

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

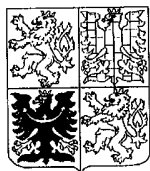
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 1902

(13) Druh dokumentu: **A3**

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24.09.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **29.09.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/9712088**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.06.2000**
(Věstník č. 6/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/FR98/02056**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/16919**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 22 C 19/07

C 03 B 37/095

C 22 F 1/10

(71) Přihlašovatel:

ISOVER SAINT-GOBAIN, Corbevoie,
FR;

(72) Původce:

Berthod Patrice, Pont-à-Mousson, FR;
Liebaut Christophe, Mercurey, FR;
Bernard Jean-Luc, Giencourt, FR;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Slitina na bázi kobaltu, výrobek z této slitiny a
postup jeho výroby**

(57) Anotace:

Slitina na bázi kobaltu, která projevuje mechanickou pevnost při vysoké teplotě, zvláště v oxidačním nebo korozivním prostředí, obsahuje následující prvky (množství jsou uvedena v hmotnostních procentech vztažených na hmotnost slitiny): 26 až 34 % chromu, 6 až 12 % niklu, 4 až 8 % wolframu, 2 až 4 % tantalu, 0,2 až 0,5 % uhlíku, méně než 3 % železa, méně než 1 % křemíku, méně než 0,5 % manganu, méně než 0,1 % zirkonia, přičemž zbytek tvoří kobalt a nevyhnutelné nečistoty, a molární poměr tantalu k uhlíku je v rozmezí od 0,4 do 1. Výrobky z této slitiny jsou odolné při vysoké teplotě a jsou použitelné jako součásti strojů pro tepelné zpracování nebo transformaci skla.

Ing. BERNI VÝROBKÁ
ODVETNÍ
120 00 PRAHA 2, HLAVOVA 2

Slitina na bázi kobaltu, výrobek z této slitiny a postup jeho výroby

Oblast vynálezu

Tento vynález se týká slitiny na bázi kobaltu, vyznačující se mechanickou pevností při vysoké teplotě, zvláště pak v oxidačním nebo korozivním prostředí, například v prostředí taveného skla, použitelné zvláště pro výrobu předmětů, které se používají při tepelném zpracování a/nebo transformaci skla za vysokých teplot, například součástí strojů na výrobu skleněné vlny zvlákněním taveného skla.

Dosavadní stav techniky

Metoda zvláknování spočívá v tom, že se kapalné sklo nechá kontinuálně padat uvnitř sestavy otočných prvků otáčejících se velmi vysokou rotační rychlostí kolem své vertikální osy. Sklo, které je ve svém počátečním pádu zastaveno dnem vnitřního prvku zvaného distribuční "miska" se vlivem odstředivé síly rozlévá proti perforované válcové stěně tohoto prvku. Sklo prochází těmito otvory a stále pod vlivem odstředivé síly se rozprostírá proti válcové stěně zvané "pás" vnějšího prvku, označovaného jako "zvláknovač", který je rovněž perforován otvory, které jsou menší než předchozí otvory. Sklo, stále pod vlivem odstředivé síly, prochází pásovou stěnou zvláknovacího prvku všemi směry ve formě vláken taveného skla. Kruhový hořák situovaný nad vnějším pláštěm zvláknovacího prvku vytváří proud plynu sestupující podél vnější pásové stěny, odchyluje tato vlákna směrem dolů a současně je prodlužuje. Vlákna poté "tuhnou" ve formě skleněné vlny. Součást zvaná "koš" a "zvláknovací"

08.05.99

prvek jsou velmi namáhané prvky při zvlákňování skla, a to jak tepelně (tepelné šoky při spouštění a zastavení) tak i mechanicky (odstředivá síla, eroze způsobená průchodem skla) a chemicky (oxidace a koroze vlivem taveného skla a horkých plynů proudících z hořáku ke zvlákňovacímu prvku).

Provozní teplota je přibližně nejméně 1000°C aby sklo mělo žádoucí viskozitu.

Za těchto podmínek jsou hlavní druhy poškození těchto prvků, které vyžadují jednoduchou výměnu součástí následující: deformace vertikálních stěn působením toku roztaveného skla za tepla, vznik horizontálních nebo vertikálních trhlin, opotřebení otvorů používaných pro zvlákňování erozí. Konstrukční materiál součástí musí tedy odolávat po dostatečně dlouhou dobu výroby aby byl kompatibilní s technickým namáháním a ekonomickými nároky postupu.

Vhodný materiál je popsán v dokumentu FR-A-2 536 385. Jedná se o vysoce legovanou slitinu na bázi niklu zpevněnou karbidy chromu a wolframu typu $(W,Cr)_2C_6$, které jsou přítomné ve dvou formách: eutektické karbidy rozmístěné na styčných plochách zrn v intergranulární spojitě mřížce zajišťující celkovou pevnost; a jemné karbidy (sekundárně srážené) rozmístěné hustě a homogenně v zrnech niklové matrice způsobující odolnost k intragranulárnímu toku.

Odolnost k oxidaci a korozi při teplotě použití je zajištěna vysokým obsahem chromu ve slitině, který tvoří ochrannou vrstvu oxidu chromu Cr_2O_3 na povrchu součástí při kontaktu s oxidačním prostředím. Permanentní difuze chromu k čelu koroze dovoluje obnovení vrstvy oxidu Cr_2O_3 v případě

08.08.99

roztržení nebo jiného poškození.

