras de vidros de tipo basáltico só pode, no entanto, ser economicamente interessante se a resistência mecânica da fieira, e consequentemente da liga constitutiva, for suficiente nas temperaturas de formação de fibra mencionadas precedentemente. Em particular a duração de vida da fieira dentro do dispositivo de formação de fibra, que é um dos fatores de custo os mais importante no processo global de formação de fibra, será tão mais longa quanto

maior for a resistência mecânica da liga, combinada com a sua resistência à corrosão.

[0012] A presente invenção visa fornecer ligas ainda mais melhoradas cuja resistência mecânica a alta temperatura é aumentada, permitindo trabalhar a uma temperatura (para o metal) que pode ir até 1200°C, ou mesmo temperaturas superiores, e que apresentam uma duração de vida melhorada em tais condições de formação de fibra.

[0013] Em particular, a presente invenção tem por objeto uma liga à base de cobalto, que compreende, além disso, cromo, e carbono, contendo os seguintes elementos (as proporções indicadas em porcentagem ponderal da liga):

Cr	23 a 34%
Ti	0,2 a 5%
Te	0,5 a 7%
C	0,2 a 1, 2%
Ni	menos de 5%
Fe	menos de 3%
Si	menos de 1%
Mn	menos de 0,5%

o resto sendo constituído por cobalto e impurezas inevitáveis.

[0014] A liga de acordo com a presente invenção se diferencia das ligas que incorporam carbonetos de Ti e de Ta descritos no pedido WO 2005/052208 (ver em particular os exemplos 6 e 7), pelo fato de que o teor de níquel é sensivelmente inferior àqueles descritos nesta publicação (8,7% peso para as ligas dos exemplos 6 e 7). Pensava-se até o momento que a presença de tal quantidade de níquel fosse necessária para estender o domínio de estabilidade em temperatura da estrutura cristalina cúbica com faces centradas da matriz de cobalto (ver, por exemplo, página 7 linhas 18-21 de WO 2005/052208 ou página 8 linhas 29-32 e página 17 linhas 25-30 de WO 2001/90429). Além disso, ensaios efetuados sobre as ligas do pedido WO 99/16919 tinham mostrado que a presença de uma quantidade substancial de níquel parecia preferível para limitar a oxidação de tais ligas durante sua utilização em um

processo de formação de fibra a alta temperatura.

[0015] De maneira inesperada e mesmo ao contrário do que se podia esperar, as propriedades das composições de liga de acordo com a presente invenção, ou seja, que apresentam uma proporção de níquel muito mais baixa do que precedentemente descrito, pareceram superiores àquelas das ligas precedentemente descritas. Em particular, as durações de vida das fieiras obtidas a partir das ligas de acordo com a invenção durante um processo de formação de fibra a alta temperatura pareceram muito sensivelmente melhoradas.

[0016] Poder-se-á reportar ao pedido WO 2005/052208 para uma descrição completa das vantagens e da microestrutura presente nas ligas de acordo com a presente invenção. Com efeito, as microestruturas das novas ligas, observadas em microscopia eletrônica, são essencialmente quase idênticas àquelas já descritas no pedido WO 2005/052208. Em particular, observam-se carbonetos mistos de Ta e Ti (Ta,Ti)C dispostos nos contornos de grãos de ligas, que apresentam uma microestrutura melhorada a alta temperatura: menos fragmentação e menos rarefação de carbonetos (Ta,Ti)C. Melhor, a adição Ti aos carbonetos TaC estabiliza de tal modo estes últimos a alta temperatura que fins carbonetos secundários (Ta, Ti)C, muito úteis para a resistência à fluência intragranular, precipitam espontaneamente na matriz (enquanto que geralmente os precipitados secundários obtidos por tratamento térmico especial têm antes tendência a desaparecer nas mesmas condições). Esta estabilidade face às altas temperaturas torna estes carbonetos (Ta,Ti)C particularmente vantajosos.

