

(19) C2 (11) 81859 (13) UA

(98) вул. Л.Первомайського, 11, кв. 45, м. Київ, 01023

(85) 2006-06-26

(74) Мошинська Ніна Миколаївна, (UA)

(45) [2008-02-11]

(43) [2006-08-15]

(24) 2008-02-11

(22) 2004-11-26

(12) Патент України (на 20 р.)

(21) a200607042

(46) 2020-09-25

(86) 2004-11-26 PCT/FR2004/050621

(30) 0313890 2003-11-26 FR

(54) ЖАРОМІЦНИЙ СПЛАВ, ВИРІБ ТА СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБУ З ЖАРОМІЦНОГО СПЛАВУ, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МІНЕРАЛЬНОЇ ВАТИ ЖАРОПРОЧНИЙ СПЛАВ, ИЗДЕЛИЕ И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ ИЗ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ heat-resisting alloy, article from heat-resisting alloy METHOD For production thereof, METHOD For mineral wool production

(56) Заявка UA 20021210403, 17.03.2003 1 UA 55007 A, 17.03.2003 1 JP 06240392 A, 30.08.1994 2 JP 09157780 A, 17.06.1997 2 US 408 4964 A, 18.04.1978 2 GB 669588 A, 02.04.1952 2 US 4481034 A, 06.11.1984 2 WO 9916919 A, 08.04.1999 2 US 6266979 B1, 31.07.2001 2 US 6068814 A, 30.05.2000 2

(71) FR СЕН-ГОБЕН ИЗОВЕР FR СЕН-ГОБЕН ИЗОВЕР FR SAINT-GOBAIN ISOVER FR СЕН-ГОБЕН СЕВА FR СЕН-ГОБЕН СЕВА FR SAINT-GOBAIN SEVA

(72) FR Бернар Жан-Люк FR Бернар Жан-Люк FR Bernar Jean-Luce FR Мішон Сільвен FR Мишон Сильвен FR Michon Sylvain FR Л'єбо Крістоф FR Льебо Кристоф FR Liebaut Christophe FR Берто Патріс FR Берто Патрис FR Berthod Patrice

(73) FR СЕН-ГОБЕН ИЗОВЕР FR СЕН-ГОБЕН ИЗОВЕР FR SAINT-GOBAIN ISOVER FR СЕН-ГОБЕН СЕВА FR СЕН-ГОБЕН СЕВА FR SAINT-GOBAIN SEVA

Сплав, который имеет механическую прочность при высокой температуре в окислительной среде, содержащей основу, включающую хром, усиленный выделением карбидов, который отличается тем, что он содержит карбиды по меньшей мере одного металла (M), выбранного из титана, циркония и гафния, которые, кроме того, при необходимости содержат тантал (M'). Может быть применен для изделий, которые должны иметь механическую прочность при высокой температуре, в частности, для обработки или преобразования стекла при высокой температуре.

Сплав, який має механічну міцність при високій температурі в окислювальному середовищі, що містить основу, яка включає хром, посилений виділенням карбідів, який відрізняється тим, що він містить карбіди щонайменше одного металу (M), вибраного з титану, цирконію і гафнію, які, крім того, при необхідності містять тантал (M'). Може застосовуватися для виробів, які повинні мати механічну міцність при високій температурі, зокрема, для обробки або перетворення скла при високій температурі.

The invention relates to an alloy having high temperature mechanical strength in an oxidising medium and comprising a carbide-precipitation-strengthened matrix containing chromium. The invention, is characterised in that the alloy comprises carbides of at least one metal (M) selected from among titanium, zirconium and hafnium, said carbides also optionally containing (M) tantalum. The invention is suitable for articles that require high temperature mechanical strength, such as for hot glass processing or production.

1. Сплав, який має механічну міцність при високій температурі в окисному середовищі, причому вказаний сплав не містить молібдену і вольфраму і містить основу, яка включає хром, зміцнену виділеннями карбідів, який **відрізняється** тим, що він містить карбіди щонайменше одного металу (М), вибраного з титану, цирконію і гафнію.

2. Сплав за п. 1, який **відрізняється** тим, що вказані карбіди, крім того, містять тантал (М').

3. Сплав за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що він містить основу на базі кобальту або нікелю або залізо-нікелевого сплаву.

4. Сплав за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що він містить щонайменше 0,2, зокрема, щонайменше 0,6 мас. % вуглецю.

5. Сплав за п. 4, який **відрізняється** тим, що він містить метал М і, можливо, М' у мольному відношенні до вуглецю (М+М')/С приблизно від 0,9 до 2, зокрема, від 0,9 до 1,5.

6. Сплав за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він складається в основному з наступних елементів, мас. %:

Cr	23-34
Ni	6-12
M=Zr, Hf або Ti	0,2-7
M'=Ta	0-7
C	0,2-1,2
Fe	менше 3
Si	менше 1
Mn	менше 0,5,

причому залишок складають кобальт і неминучі домішки.

7. Сплав за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить від 0,2 до 5 мас. % титану, переважно приблизно від 0,4 до 5 мас. %.

8. Сплав за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить від 0,2 до 5 мас. % цирконію, переважно приблизно від 0,4 до 3 мас. %.

9. Сплав за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить від 0,2 до 7 мас. % гафнію, переважно приблизно від 0,4 до 5 мас. %.

10. Сплав за п. 9, який **відрізняється** тим, що відношення Hf/C менше 1.

11. Сплав за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що вміст танталу складає приблизно від 1 до 7 мас. %, зокрема, приблизно від 2 до 6 мас. %.

12. Виріб, зокрема, виріб, придатний, зокрема, для обробки або перетворення скла при високій температурі, виготовлений зі сплаву за будь-яким з пп. 1-11, зокрема, шляхом відливання.

13. Виріб за п. 12, підданий куванню після відливання сплаву.

14. Виріб за будь-яким з пп. 12, 13, який є тарілкою для утворення волокон для одержання мінеральної вати.

15. Спосіб виготовлення виробу за пп. 12-14, який включає відливання розплавленого сплаву в придатній формі.