Pracovní teploty, při kterých může být tato slitina úspěšně použita jsou nicméně limitovány maximální hodnotou v rozmezí přibližně 1000 až 1050°C. Nad tuto maximální teplotu vykazuje materiál nedostatek odolnosti současně jak z mechanického hlediska v důsledku vzniku trhlin tak i z korozního hlediska, protože trhliny umožňují průnik korozivního prostředí dovnitř materiálu.

Problém této rychlé degradace při relativně vysoké teplotě zabraňuje použití tohoto typu slitiny při výrobě minerální vlny z velmi viskózních skel (například roztavený čedič), které není možno zvláknovat při teplotách nižších než 1100°C.

S cílem reagovat na tuto potřebu vyvinutí materiálu, který má dobrou mechanickou odolnost a odolnost k oxidaci a korozi vlivem skla při velmi vysokých teplotách, bylo navrženo použít vysoce legované slitiny na bázi kobaltu, prvku, jehož vlastní pevnost je vyšší než pevnost niklu.

Tyto slitiny rovněž obsahují chrom pro zajištění odolnosti k oxidaci a obecně obsahují uhlík a wolfram pro dosažení zpevňujícího vlivu srážením karbidů. Tyto slitiny obsahují rovněž nikl v pevném roztoku, který stabilizuje krystalickou mřížku kobaltu v plošně středovou krychlovou mřížku při všech teplotách.

Pouhá přítomnost těchto prvků nicméně nestačí pro dosažení požadovaných vlastností, takže byly provedeny četné další pokusy za účelem zlepšení vlastností slitin na bázi kobaltu.

08.08.99

Tyto pokusy spočívají obecně v přidavku reakčních prvků do kompozice slitiny.

Výsledkem těchto snad je řešení podle francouzského patentu FR-A-2 699 932, ve kterém se popisuje slitina na bázi kobaltu obsahující rhenium, která může navíc obsahovat zvláště niob, yttrium nebo další vzácné prvky, bor a/nebo hafnium. Patent Spojených států amerických č. US-A-4 765 817 popisuje slitinu na bázi kobaltu, chromu, niklu, wolframu, obsahující rovněž bor a hafnium. Ve francouzském patentu č. FR-A-2 576 914 se používá rovněž hafnium. V evropském patentu č. EP-A-0 317 579 se popisuje slitina obsahující bor a neobsahující hafnium, ale obsahující yttrium. Patent Spojených států amerických č. US-A-3 933 484 se týká rovněž slitiny obsahující bor. Patenty Spojených států amerických č. US-A-3 984 240 a US-A-3 980 473 popisují použití yttria a dysprosia.

Tyto prvky jsou velmi drahé a jejich špatná inkorporační účinnost obecně nutí k jejich předávkování při výrobě slitiny, což ještě zvyšuje podíl surovin na ceně materiálu. Z tohoto pohledu bylo zaznamenáno, že řada těchto dokumentů doporučuje používat vysoké obsahy chromu (přibližně 35 až 36 %) rovněž drahého.

Přítomnost těchto prvků s velmi vysokou reaktivitou vede k výrobě slitiny komplikovanou technologií tavení a slévání za vakua, s pomocí zařízení, které vyžaduje značné investice.

Kromě toho představují tyto slitiny ještě značné riziko křehkosti při vysoké teplotě v korozivním prostředí,

jako je prostředí taveného skla.

V tomto oboru tedy zůstává potřeba vyvinutí nové slitiny s dobrými mechanickými vlastnostmi při vysoké teplotě, zvláště v oxidačním a/nebo korozivním prostředí jako je prostředí taveného skla, jejíž výroby by navíc byla jednoduchá a relativně levná.

Podstata vynálezu

Tohoto cíle, stejně jako dalších, které vyplynou z dále uvedeného popisu, bylo dosaženo tímto vynálezem díky slitině obsahující v podstatě následující prvky, jejichž podíl je uveden v hmotnostních procentech vztažených na hmotnost slitiny:

Cr	26 až 34 %
Ni	6 až 12 %
W	4 až 8 %
Ta	2 až 4 %
C	0,2 až 0,5 %
Fe	méně než 3 %
Si	méně než 1 %
Mn	méně než 0,5 %
Zr	méně než 0,1 %

přičemž zbytek je tvořen kobaltem a nevyhnutelnými nečistotami, přičemž molární poměr tantalu a uhlíku je přibližně 0,4 až 1.

Tento vynález dovoluje, díky velmi přesné volby poměrů prvků tvořících jednotlivé složky slitiny, zvláště uhlíku a tantalu, optimalizovat způsob zpevnění slitiny. Tímto

způsobem lze obecně konstatovat, že přestože má slitina podle vynálezu obsah uhlíku relativně nízký v porovnání s dosud známými slitinami, bylo možno dosáhnout zpevnění materiálu srážením karbidů za současné optimalizace rozmístění karbidů uvnitř materiálu.

V dalším popisu, který bude následovat, jsou uvedeny další detaily týkající se důležitosti přítomnosti jednotlivých prvků tvořících složky slitiny a jejich vzájemných poměrů.