[0017] É vantajoso privilegiar os carbonetos (Ta,Ti)C como principal fase endurecedora, respeitando uma relação de teores atômicos da soma dos metais (Ta+Ti) para o carbono próxima de 1, mas que pode ser superior, notadamente da ordem de 0,9 a 2. Em particular um leve desvio inferior à unidade permanece admissível no sentido de que alguns carbonetos suplementares que poderiam ser gerados (carbonetos de cromo) não são prejudiciais para o conjunto das propriedades a qualquer temperatura. Um intervalo de relação vantajoso é geralmente de 0,9 a 1,5.

[0018] O carbono é um constituinte essencial da liga, necessária para a formação dos precipitados de carbonetos metálicos. Em particular, o teor de carbono determina diretamente a quantidade de carbonetos presentes na liga. Ele é de pelo menos 0,2% do peso para obter o reforço mínimo desejado, de preferência de pelo menos 0,6% do peso, mas de preferência limitada no máximo 1,2% do peso para evitar que a liga se torne dura e difícil de usinar em função de uma densidade muito grande de reforços. A falta de ductilidade da liga a tais teores a impede de acomodar sem se romper a uma deformação imposta (por exemplo, de origem térmica) e de resistir suficientemente à propagação de fissuras.

[0019] De maneira já descrita, o cromo contribui para a resistência mecânica intrínseca da matriz na qual está em parte presente em solução sólida, e em certos casos também sob forma de carbonetos essencialmente de tipo Cr_{23}C_6 em dispersão fina dentro dos grãos onde trazem uma resistência à fluência intragranular ou sob forma de carbonetos de tipo Cr_7C_3 ou Cr_{23}C_6 presentes nos contornos de grãos, que impedem o deslizamento grão sobre grão contribuindo assim igualmente para o reforço intergranular da liga. O cromo contribui para a resistência a corrosão como precursor de óxido de cromo formando uma camada protetora na superfície exposta ao meio oxidante. Uma quantidade mínima de cromo é necessária para a formação e manutenção desta camada protetora. Um teor de cromo muito elevado é, no entanto, nefasto à resistência mecânica e à tenacidade às temperaturas elevadas, pois conduz a uma rigidez muito elevada e uma aptidão ao alongamento sob tensão muito baixa incompatível com os tensões a alta temperatura.

[0020] De maneira geral, o teor de cromo de uma liga utilizável de acordo com a invenção é de 23 a 34% em peso, preferivelmente da ordem de 26 a 32% em peso, vantajosamente de cerca de 27 a 30% em peso.

[0021] O níquel, presente na liga sob forma de uma solução sólida com o cobalto, está presente em uma quantidade inferior a 5% em peso da liga. Preferivelmente a quantidade de níquel presente na liga é inferior a 4%, até mesmo inferior a 3% ou ainda inferior a 2% em peso da liga. Abaixo de 1% em peso da liga, limite sob o qual o Ni está presente apenas sob forma de impurezas inevitáveis,

excelentes valores de duração de vida das fieiras, ainda não observados até hoje, foram igualmente obtidos. Por impurezas inevitáveis, entende-se na acepção da presente invenção que o Níquel não está presente de maneira intencional na composição da liga, mas que é introduzido sob forma de impurezas contidas pelo menos em um dos elementos principais da liga (ou pelo menos em um dos precursores dos referidos elementos principais).

[0022] Mais geralmente, os ensaios efetuados pelo requerente mostraram que o Níquel estava quase sempre presente sob forma de impurezas inevitáveis até pelo menos 0,3% do peso e geralmente pelo menos 0,5% do peso, ou mesmo pelo menos 0,7% do peso. Porcentagens de Níquel na liga inferiores a 0,3% de peso devem, no entanto, igualmente ser consideradas como compreendidas no quadro da invenção, mas o custo gerado por tal pureza tornaria então o custo da liga muito alto para permitir a viabilidade comercial do processo de formação de fibra.

[0023] O titânio sendo um elemento mais corrente e menos dispendioso que o tântalo, prejudica consequentemente menos o custo final da liga. O fato deste elemento ser leve pode também ser uma vantagem.