16. Спосіб виготовлення мінеральної вати шляхом внутрішнього центрифугування, в якому об'єм розплавленої неорганічної речовини виливають у тарілку для одержання волокна, периферійна стрічка якої перфорована множиною отворів, крізь які витікають нитки розплавленого неорганічного матеріалу, які потім витягають у волокно під дією газу, який **відрізняється** тим, що температура неорганічного матеріалу в тарілці складає щонайменше 1200°C, і тим, що тарілка для одержання волокна виготовлена зі сплаву на основі кобальту за будь-яким з пп. з 1 по 11.

17. Спосіб за п. 16, який **відрізняється** тим, що розплавлений неорганічний матеріал має температуру ліквідусу приблизно 1130°C або вище, зокрема, 1170°C або вище.

Даний винахід відноситься до металевого сплаву для застосування при дуже високій температурі, застосовного, зокрема, в процесі виготовлення мінеральної вати шляхом утворення волокон з розплавленого мінерального складу, або, більш загально, для конструювання апаратури, що володіє механічною міцністю при високій температурі в окислювальному середовищі, такому, як розплавлене скло, і до сплавів на основі кобальту, придатних для застосування при високій температурі, зокрема, для створення виробів для обробки і/або перетворення при високій температурі скла або іншого неорганічного матеріалу, таких як деталі машин для виготовлення мінеральної вати.

Один зі способів волокноутворення, який називається внутрішнім центрифугуванням, полягає в тому, щоб дозволити рідкому склу безперервно стікати всередину блока деталей в формі тіла обертання, що обертаються з дуже високою швидкістю навколо своєї вертикальної осі. Головна деталь, яка називається "тарілкою", приймає скло біля стінки, яка називається "стрічкою", з проробленими отворами, через які скло проходить під дією відцентрової сили, щоб виходити звідти зі всіх сторін у вигляді розплавлених ниток. Кільцевий пальник, розташований вище зовнішньої сторони тарілки, створює потік газу, низхідний вздовж зовнішньої стінки стрічки, відхиляючи ці нитки вниз і витягуючи їх. Потім вони "зтверджуються" у вигляді скловати.

Тарілка є інструментом для волокноутворення, який зазнає дуже високе теплове навантаження (теплові удари при запусках і зупинках, і утворенні в сталому режимі роботи, градієнта температури по довжині деталі), механічне навантаження (відцентрова сила, ерозія через проходження стекла) і хімічне навантаження (окислення і корозія розплавленим склом і гарячими газами, що виходять з пальника навколо тарілки). Основними варіантами пошкодження є: деформація вертикальних стінок за рахунок повзучості при високій температурі, поява горизонтальних або вертикальних тріщин, стирання волокноутворювальних отворів через ерозію, що вимагає повної заміни механізмів. Отже, її основний матеріал повинен бути стійким протягом досить довгого часу виробництва, щоб залишитися відповідним технічними і економічними вимогами до способу. Для цього шукаються матеріали, що володіють певною пластичністю, стійкістю до повзучості і стійкістю до корозії і/або окислення.

Різними матеріалами, відомими для створення таких інструментів, є суперсплави на основі нікелю або кобальту, зміцнені виділенням карбідів. Особливо жароміцними сплавами є сплави на основі хрому і кобальту - жаростійкого елемента, який додає основі сплаву поліпшену внутрішню механічну міцність при високій температурі.

Так, з документа [WO-A-99/16919] відомий сплав на основі кобальту, що має поліпшені механічні характеристики при високій температурі, що містить в основному наступні елементи (в масових процентах сплаву):

Cr	26-34%
Ni	6-12%
W	4-8%
Ta	2-4%
C	0,2-0,5%
Fe	менше за 3%
Si	менше за 1%
Mn	менше за 0,5%
Zr	менше за 0,1%,

причому залишок складають кобальт і неминучі домішки, і причому мольне відношення танталу до вуглецю складає приблизно від 0,4 до 1.

Вибір співвідношення між вуглецем і танталом направлений на те, щоб утворити в сплаві щільні, але не безперервні міжкристалітні грати карбідів, утворені по суті карбідами хрому у вигляді Cr_7C_3 і $(Cr, W)_{23}C_6$ і карбідами танталу TaC . Такий вибір додає сплаву поліпшені механічні властивості і поліпшену стійкість до окислення при високій температурі, що дозволяє утворювати волокна з розплавленого скла, температура якого становить $1080^{\circ}C$.

З документа [WO 01/90429] відомі також сплави на основі кобальту, придатні для застосування при ще більш високих температурах. Ці сплави являють собою хороший компроміс між механічною міцністю і стійкістю до окислення, починаючи з $1100^{\circ}C$, і переважно з $1150^{\circ}C$, завдяки мікроструктурі, міжкристалітні зони якої збагачені виділеннями карбиду танталу. Ці карбіди, з одного боку, відіграють роль механічного зміцнення, яке протистояє міжкристалітній повзучості при дуже високій температурі, а з іншого боку, впливають на стійкість до окислення, пов'язану з їх окисленням в Ta_2O_5 , при якому утворюються оксиди, що займають весь колишній об'єм карбідів TaC , перешкоджаючи проникненню агресивного середовища (рідке скло, гарячі гази) в міжкристалітний простір. Достатня кількість карбідів танталу забезпечується:

- або помірним вмістом вуглецю (приблизно від 0,3 до 0,55 мас.% сплаву, переважно приблизно від 0,35 до 0,5%), в комбінації з досить високою часткою танталу (мольне відношення Ta/C вище або дорівнює 0,9, переважно складає приблизно від 1 до 1,2), підібраним так, щоб сприяти утворенню карбідів TaC на шкоду всім іншим карбідам;

- або відносно високим вмістом вуглецю (приблизно від 0,8 до 1,2%, переважно приблизно від 0,9 до 1,1%) в комбінації з таким вмістом танталу, щоб мольне відношення танталу до вуглецю Ta/C було нижчим за 0,9 і могло також бути таким низьким, як 0,3, переважно 0,35: в цьому випадку мікроструктура являє собою дуже щільні грати міжкристалітних карбідів, що містить карбіди $M_{23}C_6$, яка має тенденцію розчинятися в твердому розчині при температурі вище за $1150^{\circ}C$, щоб залишити TaC тільки на границях зерна.