Kobalt, který tvoří základ slitiny podle vynálezu, způsobuje, díky svému žáruvzdornému charakteru (teplota tání je rovna 1495 °C) vnitřní mechanickou odolnost matrice při vysoké teplotě.

Nikl přítomný ve slitině ve formě pevného roztoku jako stabilizační prvek krystalické struktury kobaltu, je použit obvykle v rozmezí přibližně od 6 do 12 % hmotnostních, s výhodou 8 až 10 hmotnostních % slitiny.

Chrom přispívá k vnitřní mechanické pevnosti matrice, ve které je přítomen částečně v pevném roztoku. Přispívá rovněž ke zpevnění slitiny ve formě karbidů typu $M_{23}C_6$, kde $M = (Cr, W)$, přítomných na styčných plochách zrn, kde zabraňují vzájemnému skluzu zrn, a uvnitř zrn ve formě jemné disperze, kde způsobují odolnost k intragranulárnímu toku. Ve všech těchto formách přispívá chrom k odolnosti vůči korozi jako prekurzor oxidu chromu, který tvoří ochrannou vrstvu na povrchu vystaveném oxidačnímu prostředí. Pro vytvoření a udržení této ochranné vrstvy je nutné minimální množství chromu. Příliš vysoký obsah chromu nicméně škodí mechanické pevnosti a houževnatosti vůči působení vysokých

teplot, protože vede k příliš vysoké tuhosti a příliš nízké schopnosti k prodloužení při namáhání, která je neslučitelná s namáháním při vysoké teplotě.

Obsah chromu ve slitině podle vynálezu je obecně 26 až 34 hmotnostních %, ve výhodném provedení přibližně 28 až 32 hmotnostních %, zvláště pak přibližně 29 až 30 hmotnostních %.

Wolfram se sráží spolu s chromem podílí na tvorbě intergranulárních a intragranulárních karbidů $(Cr,W)_{23}C_6$, ale nachází se rovněž v pevném roztoku v matici, ve které tento těžký atom lokálně deformuje krystalickou mřížku a brání, téměř blokuje, šíření dislokací pokud je materiál podroben mechanickému namáhání. Minimální množství tohoto wolframu je žádoucí, v kombinaci s obsahem chromu, pro zvýhodnění tvorby karbidů typu $M_{23}C_6$ před nevýhodnými karbidy chromu Cr_7C_3 , které jsou při vysoké teplotě méně stabilní. I když má tento prvek výhodné vlivy na mechanickou pevnost, představuje nicméně nevýhodu, protože se při vysoké teplotě oxidační za vzniku vysoce těkavých sloučenin například WO_3 . Příliš vysoké množství wolframu ve slitině se projevuje obecně neuspokojivým chováním při korozi.

Dobrého kompromisu je podle vynálezu dosaženo při obsahu wolframu přibližně 4 až 8 hmotnostních %, ve výhodném provedení při obsahu v rozmezí přibližně od 5 do 7 hmotnostních %, zvláště pak v rozmezí přibližně od 5,5 do 6,5 hmotnostních %.

Tantal, rovněž přítomný v matici kobaltu v pevném roztoku doplňkově přispívá k vnitřní pevnosti matrice, podobně jako wolfram. Navíc je schopen tvořit s uhlíkem

karbidy TaC přítomné na styčných plochách zrn, které přispívají díky své vyšší stabilitě při vysoké teplotě k intergranulárnímu zpevnění komplementárně s karbidy $(Cr,W)_{23}C_6$, zvláště při velmi vysoké teplotě (například při teplotách přibližně 1100 °C). Přítomnost tantalu ve slitině podle vynálezu má rovněž dobrý vliv na odolnost vůči korozi.

Minimální obsah tantalu, který dovoluje dosáhnout požadovanou pevnost je přibližně 2 % hmotnostní, horní limit může být přibližně 4 % hmotnostní. Množství tantalu je ve výhodném provedení podle vynálezu přibližně v rozmezí od 2,5 až 3,5 hmotnostních %, zvláště pak 2,8 až 3,3 % hmotnostních.

Dalším hlavním konstitučním prvkem slitiny je uhlík, který je nezbytný k tvorbě sraženin kovových karbidů. Podle předmětného vynálezu byl prokázán vliv obsahu uhlíku na vlastnosti slitiny.

Podle předmětného vynálezu bylo zcela překvapivě zjištěno, přestože dřívější práce doporučovaly použít uhlík v relativně vysokých obsazích, vyšších než 0,5 hmotnostního %, že při nižším obsahu uhlíku bylo dosaženo výborných mechanických vlastností při vysoké teplotě a velmi dobré odolnosti vůči oxidaci a korozi, i přes nižší poměr karbidů, který z toho vyplývá.

Podle tohoto vynálezu je obsah uhlíku v rozmezí 0,2 až 0,5 hmotnostních % dostatečný k dosažení dostatečně hustého srážení karbidů pro účinné mechanické intergranulární a intragranulární zpevnění. Zvláště se zdá, že intergranulární karbidy, které jsou nespojitě (diskontinuálně) rozmístěny na styčných plochách zrn

slitiny, s výhodou přispívají k lepším mechanickým vlastnostem tím, že zabráňují vzájemnému posunu zrn, neboli tečení, a to bez současné podpory šíření trhlin, jak k tomu může v případě karbidů docházet.

