SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

(21) Číslo dokumentu:

50031-2018

(22) Dátum podania prihlášky: **12. 7. 2018**
(31) Číslo prioritnej prihlášky:
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky:
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority:
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **4. 2. 2020**
Vestník ÚPV SR č.: **02/2020**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru v prípade odbočenia:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(96) Číslo európskej patentovej prihlášky:

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. (2020.01):

C22C 21/00
C22C 14/00

(71) Prihlasovateľ: **Ústav materiálov a mechaniky strojov SAV, Bratislava, SK;**
Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Ostrava, CZ;

(72) Pôvodca: **Lapin Juraj, Ing., DrSc., Bratislava, SK;**
Čegan Tomáš, Ing., PhD., Albrechtičky, CZ;
Szurman Ivo, doc., Ing., Ph.D., Třinec, CZ;
Kursa Miroslav, prof., Ing., CSc., Frýdek-Místek, CZ;

(74) Zástupca: **Gróf Martin, Ing., PhD., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob kontrolovaného legovania intermetalických zliatin γ-TiAl uhlíkom v priebehu vákuového indukčného tavenia v grafitových téglikoch**

(57) Anotácia:
Riešenie sa týka spôsobu kontrolovaného legovania intermetalických zliatin γ-TiAl uhlíkom v rozsahu od 0,09 do 0,29 hmotn. % vyznačujúceho sa tým, že intermetalické zliatiny γ-TiAl s obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % a objemom 100 cm^3 sa tavia v tégliku z izostaticky lisovaného grafitu s minimálnou hustotou 1,8 g/cm^3, nízkou otvorenou pórovitosťou < 2 % a strednou zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 μm, pričom tavenie zliatin γ-TiAl sa uskutočňuje vo vákuovej indukčnej peci pomocou strednofrekvenčného indukčného ohrevu so strednofrekvenčným induktorom s výkonom 20 až 30 kW a frekvenciou v rozsahu od 20 do 30 kHz v ochrannej atmosfére argónu minimálnej čistoty 99,995 %, pričom podtlak vo vákuovej komore indukčnej pece čiastočne naplnenej argónom je v rozsahu od 1 do 10 kPa. Ohrev zliatin γ-TiAl na teplotu tavenia sa zabezpečuje postupným zvyšovaním výkonu induktora pri dodržaní rýchlosti ohrevu od 90 do 100 °C/min. Celkový čas od začiatku tavenia (prvý náznak taveniny) až po dosiahnutie zvolenej teploty prehriatia taveniny je maximálne 60 s, čo zodpovedá rýchlosti ohrevu zliatiny rozsahu od 150 do 200 °C/min. v závislosti od zvolenej teploty prehriatia taveniny. Teplota prehriatia taveniny je v rozsahu od 1 650 do 1 700 °C. Čas stabilizácie taveniny na teplote prehriatia je v rozsahu od 20 do 90 s v závislosti od požadovaného obsahu uhlíka vo finálnom odliatku.

SK 50031-2018 A3

Oblasť techniky

Vynález patrí do oblasti fyzikálnej metalurgie a týka sa spôsobu kontrolovaného legovania intermetalických zliatin γ-TiAl uhlíkom priamo v priebehu ich indukčného tavenia v grafitových téglikoch. Cieľom vynálezu je dosiahnutie požadovaného a reprodukovateľného obsahu uhlíka vo finálnych odliatkoch kontrolou technologických parametrov ich indukčného tavenia.

Doterajší stav techniky

Intermetalické zliatiny γ-TiAl sa vyznačujú nízkou hustotou, vysokou špecifickou pevnosťou a dobrou odolnosťou voči oxidácii. Najväčším problémom pre širšie využitie týchto zliatin v praxi je problematická výroba súčiastok, ich vysoká cena a nízka pevnosť pri teplotách vyšších ako 800 °C. Presné odlievanie predstavuje nákladovo najefektívnejšiu metódu výrobu komponentov zo zliatin γ-TiAl. Na tavenie a odlievanie zliatin γ-TiAl sa spravidla používajú vákuové indukčné pece buď s keramickým téglikom alebo so studeným téglikom chladeným vodou (ISM – induction skull melting).