[0024] Uma quantidade mínima de titânio de 0,2 a 5% em peso da liga pareceu preferível para produzir uma quantidade de carbonetos TiC suficiente, certamente em função da solubilidade do titânio na matriz cfc do cobalto. Um teor de titânio da ordem de 0,5 a 4% parece vantajoso, notadamente 0,6 a 3%. Excelentes resultados foram obtidos para ligas que compreendem teores em Ti compreendidos entre 0,8 e 2%.

[0025] Em comparação com as ligas descritas no pedido WO 2005/052208, as ligas de acordo com a invenção que compreende carbonetos mistos de tântalo e de titânio demonstram uma estabilidade a alta temperatura ainda melhorada, como será descrito em seguida.

[0026] O tântalo presente na liga se encontra em parte em solução sólida na matriz de cobalto cujo átomo pesado distorce localmente a rede cristalina e danifica, ou mesmo bloqueia, a progressão dos deslocamentos quando o material é submetido a um esforço mecânico, contribuindo assim para a resistência intrínseca

da matriz. O teor mínimo de tântalo que permite a formação de carbonetos mistos com Ti de acordo com a invenção é da ordem de 0,5%, de preferência da ordem de 1% e de maneira muito preferida da ordem de 1,5%, ou mesmo 2%. O limite superior do teor de tântalo pode ser escolhido a cerca de 7%. O teor de tântalo é de preferência da ordem de 2 a 6%, em particular de 1,5 a 5%. O teor de tântalo é, de maneira bastante preferido, muito inferior a 5%, ou mesmo 4,5% ou mesmo 4% e vantajosamente próximo de 3. Uma baixa quantidade de tântalo apresenta a dupla vantagem de diminuir substancialmente o custo global da liga, mas também de permitir uma usinagem facilitada da referida liga. Quanto maior o teor de tântalo mais dura é a liga, ou seja, difícil de formatar.

[0027] A liga pode conter outros elementos em proporções minoritárias ou sob forma de impurezas inevitáveis. Ela comporta em geral:

[0028] - o silício como desoxidante do metal fundido durante a elaboração e moldagem da liga, a razão de menos de 1% em peso;

[0029] - o manganês igualmente desoxidante, à razão de menos de 0,5% em peso;

[0030] - o ferro, em uma proporção que pode ir até 3% em peso sem alteração das propriedades do material e de preferência a uma proporção inferior ou igual a 2% peso, por exemplo, inferior ou igual a 1% em peso;

[0031] - a quantidade acumulada dos outros elementos introduzidos a título de impurezas com os constituintes essenciais da liga ("impurezas inevitáveis") representa vantajosamente menos de 1% em peso da composição da liga.

[0032] As ligas de acordo com a invenção são preferivelmente isentas de Ce, La, B, Y, Dy, Re e outras terras raras.

[0033] As ligas utilizáveis de acordo com a invenção, que contêm elementos altamente reativos, podem ser formatadas por fundição, notadamente por fusão indutiva sob atmosfera pelo menos parcialmente inerte e escoada em molde de areia.

[0034] O vazamento pode eventualmente ser seguido de um tratamento térmico a uma temperatura que pode ir além da temperatura de formação de fibra.

[0035] A invenção tem igualmente por objeto um processo de fabricação de um artigo por fundição a partir das ligas descritas precedentemente como objeto da invenção.

[0036] O processo pode compreender pelo menos uma etapa de resfriamento, após o vazamento e/ou após ou durante um tratamento térmico, por exemplo, por resfriamento à ar, notadamente com um retorno à temperatura ambiente.

[0037] As ligas objetos da invenção podem ser utilizadas para fabricar todas as espécies de peças solicitadas mecanicamente a alta temperatura e/ou levadas a trabalhar em meio oxidante ou corrosivo. A invenção tem ainda por objetos tais artigos fabricados a partir de uma liga de acordo com a invenção, notadamente por fundição.