Obsah uhlíku je s výhodou přibližně 0,3 až 0,45 hmotnostních %, ve výhodném provedení přibližně 0,35 až 0,42 hmotnostních %.

Relativně malý obsah karbidů podle tohoto vynálezu je kompenzován z jedné strany vhodným rozmístěním (diskontinuálním) intergranulárních karbidů a na druhé straně přizpůsobenou "kvalitou" karbidů to znamená přítomností určitého množství karbidů tantalu na styčných plochách zrn.

Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že povaha kovových karbidů, které tvoří intergranulární fázi závisí na atomovém poměru Ta/C a že molární poměr tantalu a uhlíku nejméně přibližně 0,4 umožňuje srážení dostatečného podílu TaC na styčných plochách zrn ve vztahu ke karbidům $M_{23}C_6$.

Přítomnost intergranulárních karbidů typu $M_{23}C_6$ bohatých na chrom zůstává žádoucí, protože dovoluje určitou difuzi chromu podél styčných ploch zrn a podle předmětného vynálezu se proto navrhuje molární poměr Ta/C přibližně v rozmezí 0,4 až 1 (odpovídající hmotnostnímu poměru přibližně 6,0 až 15,1). Molární poměr Ta/C je s výhodou v rozmezí 0,45 až 0,9, zvláště pak v rozmezí od 0,48 do 0,8, nejčastěji přibližně 0,5 až 0,7 (hmotnostní poměr s výhodou v rozmezí 6,8 až 13,6, zejména pak 7,2 až 12,1, nejvýhodněji přibližně 7,5 až 10,6).

Tímto způsobem je pevnost slitiny podle vynálezu optimalizována přítomností dvou typů karbidů s komplementárními vlastnostmi, jak vzhledem k mechanickým vlastnostem, tak i vzhledem k odolnosti vůči korozi: $(Cr,W)_{23}C_6$, který funguje jako zdroj chromu a způsobuje mechanické zpevnění až do vysokých teplot; a TaC který způsobuje mechanické zpevnění až při velmi vysoké teplotě a odolává průniku oxidačního nebo korozivního prostředí v oxidačních a/nebo korozivních podmínkách.

Výše jmenované prvky stačí k zajištění výborných vlastností slitiny podle vynálezu, aniž by bylo nutno používat dodatečné drahé nebo velmi reaktivní prvky, které by vyžadovaly vysokou bezpečnost při výrobě, jako je například bor, yttrium nebo ostatní kovy vzácných zemin, hafnium, rhenium a podobné další prvky. Tyto prvky mohou být případně přidány do slitiny podle vynálezu, ale v tomto případě se nejedná o výhodný způsob provedení, protože by se ztratily výhody týkající se ceny a jednoduchosti výroby.

Slitina může nicméně obsahovat další obvyklé konstituční prvky nebo nevyhnutelné nečistoty. Obecně obsahuje:

- křemík jako redukovač taveného kovu při výrobě a lití slitiny, v množství méně než 1 hmotnostní %;
- mangan rovněž jako redukovač, v množství méně než 0,5 hmotnostních %;
- zirkonium jako zachycovač nežádoucích prvků, například síry nebo olova, v množství méně než 0,1 hmotnostní %;
- železo v množství až 3 hmotnostní % bez ovlivnění vlastností materiálu;
- kumulované množství dalších prvků zavedených jako

08.05.99

nečistoty s nutnými konstitučními prvky slitiny ("nevyhnutelné nečistoty") představuje s výhodou méně než 1 hmotnostní % v kompozici této slitiny.

Zvláště výhodný příklad slitiny podle vynálezu má složení s následujícím zastoupením prvků:

Cr	29 %
Ni	8,5 %
C	0,38 %
W	5,7 %
Ta	2,9 %
Fe	< 3 %
Si	< 1 %
Mn	< 0,5 %
Zr	< 0,1 %
Nečistoty	< 1 %
Co	zbytek

s výhodou bez obsahu B, Hf, Y, Dy, Re a ostatních prvků vzácných zemin.

Jiná výhodná slitina podle vynálezu má složení s následujícím zastoupením prvků:

Cr	28 %
Ni	8,5 %
C	0,22 %
W	5,7 %
Ta	3 %
Fe	< 3 %
Si	< 1 %
Mn	< 0,5 %
Zr	< 0,1 %
Nečistoty	< 1 %
Co	zbytek

08.05.99

s výhodou bez obsahu B, Hf, Y, Dy, Re a ostatních prvků vzácných zemin.

Pokud slitina podle vynálezu neobsahuje vysoce reaktivní prvky, jako je B, Hf a prvky vzácných zemin, jako je Y, Dy, Re, může být tvarována velmi jednoduše klasickým tavením a odléváním za použití obvyklých prostředků, zvláště pak indukčním tavením v atmosféře přinejmenším částečně inertní a odléváním do pískové formy.