У одному прикладі, сплав застосовують для утворення волокон зі скла в промислових умовах при температурі приблизно від 1200 до $1240^{\circ}C$ в тарілці для волокноутворення, що приводить до температури металу по профілю тарілки, що складає від 1160 до $1210^{\circ}C$. Термін служби тарілка досягає 390 годин.

Відносно промислового виробництва, зокрема, для отримання волокон зі скла базальтового типу, представляється, проте, переважним забезпечити механічну міцність в області температур металу вище за $1200^{\circ}C$, щоб мати в своєму розпорядженні більшу гнучкість в регулюванні умов виробництва.

Метою даного винаходу є надати ще більш поліпшені сплави, механічна міцність яких при високій

температурі підвищена, що дозволяє працювати при температурі (для металу) 1200°C або більше.

У цьому відношенні об'єктом винаходу є сплав, що володіє механічною міцністю при високій температурі в окислювальному середовищі, причому вказаний сплав не містить молібдену і/або вольфрам і містить основу, що включає хром, зміцнену виділенням карбідів, який відрізняється тим, що він містить карбіди щонайменше одного металу (М), вибраного з титану, цирконію і гафнію, причому вказані карбіди, крім того, при необхідності містять тантал (М'). Під терміном "не містить Мо і/або W", в дусі даного опису розуміється, що вагова частка кожного з цих двох елементів в сплаві нижче за 1%, звичайно нижче за 0,1% і, особливо, що кожний з цих двох елементів присутній у вигляді небажаних домішок.

Винахід фактично оснований на відкритті, що карбіди металів, відмінних від танталу, мають дуже задовільний зміцнювальний ефект і можуть застосовуватися для повної або часткової заміни карбіду танталу для поліпшення характеристик сплаву при високій температурі, зокрема жароміцності.

Ці карбіди металів М, вибрані згідно з винаходом, відрізняються постійністю при тривалих навантаженнях (декілька сотень годин) при високій температурі, тоді як карбід танталу в тих же умовах впливу зазнає фрагментації, яка розсіює і робить більш рідкими зміцнення в матеріалі: частина цих карбідів, що мали спочатку типову морфологію "гачків", приймає сферичну геометрію, відповідну найбільш термодинамічно стійкому стану з мінімумом міжфазного натягнення карбід-основа. Ця фрагментація супроводжується частковим розчиненням карбідів в основі.

Як було виявлено в документі [WO 01/90429], механічна міцність є чинником, що має вирішальне значення для терміну служби тарілок для таких високих температур волокноутворення, як 1150-1200°C і вище. Так, міцність зміцнювальних виділень при цих температурах є вирішальним чинником для терміну служби матеріалу.

Карбіди цирконію, гафнію або титану вносять дуже помітне поліпшення з точки зору механічної міцності при високій температурі.

Абсолютно несподівано автори даного винаходу встановили, крім того, що змішані карбіди, які містять крім танталу також інший метал М, в тому числі Ti, Hf, Zr, дуже стабільні при високій температурі, більше, ніж карбіди, що містять тільки тантал, і ніж карбіди, що містять тільки інший метал, якщо цей останній є Ti або Zr. Під стабільністю до високих температур тут розуміється збереження морфології карбідів, звичайно шрифтової структури. Цей варіант здійснення складає особливо переважний варіант здійснення винаходу, оскільки сплави, які виходять в результаті нього, відрізняються найкращою стійкістю до окислення.

Навпаки, карбід HfC ще більш стабільний, ніж інші карбіди MC і ніж карбіди (Ta, M)C. Це варіант здійснення також вигідний.

Ці змішані карбіди мають поліпшену мікроструктуру при високій температурі: менше фрагментації і менше розсіювання карбідів (Ta, M)C. Більше того, додання Ti до карбідів TaC настільки стабілізує ці останні при високій температурі, що дрібні вторинні карбіди (Ta, Ti)C, дуже корисні для опору внутрішньозеренної повзучості, мимовільно виділяються в основі (тоді як звичайно повторні виділення, отримані особливою термічною обробкою, в тих же умовах мають тенденцію швидше зникати). Така стабільність при високих температурах робить ці карбіди (Ta, Ti)C особливо сприятливими, хоч їх морфологія дещо відрізняється від морфології карбідів MC.

Вигідно віддати пріоритет карбідам MC або (Ta, M)C як єдиній зміцнювальній фазі, зберігаючи відношення атомних часток металу (або суми металів) до вуглецю близьким до 1, але воно може бути і вищим, зокрема, приблизно від 0,9 до 2. Зокрема, невелике відхилення вниз від одиниці залишається допустимим в тому значенні, що декілька додаткових карбідів, які могли б бути утворені (карбіди хрому) не погіршать сукупність властивостей при всіх температурах. Сприятливий діапазон відношень складає від 0,9 до 1,5.

Кількість карбідів MC або (Ta, M)C повинна бути достатньою для хороших механічних характеристик при високій температурі. Для цього вміст вуглецю (а отже, і пов'язаний з ним вміст металу) повинен бути досить підвищеним, наприклад, рівним 0,6мас.%. Однак можна знизити вуглець до 0,2%, зберігаючи велику частину потенціалу механічної стійкості при підвищеній температурі.

Переважає сплави згідно з винаходом мають основу на базі кобальту, або нікелю, або залізо-нікелевого сплаву. Особливо переважна основа на базі кобальту, яка гарантує одночасно достатню температуру солідуса і хорошу поведінку відносно окислення при високій температурі. У цих сплавах мікроструктура утворена дендритною основою кобальту, кристалізованого в гранецентрованих кубічних ґратах, і двофазним евтектичним складом <основа Со-карбіди>, присутнім в міждендритовому об'ємі. Морфологія цієї евтектики складається з глибокого проростання карбідів і основи. Дуже хороша міжкристалітна когезія, що вноситься цієї евтектикою, дуже сприятлива для дуже хороших механічних властивостей при дуже високій температурі.