[0038] Dentre tais aplicações pode-se citar notadamente a fabricação de artigos utilizáveis para a elaboração ou a transformação a quente do vidro, por exemplo, das fieiras de formação de fibra para a fabricação de lã mineral.

[0039] Assim a invenção tem igualmente por objeto um processo de fabricação de lã de mineral por centrifugação interna, na qual se verte uma vazão de material mineral em fusão em uma fieira de formação de fibra cuja cinta periférica é perfurada por uma multidão de orifícios pelos quais se escapam filamentos de material mineral fundido que são esticados em seguida em lã sob a ação de um gás, a temperatura do material mineral na fieira sendo de pelo menos 1200°C e a fieira de formação de fibra sendo constituída de uma liga tal como definida acima.

[0040] As ligas de acordo com a invenção permitem, conseqüentemente, converter em fibra o vidro ou uma composição mineral fundida similar que tem uma temperatura de liquidus T_{liq} da ordem de 1130°C ou mais, por exemplo de 1130 a 1200°C, notadamente 1170°C ou mais.

[0041] Em geral, a formação de fibra destas composições minerais fundidas pode ser efetuada em uma gama de temperaturas (para a composição fundida que chega na fieira) compreendida entre T_{liq} e $T_{log2,5}$ onde $T_{log2,5}$ é a temperatura na qual a composição fundida apresenta uma viscosidade de $10^{2,5}$ poise (dPa.s), tipicamente da ordem de 1200°C ou ainda, por exemplo de 1240 a 1250°C ou mais.

[0042] Dentre estas composições de material mineral, pode-se preferir composições que contenham uma quantidade de ferro significativa, que são menos corrosivos no que diz respeito ao metal constitutivo dos órgãos de formação de fibra.

[0043] Assim, o processo de acordo com a invenção utiliza vantajosamente uma composição de material mineral oxidante e notadamente no que diz respeito ao cromo, capaz de reparar ou reconstituir a camada protetora de óxido Cr_2O_3 que se estabelece na superfície. A esse respeito, pode-se preferir composições que contenham ferro essencialmente sob forma férrica (óxido Fe_2O_3), notadamente com uma relação molar de graus de oxidação II e III, expresso pela relação $\text{FeO}/\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ da ordem de 0,1 a 0,3, notadamente 0,15 a 0,20.

[0044] Vantajosamente, a composição de material mineral contém um teor de ferro elevado que permite uma cinética rápida de reconstituição do óxido de cromo com uma taxa de óxido de ferro (taxa dita "ferro total", correspondendo ao teor total de ferro expresso convencionalmente sob forma de Fe_2O_3 equivalente) de pelo menos 3%, de preferência de pelo menos 4%, notadamente da ordem de 4 a 12%, em particular de pelo menos 5%. Na gama de **redox** acima, isto corresponde a um teor em ferro férrico Fe_2O_3 único de pelo menos 2,7%, de preferência pelo menos 3,6%.

[0045] Tais composições são conhecidas notadamente do WO-99/56525 e compreendem vantajosamente os constituintes seguintes:

SiO_2	38-52%, de preferência 40-48%
Al_2O_3	17-23%
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	56-75%, de preferência 62-72%
RO ($\text{CaO} + \text{MgO}$)	9-26%, de preferência 12-25%
MgO	4-20%, de preferência 7-16%
MgO/CaO	$\geq 0,8$, de preferência $\geq 1,0$ ou $\geq 1,15$
R_2O ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)	$> 2\%$
P_2O_5	0-5%
Ferro total (Fe_2O_3)	$\geq 1,7\%$, de preferência $\geq 2\%$
B_2O_3	0-5%

MnO	0-4%
TiO ₂	0-3%

[0046] Outras composições conhecidas do WO-00/171 17 se revelam particularmente adequadas para o processo de acordo com a invenção.