Po odlití může být žádoucí mikrostruktura s výhodou dosažena tepelným zpracováním ve dvou fázích:

- fáze přípravy roztoku zahrnující žíhání při teplotě 1100 až 1250 °C, zvláště pak při teplotě v okolí 1200 °C, po dobu 1 až 4 hodiny, s výhodou přibližně 2 hodiny, a
- fáze srážení karbidů zahrnující žíhání při teplotě 850 až 1050 °C, zvláště pak přibližně 1000 °C, po dobu 5 až 20 hodin, s výhodou přibližně 10 hodin.

Cílem vynálezu je rovněž postup výroby předmětu z této slitiny tavením tak jak byl popsán ve výše uvedeném textu s výše uvedenými fázemi tepelného zpracování.

Tento postup může zahrnovat nejméně jednu fázi chlazení, po slévání a/nebo po první fázi tepelného zpracování, stejně jako po ukončení tepelného zpracování.

Chlazení v průběhu nebo na konci postupu může představovat například chlazení vzduchem, zvláště pak na teplotu okolí.

Slitina podle vynálezu může být použita pro výrobu

jakýchkoliv součástí mechanicky namáhaných při vysoké teplotě a/nebo určených pro práci v oxidačním nebo korozivním prostředí. Do rozsahu předmětného vynálezu tedy rovněž náleží předměty vyrobené z výše popsané slitiny zvláště pak tavením.

Z těchto aplikací je možné uvést zvláště výrobu předmětů použitelných pro tepelné zpracování nebo transformaci skla, například rotační zvlákňovací hlavy pro výrobu minerální vlny.

Pozoruhodná mechanická pevnost slitiny podle vynálezu při vysoké teplotě v korozivním prostředí dovoluje velmi výrazně zvýšit životnost zařízení ke tvarování roztaveného skla.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je ilustrován následujícími příklady a jedním obrázkem, který představuje mikrofotografický snímek struktury slitiny podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

Metodou indukčního tavení v inertní atmosféře (zvláště v atmosféře argonu) byla připravena roztavená vsázka o následujícím složení, která byla poté tvarována jednoduchým odléváním do pískové formy:

08.08.99

Cr	29,0 %
Ni	8,53 %
C	0,38 %
W	5,77 %
Ta	2,95 %
Zbytkové: Fe	< 3 %
Si	< 1 %
Mn	< 0,5 %
Zr	< 0,1 %
Ostatní	< 1 %

přičemž zbytek byl tvořen kobaltem.

Po odlití následovalo tepelné zpracování zahrnující fázi uvedení do roztoku, která probíhala při teplotě 1200 °C po dobu 2 hodin, a fázi srážení sekundárních karbidů, která probíhala při teplotě 1000 °C po dobu 10 hodin, přičemž každý z těchto úseků byl zakončen ochlazením vzduchem až na teplotu okolí.

Mikrostruktura získané slitiny zobrazená optickou nebo elektronickou mikroskopií, podle klasických metalografických metod a případně rentgenovou mikroanalýzou, byla tvořena matricí kobaltu stabilizovanou v plošně centrované krychlové struktuře přítomností niklu obsahující různé prvky v pevném roztoku : Cr, Ta, W, stejně jako různé karbidy přítomné uvnitř zrn a v místě styku zrn. Tato struktura je uvedena na obrázku: místa styku zrn, která nejsou vidět na mikrofotografii při použitém zvětšení byla znázorněna tenkou čarou v místě 1. Uvnitř zrn ohraničených místy styku 1, je intragranulární fáze tvořena jemnými sekundárními karbidy 2 typu $(Cr,W)_{23}C_6$ sráženými rovnoměrným způsobem v matrici, které se objevují ve formě malých bodů. V místech styku zrn se nachází hustá, ale nespojitá (diskontinuální)

intergranulární fáze tvořená eutektickými karbidy 3 $(Cr,W)_{23}C_6$, které jsou vidět v tmavších místech, a karbidy tantalu TaC 4, které jsou vidět ve formě malých světlých ostrůvků vzájemně dobře oddělených.

Při molárním poměru tantalu a uhlíku 0,51 v kompozici této slitiny je intergranulární fáze tvořena přibližně 50 objemovými % karbidů chromu a wolframu 3 a přibližně 50 % karbidů tantalu 4.

Mechanická pevnost slitiny při vysoké teplotě byla hodnocena třemi následujícími testy:

- měřením napětí v tahu při přetržení (v MPa) při teplotě 900 °C za použití válcovitého zkušební vzorku o celkové délce 40 milimetrů, který měl oba konce o délce 9 milimetrů uchycené v tensiometrickém přístroji, a střední účinnou část o délce 22 milimetrů a průměru 4 milimetry, při rychlosti tahu 2 milimetry/minutu;

- měřením relativního prodloužení při přetržení (v %) při teplotě 900 °C za výše uvedených podmínek;

- měřením pevnosti při tečení (v hodinách) při teplotě 1050 °C a tlaku 35 MPa za použití válcovitého zkušební vzorku o celkové délce 80 milimetrů, který měl oba konce o délce 17,5 milimetru uchycené, a střední účinnou část o délce 45 milimetrů a průměru 6,4 milimetru.