Об'єктом винахід є, зокрема сплав на основі кобальту, що містить, крім того, хром, нікель і вуглець, який включає в основному наступні елементи (пропорції вказані в масових процентах сплаву):

Cr	23 34%
Ni	6-12%
M=Zr, Hf або Ti	0,2-7%
M'=Ta	0-7%
C	0,2-1,2%
Fe	менше 3%
Si	менше 1%
Mn	менше 0,5%,

причому залишок складають кобальт і неминучі домішки.

Хром сприяє внутрішній механічній міцності основи, в якій він знаходиться частково у вигляді твердого розчину, і в певних випадках також у вигляді карбідів, по суті типу Cr₂₃C₆, в тонкій дисперсії всередині зерен, де вони сприяють опору внутрішньозеренної повзучості, або у вигляді карбідів типу Cr₇C₃ або Cr₂₃C₆, що знаходяться на межах зерен, що перешкоджає ковзанню зерна по зерну, також сприяючи, таким чином, міжкристалітному зміцненню сплаву. Хром сприяє опору корозії як попередник оксиду хрому, що створює захисний шар на поверхні, відкритому окислювальному середовищі. Для утворення і збереження цього

захисного шару необхідна мінімальна кількість хрому. Однак, дуже великий вміст хрому згубний для механічної міцності і стійкості при підвищених температурах, оскільки він приводить до дуже високої твердості і схильності до текучості при дуже слабкому навантаженні, незрівнянному з навантаженнями при високій температурі.

Взагалі кажучи, вміст хрому в сплаві, що застосовується згідно з винаходом, повинен бути від 23 до 34 мас.%, переважно приблизно від 26 до 32 мас.%, переважно приблизно від 28 до 30 мас.%.

Нікель, що знаходиться в сплаві у вигляді твердого розчину, як елемент, що стабілізує кристалічну структуру кобальту, застосовується в звичайному діапазоні співвідношень приблизно від 6 до 12%, сприятливо від 8 до 10% від маси сплаву.

Вуглець є обов'язковим компонентом сплаву, необхідним для утворення виділень карбідів металів.

Вміст вуглецю напряму визначає кількість карбідів, присутніх в сплаві. Для отримання мінімального бажаного зміцнення він складає щонайменше 0,2%, але обмежено максимум 1,2%, щоб уникнути того, що сплав стане твердим і важким в обробці через дуже велику щільність зміцнень. Відсутність пластичності сплаву при такому вмісті перешкоджає пристосуванню сплаву до вимушеної деформації (наприклад, термічного походження) без розривів і опору в достатній мірі зростанню тріщин.

Елементи, які утворюють карбіди, вибрані згідно з винаходом, мають переваги, детально описані нижче.

Будучи більш поширеним і менш дорогим елементом, ніж тантал, титан менше здорожує вартість сплаву, ніж тантал у відомих сплавах. Те, що цей елемент легкий, також може бути перевагою.

Мінімальна кількість титану від 0,2 до 5% від ваги сплаву є, мабуть, переважним для отримання достатньої кількості карбідів TiC, зрозуміло, в зв'язку з розчинністю титану в основі кобальту з гранецентрованими кубічними ґратами. Переважним, мабуть, є вміст титану приблизно від 0,5 до 4%, особливо від 0,6 до 3%.

Цирконій і гафній забезпечують сплавам на основі кобальту, зміцненому евтектичними карбідами ZrC або HfC, хорошу жаростійкість з температурою солідуса, яка може перевищувати 1300°C. Вони також додають хорошу стабільність при високій температурі, навіть при таких температурах, як 1300°C, що зберігаються протягом багатьох десятків або сотень годин, при більш обмеженому ступені фрагментації і розрідження цих карбідів, ніж та, яка погіршує механічні властивості сплавів, зміцнених карбідами TaC.

Кількість цирконію в сплаві може складати від 0,2 до 5, переважно від 0,4 до 3%, зокрема, від 0,5 до 1,5%.

Гафній здається дуже карбідоутворювальним елементом, який при тій же атомній частці дає більш щільні ґрати карбідів, ніж тантал. Це, зрозуміло, зобов'язане тому, що ентальпія утворення карбідів HfC менша. Тому вони утворюються в більшій кількості, причому гафній до того ж повністю відсутній в складі основи.

Кількість гафнію може складати від 0,2 до 7%, переважно приблизно від 0,2 до 5%, зокрема, від 0,4 до 5%, зокрема, приблизно від 1,5 до 4,5%.

Карбіди HfC дуже стабільні і не перебудовуються після тривалого навантаження (не менше 100 годин) при 1200°C: ніякої фрагментації і ніякого розчинення в основі фактично не спостерігається.

Щоб мати прийнятну мікроструктуру в сплаві, що зміцнюється карбідами HfC, здається переважним мати відношення Hf/C менше 1, в певних випадках навіть близьким до 0,5. Те ж зауваження може бути зроблене відносно стійкості до окислення.

Інша велика вигода від цих сплавів визначається їх жаростійкістю: вигреш в порівнянні зі сплавом, зміцненим TaC, може досягати 40°C для точки початку плавлення сплаву.

Як вже вказувалося раніше, змішані карбіди, в яких тантал замінений на Zr або Ti, демонструють кращу стабільність при високій температурі, а ті, де Ta замінений на Hf, відмінну.

Тантал, у відомих випадках присутній в сплаві, знаходиться частково в твердому розчині в основі кобальту, важкий атом якого викривляє локально кристалічні ґрати і утруднює, навіть блокує, поширення дислокацій, коли матеріал зазнає механічного напруження, сприяючи таким чином внутрішній стійкості основи. Мінімальний вміст танталу, що дозволяє утворити змішані карбіди згідно з винаходом з металом M, становить приблизно 0,5%, переважно приблизно 1% і дуже переважно приблизно 1,5%, навіть 2%. Верхня межа вмісту танталу може бути вибрана приблизно 7%. Вміст танталу складає переважно приблизно від 2 до 6%, зокрема, від 1,5 до 5%. Вміст танталу дуже переважний нижче за 5%, навіть нижче за 4,5% або навіть 4%. Незначна кількість присутнього танталу дає подвійний вигреш: істотно зменшує повну вартість сплаву, а також дозволяє полегшити обробку вказаного сплаву. Чим вищий вміст танталу, тим твердіший сплав, тобто тим важче його формувати.