[0047] Elas são caracterizadas pelas porcentagens ponderais seguintes:

SiO ₂	39-55%, de preferência 40-52%
Al ₂ O ₃	16-27%, - 16-25%
CaO	3-35%, - 10-25%
MgO	0-15%, - 0-10%
Na ₂ O	0-15%, - 6-12%
K ₂ O	0-15%, - 3-12%
R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O)	10-17%, - 12-17%
P ₂ O ₅	0-3%, - 0-2%
Ferro total (Fe ₂ O ₃)	0-15%, - 4-12%
B ₂ O ₃	0-8%, - 0-4%
TiO ₂	0-3%,

MgO estando compreendido entre 0 e 5%, notadamente entre 0 e 2% quando R₂O ≤ 13,0%.

[0048] De acordo com um modo de realização, as composições possuem taxas de óxido de ferro compreendidas entre 5 e 12%, notadamente entre 5 e 8%, que pode permitir obter uma resistência ao fogo em colchões de lãs minerais.

[0049] Embora a invenção seja descrita principalmente neste quadro da fabricação de lã mineral, ela pode ser aplicada à indústria vítrea geral para realizar elementos ou acessórios de forno, fieira, ou de alimentador notadamente para a produção de fios de vidro têxtil, de vidro de embalagem.

[0050] Fora da indústria vítrea, a invenção pode se aplicar para a fabricação de artigos muito diversos, quando estes devam apresentar uma resistência mecânica elevada em meio oxidante e/ou corrosivo, em particular a alta temperatura.

[0051] Geralmente, estas ligas podem servir para realizar qualquer tipo de peças fixas ou móveis em liga refratária que serve para o funcionamento ou exploração de

um forno de tratamento térmico a alta temperatura (acima de 1200°C), de um trocador de calor ou um reator da indústria química. Pode-se assim se tratar, por exemplo, de pás de ventilador quente, suporte de cozimento, material de enformamento ... Elas podem também servir para realizar qualquer tipo de resistência aquecedora destinada a funcionar em atmosfera quente oxidante, e em realizar elementos de turbina, que entram em motores de veículo terrestre, marítimo ou aéreo ou qualquer outra aplicação que não visa veículos, por exemplo, centrais de produção de energia.

[0052] A invenção tem assim por objeto a utilização em atmosfera oxidante a uma temperatura pelo menos de 1200°C de um artigo constituído de uma liga tal como definida precedentemente.

[0053] Os exemplos que seguem, de modo nenhum restritivos das composições de acordo com a invenção ou as condições do emprego das fleiras de formação de fibra de acordo com a invenção, ilustram as vantagens da presente invenção.

EXEMPLO 1

[0054] Pela técnica de fusão indutiva sob atmosfera inerte (notadamente argônio) prepara-se uma carga fundida da composição seguinte que se formata em seguida por simples vazamento em molde de areia:

Cr	27,83%
Ni	1,33%
C	0,36%
Ta	3,08%
Ti	1,34%
Fe	2,00%
Mn	< 0,5%
Si	< 0,3%
Zr	< 0,1 %

soma outras impurezas < 1%,

o resto sendo constituído por cobalto.

[0055] O vazamento é seguido de um tratamento térmico que comporta uma

fase de colocação em solução durante 2 horas a 1200°C e uma fase de precipitação dos carbonetos secundários durante 10 horas a 1000°C, cada um destes patamares acabando por um resfriamento a ar até temperatura ambiente.

[0056] Desta maneira, uma fieira de formação de fibra de 400 mm de diâmetro de forma clássica foi fabricada.

EXEMPLO 2:

[0057] De acordo com um processo de fabricação idêntico ao exemplo 1, prepara-se uma segunda fieira de formação de fibra de 400 mm de diâmetro e que apresenta as mesmas características, a partir de uma carga fundida da seguinte composição:

Cr	28,84%
Ni	0,78%
C	0,41 %
Ta	2,95%
Ti	1,21 %
Fe	0,66%
Mn	< 0,5%
Si	< 0,3%
Zr	< 0,1 %
soma outras impurezas < 1%,	
o resto sendo constituído por cobalto.	