Odolnost vůči oxidaci na vzduchu a vůči korozi vlivem skla byla hodnocena pomocí testu, který spočíval v tom, že se válcovitý zkušební vzorek o délce 100 milimetrů a průměru 10 milimetrů nechal otáčet po dobu 125 hodin zpoloviny ponořený do lázně taveného skla dále uvedeného typu při teplotě 1080 °C. Výsledek je dán hloubkou erodované zóny (v milimetrech) určenou místem trojného bodu zkušební

vzorek-tavené sklo-horký vzduch. Složení skla bylo přibližně následující (v hmotnostních dílech):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	SO ₃
64,7	3,4	0,17	7,2	3	15,8	1	4,5	0,25

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Způsobnost této slitiny k použití ve funkci zařízení ke tvarování taveného skla byla hodnocena prostřednictvím aplikace pro výrobu skleněné vlny. Zvlákňovací prvek pro zvláknění skla o průměru 400 milimetrů klasického tvaru byl vyroben sléváním a tepelným zpracováním, jako je uvedeno výše, a poté použit v průmyslových podmínkách pro zvláknění skla při teplotě 1080 °C.

Tento zvlákňovací prvek byl používán až do okamžiku, kdy bylo rozhodnuto o zastavení výroby pro zřetelné poškození zvlákňovacího prvku viditelným způsobem nebo proto z toho důvodu, že se kvalita vyráběného vlákna stala nedostatečná.

Životnost tohoto zvlákňovacího prvku (v hodinách) takto změřená byla 540 hodin.

Za stejných podmínek byla životnost zvlákňovacího prvku pro zvláknění skla z vysoce legované slitiny na bázi niklu 150 hodin, v případě slitiny na bázi niklu podle francouzského patentu FR-A-2 536 385 o následujícím složení (v procentech hmotnostních), která byla podrobena stejnému tepelnému zpracování za účelem vysrážení karbidů jako slitina z příkladu 1:

08.08.99

Ni	54,5 až 58 %
Cr	27,5 až 28,5 %
W	7,2 až 7,6 %
C	0,69 až 0,73 %
Si	0,6 až 0,9 %
Mn	0,6 až 0,9 %
Fe	7 až 10 %
Co	< 0,2 %.

Mikrostruktura této slitiny byla tvořena niklovou matricí obsahující karbidy typu $M_{23}C_6=(W,Cr)_{23}C_6$ rozmístěných homogenním způsobem v matrici a tvořící intergranulární spojitou fází.

Slitina z příkladu 1 dovoluje zvláště díky své pevnosti při tečení a své velmi dobré odolnosti vůči korozi následné zvýšení životnosti zvláknovacího prvku, násobené faktorem 3,6 v porovnání s běžnou slitinou.

P ř í k l a d 2

Podle tohoto příkladu byla připravena jiná slitina podle tohoto vynálezu o následujícím složení, přičemž bylo použito stejného postupu jako v příkladu 1 a stejným způsobem byly hodnoceny i její vlastnosti:

	Cr	28,2 %
	Ni	8,60 %
	C	0,22 %
	W	5,71 %
	Ta	3,04 %
Zbytkové:	Fe	< 3 %

08.08.99

Si	< 1 %
Mn	< 0,5 %
Zr	< 0,1 %
Ostatní	< 1 %

příčemž zbytek byl tvořen kobaltem.

Mikrostruktura této slitiny se lišila od mikrostruktury slitiny v příkladu 1 intergranulárními fázemi, rovněž diskontinuálními, ale méně hustými z důvodu nižšího obsahu uhlíku, a tvořenými především karbidy tantalu TaC (molární poměr Ta/C = 0,91).

Výsledky experimentů týkajících se mechanického chování a koroze jsou uvedeny v tabulce 1.

Tato slitina vyniká zvláště svými mechanickými vlastnostmi, zvláště vysokou tažností za tepla, což se příznivě projevuje ve zlepšení relativního prodloužení při přetržení při 900°C, a velmi dobrou pevností při tečení, která je desetinásobná v porovnání s běžnou slitinou na bázi niklu.

Schopnost této slitiny odolávat termickým šokům z ní činí výhodný materiál pro výrobu zvlákňovacích prvků ke zvlákňování skla pro výrobu skleněné vlny, jak dokládá experiment zvlákňování skla v průmyslových podmínkách: navzdory tendenci vůči korozi slitiny z příkladu 2 byla životnost zvlákňovacího disku přibližně 720 hodin. Křehnutí způsobené působením skla bylo kompenzováno dobrými mechanickými vlastnostmi slitiny. Za stejných podmínek (rozdílných od podmínek v příkladu 1) byla životnost zvlákňovacího prvku z klasické vysoce legované slitiny na bázi niklu uvedené v příkladu 1 pouze 250 hodin.

T A B U L K A 1

	Příklad 1	Příklad 2
napětí v tahu při přetržení při 900°C (MPa)	287	247
relativní prodloužení při přetržení při 900°C (%)	34	38
pevnost při tečení při 1050°C a tlaku 35 MPa (hodiny)	954	335
hloubka erodované zóny v lázni taveného skla (mm)	0,0	0,6

Porovnávací příklady 1 až 9

Pro srovnání byly vyrobeny další slitiny za použití obsahů konstitučních prvků mimo charakteristická rozmezí používané podle vynálezu. Kompozice těchto slitin jsou uvedeny v tabulce 2: pro každou slitinu jsou obsahy, které nespádají do rozsahu předmětného vynálezu podtrženy.