Коли сплав містить одночасно тантал і цирконій, представляється переважним зберігати вміст цирконію досить низьким, щоб він діяв замість малої частини танталу.

Сплав може містити інші корисні компоненти або неминучі домішки. Звичайно він містить:

- кремній як відновник розплавленого металу при отриманні і відливанні сплаву, з розрахунку менше за 1 мас.%;

- магній, також відновник, з розрахунку менше за 0,5 мас.%;

- залізо, в пропорції, яка може дійти до 3 мас.% без погіршення характеристик матеріалу;

- сумарна кількість інших елементів, введених як домішки з основними компонентами сплаву ("неминучі домішки"), сприятливо складає менше за 1 мас.% від складу сплаву.

Сплави згідно з винаходом переважно не містять Ce, La, B, Y, Dy, Re і інших рідкісноземельних металів.

Сплави, які можуть застосовуватися згідно з винаходом, що містить високоактивні елементи, можуть формуватися шляхом лиття, зокрема, індукційною плавкою в атмосфері, щонайменше частково інертною, і литтям в піщані форми.

За литтям може при необхідності йти термічна обробка при температурі, яка може дійти до температури вище за точку волокнуутворення.

Об'єктом винаходу є також спосіб виготовлення виробу шляхом відливання сплавів, описаних раніше як об'єкт винаходу.

Спосіб може включати щонайменше етап охолодження, після відливання і/або після або під час

термічної обробки, наприклад, охолодження на повітрі, зокрема, з поверненням до температури навколишнього середовища.

Крім того, спосіб може включати етап штампування після лиття.

Сплави - об'єкти винаходу - можуть застосовуватися для виготовлення деталей будь-якого сорту, що навантажуються механічно при високій температурі і/або вимушені працювати в окислювальному або корозійному середовищі. Об'єктом винаходу є також вироби, виготовлені зі сплаву згідно з винаходом, зокрема, шляхом лиття.

З таких застосувань можна назвати, зокрема, виготовлення виробів, придатних для обробки або перетворення скла при підвищеній температурі, наприклад, тарілок для отримання волокна для виготовлення мінеральної вати.

Таким чином, метою винаходу є також спосіб виготовлення мінеральної вати шляхом внутрішнього центрифугування, коли об'єм розплавленого неорганічного матеріалу виливають в тарілку для отримання волокна, периферична стрічка якої перфорована безліччю отворів, через які витікають нитки розплавленого неорганічного матеріалу, які потім витягуються у волокно під дією газу, який відрізняється тим, що температура неорганічного матеріалу в тарілці складає щонайменше 1200°C, і тим, що тарілка для отримання волокна складається з такого сплаву, який визначений вище.

Таким чином, сплави згідно з винаходом дозволяють отримувати волокно зі скла або схожого розплавленого мінерального складу, що має температуру ліквідусу T_{lig} приблизно 1130° або вище, наприклад, від 1130 до 1200°C, зокрема, 1170°C або вище.

Взагалі, утворення волокон з цих розплавлених мінеральних складів може бути проведене в області температур (для розплавленого складу, що досягає тарілки) від T_{lig} до $T_{\text{lig}2,5}$ де $T_{\text{lig}2,5}$ означає температуру, при якій в'язкість розплавленого складу дорівнює $10^{2,5}$ пуаз (дПа·с), звичайно температуру приблизно від 1200°C або вище, наприклад, від 1240 до 1250°C або вище.

З таких композицій неорганічного матеріалу, можна віддати перевагу складам, що містять значну кількість заліза, які менш корозійні для металу, з якого утворені деталі для утворення волокон.

Таким чином, в спосіб згідно з винаходом сприятливе застосування композиції неорганічної речовини, окислювальної, зокрема, по відношенню до хрому, здатної виправити або відновити захисний шар оксиду Cr_2O_3 , який встановився на поверхні. У цьому відношенні можна віддати перевагу композиціям, що включають залізо в основному в тривалентній формі (оксид Fe_2O_3), зокрема, при мольному відношенні ступенів окислення II і III, виражених відношенням $\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$, що складає приблизно від 0,1 до 0,3, зокрема, від 0,15 до 0,20.

Переважно, композиція неорганічної речовини містить підвищену частку заліза, що дає швидку кінетику відновлення оксиду хрому при вмісті оксиду заліза (частка, яка називається "сумарне залізо", відповідна повному вмісту заліза, що звичайно виражається в еквівалентній формі Fe_2O_3) щонайменше 3%, переважно щонайменше 4%, зокрема, приблизно від 4 до 12%, зокрема, щонайменше 5%. У вищезгаданій окислювально-відновній області це відповідає вмісту тільки тривалентного заліза Fe_2O_3 щонайменше 2,7%, переважно щонайменше 3,6%.

Такі композиції відомі, зокрема, з документа [WO-99/56525], і містять переважно наступні компоненти:

SiO_2	38-52%, переважно 40-48%
Al_2O_3	17-23%
$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$	56-75%, переважно 62-72%
$\text{RO} (\text{CaO}+\text{MgO})$	9-26%, переважно 12-25%
MgO	4-20%, переважно 7-16%
MgO/CaO	$\geq 0,8$, переважно $\geq 1,0$ або $\geq 1,15$
$\text{R}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	$\geq 2\%$
P_2O_5	0-5%
Сумарне залізо, (Fe_2O_3)	$\geq 1,7\%$, переважно $\geq 2\%$
B_2O_3	0-5%
MnO	0-4%
TiO_2	0-3%

Інші складі, відомі з документа [WO-00/17117], виявилися особливо прийнятними для способу згідно з винаходом.

Вони характеризуються наступним масовим процентним співвідношенням:

SiO_2	39-55%, переважно 40-52%
Al_2O_3	16-27%, - 16-25%
CaO	3-35%, - 10-25%
MgO	0-15%, - 0-10%
Na_2O	0-15%, - 6-12%
K_2O	0-15%, - 3-12%
$\text{R}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	10-17%, - 12-17%
P_2O_5	0-3%, - 0-2%
Сумарне залізо, (Fe_2O_3)	0-15%, - 4-12%
B_2O_3	0-8%, - 0-4%
TiO_2	0-3%, - ,

причому MgO складає від 0 до 5%, зокрема, від 0 до 2%, коли $\text{R}_2\text{O} \leq 13,0\%$.