EXEMPLO 3 (comparativo):

[0058] De acordo com as mesmas condições dos exemplos 1 a 2 que o precedem, prepara-se a título de comparação duas fieiras de diâmetros 400 mm idênticas às precedentes por suas características de forma, mas obtidas a partir da composição de liga de acordo com o exemplo 6 de WO 2005/052208:

Cr	28,3%
Ni	8,7%
C	0,4%
Ta	3,0%

Ti	1,5%
Fe	< 2%
Mn	< 0,5%
Si	< 0,3%
Zr	< 0,1 %

soma outras impurezas < 1%,

o resto sendo constituído pelo cobalto.

[0059] A capacidade das fieiras assim formadas foi avaliada na aplicação de formação de fibra de lã de vidro. Mais precisamente as fieiras foram colocadas sobre uma linha industrial de formação de fibra de um vidro basáltico de composição:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total de ferro (Fe ₂ O ₃)	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Diversos
45,7	19	7,7	12,6	0,3	8	5,1	1

[0060] Trata-se de um vidro relativamente oxidante em relação a um vidro clássico em função de seu teor elevado em ferro e de um redox de 0,15. Sua temperatura de liquidus é de 1.140°C.

[0061] As fieiras são utilizadas com duas tiradas diferentes de 10 e 12,5 toneladas por dia até que sua parada seja decidida em consequência da ruína da fieira, declarada por uma deterioração visível ou por uma qualidade de fibra produzida que se torna insuficientemente boa.

[0062] Colocadas a parte as variações de tirada, as condições de formação de fibra continuaram a ser idênticas de uma fieira à outra: a temperatura da composição mineral que chega na fieira é da ordem de 1200 a 1240°C. A temperatura do metal seguindo o perfil da fieira está compreendida entre 1160 e 1210°C.

[0063] Os resultados das durações de vida das fieiras, em função de suas condições de utilização, são reportadas na tabela 1. Nesta tabela, com preocupação de clareza e para facilitar uma comparação imediata, os valores das durações de vida obtidas para as fieiras de acordo com a invenção (exemplos 1 e 2) foram empregadas em correspondência com os valores obtidos para as fieiras de referência (exemplo 3), para condições da tirada idênticas.

produção de vidro fieira usada	10 t/d	12.5 t/d
Liga exemplo 1	282 horas	-
Liga exemplo 2	-	200 horas
Liga exemplo 3 (comparativo)	229 horas	151 horas

Tabela 1

[0064] Vê-se na tabela 1 que as fieiras de acordo com a presente invenção apresentam sempre, para condições de utilização comparáveis, as durações de vida mais longas.

[0065] Mede-se em seguida de acordo com as técnicas convencionais de análise térmica diferencial (ATD) a temperatura de solidus da liga constitutiva das fieiras, após sua utilização no processo de formação de fibra precedente.

[0066] Pelo termo «temperatura de solidus», entende-se na acepção da presente descrição, a temperatura de fusão das ligas ao equilíbrio. Em função de um processo de análise diferente, é necessário notar que os valores obtidos das temperaturas de solidus reportadas na tabela 2 diferem ligeiramente dos valores precedentemente obtidos em WO 2005/052208. No entanto, os desvios relativos de temperatura de fusão entre as ligas de acordo com a invenção e a liga de referência continuam idênticas, qualquer que seja o método utilizado.

[0067] Os resultados obtidos são reportados na tabela 2:

produção de vidro fieira usada	10 t/d	12.5 t/d
Liga exemplo 1	1345°C	-
Liga exemplo 2	-	1348°C
Liga exemplo 3		

(comparativo)	1334°C	1339°C
---------------	--------	--------

Tabela 2

[0068] Vê-se que a temperatura de solidus das ligas de acordo com a invenção é superior a cerca de 10°C que as ligas da técnica anterior em todos os casos, o que traduz uma maior refratariedade. Por causa da relativa proximidade entre a temperatura de funcionamento da fieira no processo de formação de fibra e a temperatura de fusão da liga constitutiva da fieira, tal melhora é extremamente significativa e poderia justificar por si só as propriedades superiores de resistência mecânica a alta temperatura, tais como observadas nas presentes ligas.