T A B U L K A 2

	Co	Ni	C	Cr	V	Ta
SROV. PŘ. 1	0	<u>základ</u>	0,44	30,1	4,65	3,37
SROV. PŘ. 2	základ	8,23	<u>0,19</u>	30,0	5,78	<u>1,85</u>
SROV. PŘ. 3	základ	8,86	<u>0,98</u>	29,0	<u>0,0</u>	2,87
SROV. PŘ. 4	základ	8,45	0,39	29,7	<u>2,94</u>	<u>0,02</u>
SROV. PŘ. 5	základ	8,74	0,37	28,2	5,59	<u>5,84</u>
SROV. PŘ. 6	základ	8,14	0,33	<u>25,7</u>	5,97	<u>4,17</u>
SROV. PŘ. 7	základ	9,16	0,38	<u>39,9</u>	6,34	2,62
SROV. PŘ. 8	základ	7,58	0,35	29,1	<u>3,06</u>	3,80
SROV. PŘ. 9	základ	7,96	0,34	29,2	<u>8,87</u>	2,88

Slitina ze srovnávacího příkladu 1 se lišila od slitiny podle vynálezu pouze svojí matricí, která byla z niklu místo z kobaltu. Přestože byl způsob zpevnění stejný jako u slitiny podle vynálezu (obsah uhlíku a poměr Ta/C vyhovuje vynálezu) měla tato slitina pevnost při tečení 30 krát nižší a nižší tažnost (s relativním prodloužením při přetržení 3-krát nižším) než slitina podle vynálezu.

Slitina ze srovnávacího příkladu 2 měla pevnost při tečení pouze 74 hodin za podmínkách specifikovaných výše a velmi silnou tendenci ke korozi, erodovaná zóna měla hloubku při experimentu s otáčejícím se zkušebním vzorkem 0,83 milimetru. Toto nežádoucí chování se vysvětluje o trochu nižším obsahem uhlíku a velmi nízkým obsahem tantalu, který vede k malé hustotě karbidů $M_{23}C_6$ a TaC

způsobující nedostatečné intergranulární a intragranulární zpevnění a k velmi malé dostupnosti chromu v místech styku zrn, čímž se omezuje rychlost difuze atomů chromu k čelu koroze.

Slitina ze srovnávacího příkladu 3 má rovněž velmi silnou tendenci ke korozi, hloubka erodované zóny v experimentu byla 0,80 milimetru, i přes vysoký obsah uhlíku. Popis mikrostruktury slitiny ukázal existenci intergranulární velmi husté a spojitě sítě karbidů, tvořené z 80 % karbidy chromu a z 20 % karbidy tantalu. Stejně jako vysoce legovaná slitina na bázi niklu uvedená v příkladu 1, je i tato slitina nevýhodná svým velmi vysokým obsahem uhlíku, přičemž je méně výhodná než slitina podle vynálezu zpevněná intergranulární nespojitou (diskontinuální) fází karbidů. Navíc, při úplné absenci wolframu jsou karbidy chromu méně odolné k vysoké teplotě než eutektické karbidy $(Cr,V)_{23}C_6$, z čehož vyplývá vyšší mechanická křehkost při vysoké teplotě.

Slitina ze srovnávacího příkladu 4 měla pevnost při tečení přibližně 200 hodin a silnou tendenci ke korozi (erodovaná zóna měla hloubku 0,33 milimetru). Tento příklad dokládá důležitost karbidů tantalu pro mechanickou pevnost a odolnost ke korozi. Je to z toho důvodu, že tato slitina je charakterizována téměř úplnou absencí tantalu, která vede k výhradnímu srážení karbidů chromu. Zhoršení mechanických vlastností při vysoké teplotě způsobené nedostatkem karbidů tantalu s vyšší žáruvzdorností a relativně nízkým obsahem wolframu, nedovoluje kompenzovat velkou tendenci slitiny ke korozi a činí tento materiál nekompatibilní s použitím při vysoké teplotě v korozivním prostředí (na rozdíl od slitiny z příkladu 2, která kompenzovala tendenci ke korozi

výbornými mechanickými vlastnostmi při vysoké teplotě).

Slitina ze srovnávacího příkladu 5 měla mikrostrukturu s hustým a homogenním intergranulárním srážením výhradně karbidů tantalu, které bylo dáno velmi vysokým obsahem tantalu a molárním poměrem Ta/C vyšším než 1. Celkové množství chromu bylo tedy v matrici pevného roztoku, ochranná vrstva oxidu chromu za těchto podmínek nevytvořila, evidentně následkem velmi pomalé difuze chromu z matrice, a z toho vyplývala výrazná eroze při provádění testu na korozi.

Slitina ze srovnávacího příkladu 6 má rovněž velmi vysokou tendenci ke korozi, přičemž hloubka erodované zóny byla 2,50 milimetru při provádění testu s otáčejícím se zkušebním vzorkem. V tomto případě je za to odpovědný velmi nízký obsah chromu, který nestačí pro zajištění tvorby a udržení ochranné vrstvy Cr_2O_3 . Navíc relativně vysoký obsah tantalu nepromotuje tvorbu určitého dostatečného množství intergranulárních karbidů chromu.