Згідно з одним варіантом здійснення, склади містять оксид заліза в частці від 5 до 12%, зокрема, від 5 до 8%, що може дати можливість отримати жаростійкість матів з мінеральної вати.

Хоч винахід був описаний головним чином в рамках виготовлення мінеральної вати, він може бути застосований взагалі в промисловості скла для виготовлення деталей або допоміжного обладнання для печі, фільтр або для фідера, зокрема, для виробництва текстильного скловолокна, пакувального скла.

Крім скляної промисловості, винахід може застосовуватися для виробництва найрізноманітніших виробів, коли вони повинні володіти підвищеною механічною міцністю в окислювальному і/або корозійному середовищі, зокрема, при високій температурі.

Взагалі кажучи, ці сплави можуть служити для отримання будь-яких типів рухомих або нерухомих деталей з жаростійкого сплаву, призначених для функціонування або експлуатації термічної печі при високій температурі (вище за 1200°C), теплообмінника або промислового хімічного реактора. Мова може йти, наприклад, про гарячі лопатки вентилятора, основи для випалення, матеріал для завантаження в піч і т. д. Вони можуть служити також для отримання будь-яких типів нагрівальних елементів, призначених для роботи в гарячій окислювальній атмосфері, і для виготовлення елементів турбіни, що входить в двигуни наземного, морського або повітряного транспорту, або в будь-яких інших галузях застосування, що не відносяться до транспортних засобів, наприклад, для електростанцій.

Таким чином, метою винаходу є застосування виробу, виготовленого з сплаву, такого як визначений раніше, в окислювальній атмосфері при температурі щонайменше 1200°C.

Винахід проілюстрований наступними прикладами, а також Фіг.1-3 прикладених креслень, на яких:

Фіг.1 показує фазовий діаграму одного сімейства сплавів згідно з винаходом,

Фіг.2 показує фазовий діаграму одного сімейства сплавів згідно з винаходом,

Фіг.3 є графіком, що ілюструє механічні характеристики в порівнянні з іншими сплавами.

Спочатку покажемо сплави на основі кобальту, зміцнені карбідами, що містять тільки один метал М.

Ці приклади 1-5 об'єднані в таблиці 1 нижче.

Таблиця 1

Приклад	Co	Ni	Cr	C	Hf	Ti	Zr
1	основа	8,7	28,4	0,4	6	-	-
2	основа	8,7	28,4	0,4	3	-	-
3	основа	8,7	28,4	0,4	-	1,6	-
4	основа	8,7	28,4	0,4	-	3	-
5	основа	8,7	28,4	0,4	-	-	3

вміст в масових %

Мікроструктура цих сплавів, що містять карбіди ніобію, цирконію або гафнію, зовсім дуже близька до мікроструктури схожого сплаву, що містить карбіди танталу (порівняльний сплав, визначений нижче). Ці елементи утворюють евтектичні карбіди шрифтової морфології, апіорі сприятливі для хорошої міжкристалітної когезії.

Коли сплави прикладів 1 і 2 піддають дії температури 1200°C протягом тривалого часу, звичайно 100 годин, їх мікроструктури майже не порушуються і, таким чином, карбіди можуть продовжувати відігравати свою роль зміцнювачів. Крім цієї стабільності мікроструктури, ці сплави при меншій кількості карбідних елементів мають карбідні ґрати, з щільністю, близькою до щільності ґрат порівняльного сплаву. Крім того, спостерігається значний вигреш в жаростійкості: точка початку плавлення сплаву прикладу 1 становить 1374°C, а прикладу 2 - 1380°C проти 1338°C для порівняльного сплаву.

Що стосується сплавів прикладів 3 і 4, які містять карбіди титану, отримані мікроструктури також задовільні, TiC може, мабуть, забезпечити хорошу міжкристалічну когезію завдяки своїй шрифтовій геометрії, дуже близькій до геометрії TaC порівняльного сплаву. Мікроструктура досить стабільна, починаючи з прикладу 4, де атомне відношення Ti/C перевищує 1, розрідження карбідів більш слабке, ніж у TaC порівняльного сплаву.

Сплав прикладу 5 також характеризується певною стабільністю мікроструктури через 100год. при 1200°C, однак, дещо меншою, ніж у сплавів прикладів 1 і 2.

По-друге, показані сплави на основі кобальту, зміцнені карбідами, що містять одночасно титан і тантал.

На основі експериментальних даних і моделювання, визначені фазові діаграми системи, одна з яких показана на Фіг.1. Діаграма показує, для заданої температури (ізотермічний переріз при 1300°C), фази, які були виявлені, в залежності від масової частки титану і танталу в сплавах на основі кобальту - TaTiC (до складу якого завжди входять наступні елементи в мас.%. Cr=28,34; Ni=8,68; C=0,4). Метою є визначення області концентрацій цих двох металів, що дають найвищу температуру солідуса, можливу для матеріалу. Ця діаграма виявляє дуже обмежену повністю тверду область (основа+TaC+TiC). У цій області склади вибирають згідно з наступними прикладами.

Приклад 6

Готують сплав наступного складу:

	Cr	28,4%
	Ni	8,7%
	C	0,4%
	Ti	1,5%
	Ta	3%
Залишки:	Fe	<3%
	Si	<1%
	Mn	<0,5%
	Zr	<0,1%

решта, в сумі <1%,
причому решта складає кобальт.

Термічна стабільність цієї мікроструктури була підтверджена наступною обробкою:

Зразок сплаву витримують 100 годин при температурі 1200°C, після чого проводять загартування у воді, щоб зберегти мікроструктуру.

Структуру зразка розглядають в скануючий електронний мікроскоп. Результати цих спостережень показали, що структура меж зерен містить карбіди (Ta, Ti)C, розподілені в щільних ґратах, і виявили також виділення в основі дрібних вторинних карбідів (Ta, Ti)C, дуже корисних для межі внутрішньозеренної повзучості. На цю мікроструктуру не подіяла висока температура (100 год. при 1200°C): карбіди TaC, що містять титан, є ідеально стабільними, більше, ніж TaC сплавів, зміцнених карбідами танталу, з порівняльного прикладу. Ці карбіди TaC, що містять Ti і становлять більшу частину карбідів, мають майже незмінену мікроструктуру при високій температурі: дуже мало фрагментації і розрідження карбідів (Ta, Ti)C.