[0069] As propriedades de resistência mecânica a alta temperatura das ligas do exemplo 1 de acordo com a invenção e o exemplo 3 de acordo com a técnica anterior foram avaliadas em ensaios de resistência à fluência em flexão três pontos a 1250°C sob uma carga de 31 MPa durante uma duração de 200 horas. Os ensaios trouxeram para cada liga sobre uma série de amostras paralelepípedicas de 30 mm de largura e 3 mm de espessura, a carga sendo exercida no meio de um entre eixos de 37 mm. Os resultados são relatados na tabela 3. Na tabela 3 é reportada a inclinação das curvas de fluência três pontos obtidas para cada liga, a referida inclinação ilustrando a taxa de deformação (em $\mu\text{m.h}^{-1}$) da amostra pela fluência.

[0070] A tabela 3 resume o conjunto dos resultados obtidos, dando para cada liga a média das taxas de fluência, bem como os valores máximos e mínimos observados em toda a série de amostras.

Taxa de fluência em flexão três pontos ($\mu\text{m.h}^{-1}$)	Valor médio	Valor mínimo	Valor máximo
Liga exemplo 1 (de acordo com a invenção)	4,1	2,8	5,7
Liga exemplo 3 (comparativo)	17,7	3,5	30,8

Tabela 3

[0071] Pela comparação dos dados reportados na tabela 3, observa-se, para a liga de acordo com a invenção, uma resistência à fluência sob tensão a alta temperatura sensivelmente melhorada. Combinada com o aumento da temperatura de solidus das ligas de acordo com a invenção, esta melhora da resistência à fluência conduz ao aumento da duração de vida de uma fieira fabricada à partir de uma liga de acordo com a invenção quando esta é empregada sobre uma linha industrial de formação de fibra de um vidro basáltico, tal como relatado precedentemente.

REIVINDICAÇÕES

1. Liga, caracterizada pelo fato de que contém os elementos seguintes, (as proporções sendo indicadas em porcentagem ponderal da liga):

Cr	23 a 34%
Ti	0,2 a 5%
Ta	0,5 a 7%
C	0,2 a 1,2%
Ni	menos de 5%
Fe	menos de 3%
Si	menos de 1%
Mn	menos de 0,5%

o resto sendo constituído por cobalto e impurezas inevitáveis.

2. Liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende menos de 4% em peso de Ni, de preferência menos de 3% em peso de Ni e de maneira bastante preferida menos de 2% em peso de Ni.

3. Liga de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos 0,2% e de preferência pelo menos 0,6% em peso de carbono.

4. Liga de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que compreende os metais Ti e Ta, em uma relação molar ao carbono $(Ti+Ta)/C$ da ordem de 0,9 a 2, em particular de 0,9 a 1,5.

5. Liga de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que compreende 0,5 a 4% em peso de titânio, de preferência da ordem de 0,6 a 3% em peso de titânio.

6. Liga de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o teor de tântalo é da ordem de 1 a 7%, em particular da ordem de 2 a 6%.

7. Liga de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o teor de cromo é da ordem de 26 a 32%, em particular da ordem de 27 a 30%.

8. Artigo para a fabricação de lã mineral, caracterizado pelo fato de que é feito de uma liga conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 por fundição.

9. Fieira de formação de fibra para a fabricação de lã mineral caracterizada pelo fato de que é feita de uma liga conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 por fundição.

10. Processo de fabricação de lã mineral por centrifugação interna, caracterizado pelo fato de que se verte uma vazão de material mineral em fusão em uma fieira de formação de fibra conforme definida na reivindicação 9 cuja cinta periférica é perfurada com uma multiplicidade de orifícios pelos quais escapam filamentos de material mineral fundido que são esticados em seguida em lã sob a ação de um gás, a temperatura do material mineral na fieira sendo pelo menos de 1200°C.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o material mineral fundido tem uma temperatura de liquidus da ordem de 1130°C ou mais, notadamente 1170 °C ou mais.