Slitina ze srovnávacího příkladu 7 má velmi vysoký obsah chromu, který způsobuje transformaci její solidifikační mikrostruktury do jiného metalurgického systému jiných slitin se sekundárním srážením ve formě jehlovitých sraženin a husté intergranulární sítě tvořené karbidy chromu a sloučeninami chromu. Z toho důvodu má tato slitina velmi vysokou tuhost, která má vliv na prodloužení při přetržení, které je pouze 1,5 %.

Slitina ze srovnávacího příkladu 8 má při teplotě 900 °C napětí v tahu při přetržení 257 MPa a pevnost při tečení přibližně 300 hodin a určitou tendenci ke korozi

08.08.99

(hloubka eroze 0,40 milimetru). Hustota karbidů je dána obsahem uhlíku, malý obsah wolframu v této slitině se projevuje nižším stupněm tvrdnutí v pevném roztoku, z čehož vyplývá malá mechanická pevnost v tahu za tepla a nízká pevnost při tečení.

Slitina ze srovnávacího příkladu 9 má velmi silnou tendenci ke korozi s hloubkou eroze 1,50 milimetru při provádění testu na korozi. Příliš velký obsah wolframu v kompozici vede k významné modifikaci materiálu při vysoké teplotě oxidací wolframu ve formě těkavých sloučenin typu WO_3 , které jsou odpovědné za zhoršení korozního chování.

Z výsledků uvedených v předchozích příkladech je patrné, že dobrá mechanická pevnost slitin podle vynálezu při vysoké teplotě v přítomnosti korozivního prostředí, dosažená přesnou volbou obsahů jednotlivých prvků, zvláště obsahu chromu, wolframu a zvláště pak uhlíku a tantalu, je výsledkem následující kombinace: zpevnění v místech styku zrn způsobené karbidy tantalu a případně intergranulárními karbidy chromu a wolframu; zabránění šíření trhlin diskontinuální disperzí určitého omezeného množství intergranulárních karbidů chromu a wolframu; zabránění průniku korozivního prostředí díky přítomnosti karbidů tantalu; dostupnost chromu ve formě sraženiny.

Vynález, který byl popsán pro zvláštní případ tvarování taveného skla není limitován touto specifickou aplikací a týká se obecně všech oblastí, při kterých se vyžadují materiály s dobrou odolností při vysoké teplotě.

Vztahové značky na přiloženém obrázku

- 1 - místa styku zrn, která nejsou dobře patrná při použitém zvětšení
- 2 - sekundární karbidy typu $(\text{Cr}, \text{W})_{23}\text{C}_6$
- 3 - eutektické karbidy tvořící nespojitou intergranulární fázi
- 4 - karbidy tantalu TaC ve formě malých oddělených ostrůvků

JUDr. Miroslav Váňa
advokát
190 00 PRAHA 2, Holešova 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Slitina na bázi kobaltu, která projevuje mechanickou pevnost při vysoké teplotě, zvláště v oxidačním nebo korozivním prostředí, vyznačující se tím, že obsahuje následující prvky (množství jsou uvedena v hmotnostních procentech vztažených na hmotnost slitiny):

Cr	26 až 34 %
Ni	6 až 12 %
W	4 až 8 %
Ta	2 až 4 %
C	0,2 až 0,5 %
Fe	méně než 3 %
Si	méně než 1 %
Mn	méně než 0,5 %
Zr	méně než 0,1 %

přičemž zbytek tvoří kobalt a nevyhnutelné nečistoty, a molární poměr tantalu k uhlíku je řádově 0,4 až 1.

2. Slitina podle nároku 1, vyznačující se tím, že v této slitině je vzájemný poměr jednotlivých prvků v následujícím rozmezí:

Cr	28 až 32 %
Ni	8 až 10 %
W	5 až 7 %
Ta	2,5 až 3,5 %
C	0,3 až 0,45 %

3. Slitina podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že v této slitině je molární poměr tantalu k uhlíku v rozmezí od 0,45 do 0,9.

4. Slitina podle nároku 3, vyznačující se tím, že v této slitině jsou obsaženy prvky v následujícím množství:

Cr	29 %
Ni	8,5 %
C	0,38 %
W	5,7 %
Ta	2,9 % .

5. Slitina podle nároku 1, vyznačující se tím, že v této slitině jsou prvky obsaženy v následujícím množství:

Cr	28 %
Ni	8,5 %
C	0,22 %
W	5,7 %
Ta	3 % .

6. Slitina podle některého z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že obsahuje nespojitou intergranulární fázi karbidů.

7. Výrobek, zvláště výrobek použitelný pro tepelné zpracování nebo transformaci skla, vyrobený ze slitiny podle některého z předchozích nároků, zvláště odléváním.

8. Výrobek podle nároku 7, získaný odléváním a podrobený tepelnému zpracování po odlití slitiny.

9. Výrobek podle některého z nároků 6 až 8 tvořený rotační zvlákňovací hlavou pro výrobu minerální vlny.

08.08.99

10. Způsob výroby výrobku podle nároku 8, vyznačující se tím, že zahrnuje odlévání roztavené slitiny do vhodné formy a tepelné zpracování vytvarovaného výrobku, které zahrnuje první žíhání při teplotě 1100°C a druhé žíhání při teplotě 850 až 1050°C.

Zastupuje :

Dr. Miloš Všeťčka

08.08.99