Досліди демонструють дуже високу жароміцність цих карбідів, температура солідуса яких близька до 1350°C.

Характеристики механічної міцності сплаву при високій температурі були оцінені в дослідах на опір повзучості за методом вигину в трьох точках при температурі 1250°C під навантаженням 31МПа. Досліди проводилися на зразку в формі паралелепіпеда довжиною 30мм і шириною 3мм, причому навантаження прикладали в середині міжосьового відстані 37мм. Спостерігали за деформацією зразка в залежності від часу, як представлено на графіку Фіг.3. Механічна міцність звичайно виражається швидкістю повзучості.

Сплав деформується з швидкістю зростання прогину 1,1мкм·год⁻¹ в порівнянні з 3,5мкм·год⁻¹ для сплаву порівняльного прикладу з 100% TaC.

Характеристики стійкості до окислення були оцінені в термогравіметричних дослідах при 1200°C: отримують константу швидкості параболічного окислення K_p , що дорівнює $190 \cdot 10^{-12}$ проти $96,5 \cdot 10^{-12} \text{r}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{c}^{-1}$ для сплаву порівняльного прикладу.

Характеристики окислення відносно мало погіршуються в порівнянні з порівняльним сплавом, в мірі, яка не є істотною в цій області температур, де є механічна міцність, яка і визначає якість матеріалу. Таким чином, баланс цих двох характеристик тут істотно на користь сплаву прикладу 6.

Таблиця 2

Приклад	Co	Ni	Cr	C	Ti	Ta
6	залишок	8,7	28,3	0,4	1,5	3
7	залишок	8,7	28,3	0,4	1	4

вміст в масових %

Приклад 7

Приготований інший сплав того ж типу з складом, відмінним від складу прикладу 6, як указано в таблиці 2.

Його мікроструктура схожа на мікроструктуру в прикладі 6.

Характеристики механічної міцності сплаву при високій температурі були оцінені в дослідах на опір повзучості по методу вигину в трьох точках при температурі 1250°C при навантаженні 31МПа, як і раніше. Швидкість повзучості становить 3,2мкм·год⁻¹, що вже дає вигоду у 10% в порівнянні зі сплавом порівняльного прикладу.

Характеристика поведінки відносно окислення, що оцінюється термогравіметриєю, виходить для цього прикладу майже в 2 рази більш швидко, ніж для сплаву порівняльного прикладу з константою швидкості параболічного окислення $K_p = 136 \cdot 10^{-12} \text{r}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{c}^{-1}$ для 100 годин при 1200°C проти $96,5 \cdot 10^{-12} \text{r}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{c}^{-1}$ для сплаву порівняльного прикладу.

Термогравіметричні випробування, проведені при 1300°C, показують наявність хорошої поведінки відносно окислення, завжди з параболічним ходом і константами, помноженим на 6, що дуже розумно для температури випробування, яка була на декілька десятків градусів нижче ліквідусу.

Сплави 6 і 7 також були перевірені на циклічне окислення на повітрі. Ці випробування складаються з 10 циклів, кожний включає підвищення температури до 1200°C, потім горизонтальна ділянка протягом 24 годин, потім охолодження на повітрі і зважування зразка з розрахунком поверхневих втрат маси. Сплави 6 і 7 поведуться майже також добре, як сплав порівняльного прикладу.

Порівняльний приклад

Відтворюють сплав прикладу 1 з документа [WO 01/90429] наступного складу:

	Cr	28,3%
	Ni	8,68%
	C	0,37%
	Ta	5,7%
	W	0%
Залишки:	Fe	<3%
	Si	<1%
	Mn	<0,5%
	Zr	<0,1%
	решта, в сумі	<1%,

причому решта складає кобальт.

Цей сплав відрізняється зміцненням за допомогою міжкристалітної фази, що складається виключно з карбідів танталу.

Механічна міцність проілюстрована на Фіг.3, де показана деформація сплаву при повзучості за методом 3 точок при 31МПа і температурі 1200°C. Встановлена схожість з характеристиками, отриманими зі сплавом

прикладу 6, але для цього останнього при температурі 1250°C.

Тепер покажемо сплави на основі кобальту, зміцнені карбідами, що містять одночасний цирконій і тантал.

На основі експериментальних даних і моделювання визначені фазові діаграми системи, одна з яких показана на Фіг.2. Діаграма показує для заданої температури (ізотермічний переріз при 1300°C) фази, які були виявлені, в залежності від масової частки танталу і цирконію, в сплавах на основі кобальт-TaZrC (до складу якого завжди входять наступні елементи, в мас. %: Cr=28,34; Ni=8,68; C=0,4). Метою є визначення області концентрацій цих двох металів, що дають найбільш високу температуру солідуса, можливу для матеріалу. Ця діаграма виявляє дуже обмежену повністю тверду область (основа+TaC+ZrC). У цій області склади вибирають з наступних прикладів.

Приклади 8-12

Досліди, проведені на різних розроблених сплавах, хімічний склад яких приведений в таблиці 3 нижче, показують, що таким чином об'єднані переваги, пов'язані з ZrC (жаростійкість, чудова стабільність мікроструктури), і переваги, пов'язані з TaC (більш низька вартість виробництва і чудова поведінка відносно окислення при високій температурі).

Таблиця 3

Приклад	Co	Ni	Cr	C	Zr	Ta
8	Залишок	8,7	28,4	0,4	2	2
9	Залишок	8,7	28,4	0,4	1,5	3
10	Залишок	8,7	28,4	0,4	1	4
11	Залишок	8,7	28,4	0,37	0,5	5,8
12	Залишок	8,7	28,4	0,37	0,5	5,0

вміст в масових %

Жаростійкість цих сплавів була перевірена диференціальним термічним аналізом (ATD), щоб мати можливість порівняти з жаростійкістю порівняльного прикладу. Точка початку плавлення сплаву звичайно становить щонайменше 1350°C, зокрема, 1366°C для сплаву прикладу 8, проти 1340°C для порівняльного прикладу.

Мікроструктура цих сплавів вигідна.

Відмітимо більш високу структурну стабільність сплаву прикладу 11, ніж сплаву порівняння: завжди спостерігається взаємопроникнення карбідів через 100 годин при 1200°C.

Наприклад, сплав прикладу 11 має щільні міждендритні грати більш стабільних змішаних карбідів ZrC-TaC і менше фрагментується навіть протягом 100 годин при 1200°C, що гарантує кращі механічні властивості, при тому, що поведінка відносно окислення еквівалентна поведінці сплаву порівняльного прикладу ($K_p=93,6 \cdot 10^{-12} \text{r}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{c}^{-1}$ через 100 годин при 1200°C проти $96,5 \cdot 10^{-12} \text{r}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{c}^{-1}$ для сплаву, зміцненого TaC).

Нарешті, покажемо сплави на основі кобальту, зміцненого карбідами, що містять одночасне гафній і тантал.

Приклади 13-15

Таблиця 4

Приклад	Co	Ni	Cr	Ta	Hf	C
13	баланс	8,7	28,4	2	4	0,4
14	баланс	8,7	28,4	3	3	0,4
15	баланс	8,7	28,4	4	2	0,4

вміст в масових %

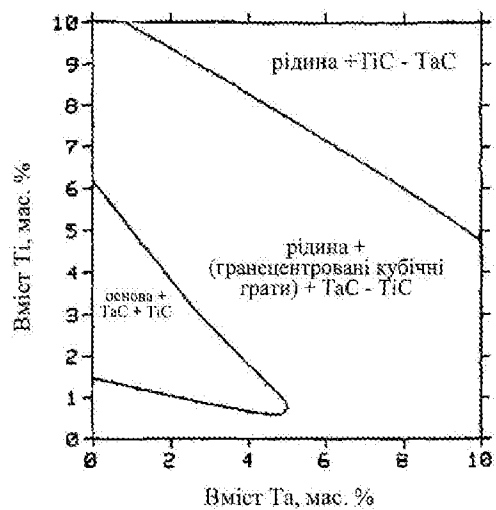
Ці сплави мають відношення (Hf+Ta)/C, які дорівнюють 1. Грати карбідів, отримані для цих трьох сплавів, мають вигідну морфологію, оскільки кількість гафнію більша, ніж танталу.

Для цих сплавів спостерігається дуже хороша структурна стабільність. Грати карбідів залишаються неторканими через 100 годин при 1200°C.

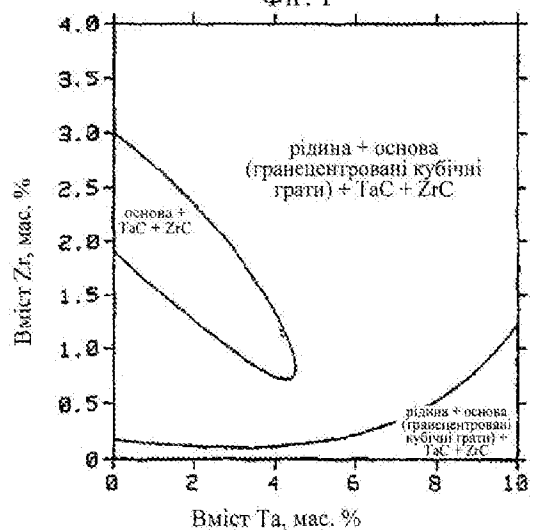
Жаростійкість цих сплавів була перевірена диференціальним термічним аналізом ATD, щоб мати можливість порівняти її з жаростійкістю порівняльного прикладу. Так, точка початку плавлення сплаву прикладу 13 становить 1382°C, а для прикладу 14 - 1366°C проти 1340°C для порівняльного прикладу. Таким чином, заміна половини танталу гафнієм підвищує точку початку плавлення сплаву щонайменше на 26°C, що не є знехтувано малим.

Характеристики механічної міцності сплаву прикладу 14 при високій температурі були оцінені у випробуваннях на опір повзучості по методу вигину в трьох точках при температурі 1200°C під навантаженням 31МПа. Результати приведені на Фіг.3.

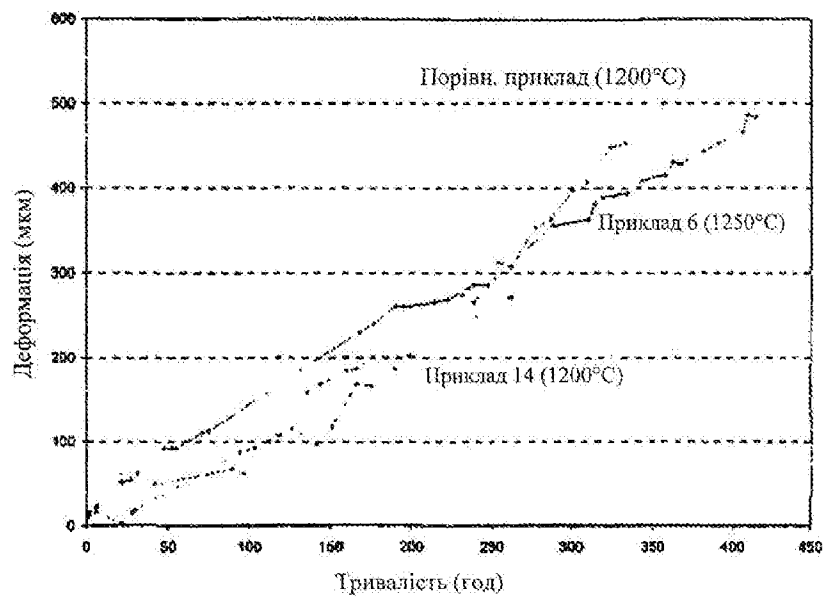
Хоч на початку випробування характеристики сплаву близькі до характеристик порівняльного прикладу, зазначимо, що потім крива деформації значно відхиляється від кривої, відповідної сплаву порівняльного прикладу.



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3