ISM proces tavenia umožňuje prípravu zliatin γ-TiAl s obsahom kyslíka nižším ako 0,02 hmotnostných percent (ďalej v texte len hmotn. %). Jedná sa však o veľmi nákladnú technológiu, najmä pre vysokú obstarávaciu cenu taviacej pece a jej neekonomickú prevádzku, nakoľko podstatná časť energie potrebnej na tavenie je prevedená na odpadové teplo do chladiacej vody. Navyše chladné steny studených téglikov sú tepelne neefektívne a zabraňujú dosiahnuť požadovanú teplotu prehratia taveniny, ktorá je potrebná na dokonalé vyplnenie zložitých foriem. Vplyvom nízkeho prehriatia taveniny sa zvyšuje zmätkovitosť odliatkov v priebehu ich výroby, čo výrazne prispieva k zvyšovaniu ceny komponentov zo zliatin γ-TiAl.

Počas tavenia a odlievania v téglikoch (Al_2O_3, Y_2O_3, ZrO_2, CaO) dochádza k zvýšeniu obsahu kyslíka v zliatinách, ktorý má nepriaznivý vplyv na mechanické vlastnosti. Z hľadiska termodynamickej stability sa ako najvhodnejšia oxidická keramika javí Y_2O_3. Táto keramika je však drahá, zvyšuje celkové náklady na výrobu odliatkov a navyše nie je úplne rezistentná voči taveninám γ-TiAl. Grafitové tégliky, ktoré sú relatívne lacné, nie sú odporúčané na tavenie zliatin γ-TiAl z dôvodu vysokej kontaminácie zliatiny uhlíkom a tvorby veľkých primárnych karbidických častíc, ktoré spôsobujú výrazný pokles hodnôt mechanických vlastností. Na zvýšenie vysokoteplotnej pevnosti zliatin y-TiAl sa však v súčasnosti používa legovanie uhlíkom v rozsahu od 0,06 do 0,2 hmotn. %, ktoré vedie k tvorbe jemných karbidických precipitátov. Uhlík sa do zliatin pridáva v priebehu ich metalurgickej prípravy. Tavenie týchto zliatin sa potom realizuje buď metódou ISM alebo indukčným tavením v keramických téglikoch, po ktorom nasleduje spravidla odlievanie do keramických alebo trvalých foriem.

Z literatúry je známy spôsob prípravy odliatkov zliatin Ti-47Al (at. %) za použitia vákuovej indukčnej pece tavením v grafitových téglikoch. Tavenie bolo uskutočnené v ochrannej atmosfére argónu. Vo výsledných odliatkoch sa sledoval obsah kyslíka, uhlíka a karbidov v závislosti od rozdielneho času stabilizácie taveniny, ktorá sa realizovala v rozsahu od 30 s do 90 s. Predkladané riešenie umožňuje dosiahnuť požadovaný obsah uhlíka v odliatkoch na báze γ-TiAl kontrolovaným a reprodukovateľným spôsobom, čo je principiálne odlišné riešenie od stochastického postupu opísanom v dokumente „Čegan T., et al.: Effect of Ti_2AlC particles on the microstructure and elevated temperature deformation properties of γ-TiAl alloys, MTAEC9, vol. 48(6), p. 831–835, 2014, UDK 669.04:548.4“; Pozri časť 2., 3.1, tab. 1.

Dokument „Szurman I., et al.: Preparation of Alloys Based on Intermetallic Compounds by VIM with Centrifugal Casting. METAL 2015: 24* International Conference on Metallurgy and Materials: Conference Proceedings: June 3rd-5th 2015, Brno, Czech Republic, EU, Tanger, 2015, p. 1700–1705, ISBN 978-80--87294-62-8“ opisuje prípravu zliatin na báze intermetalických zlúčenín metódou vákuového indukčného tavenia (VIM) spojeného s odstredivým odlievaním. Podľa tohto dokumentu intermetaliká na báze Ti-Al, Ti-Ni, Fe-Al, Ni-Al a ďalšie systémy, vyžadujú špecifické podmienky počas tavenia vo vysokofrekvenčnej indukčnej vákuovej peci, najmä materiál téglika a usporiadanie vsádzky. Najčastejšou technológiou odlievania je gravitačné odlievanie. Ďalšou možnosťou, často používanou v praxi, je odstredivé odlievanie. Kombináciou VIM a odstredivého odlievania je možno ekonomicky pripravovať presné odliatky v relatívne kompaktnom systéme, rovnako s použitím ochranného plynu alebo vákua. Dokument je zameraný na štúdium spôsobu tavenia a odstredivého odlievania zliatin Ti-Ni-X a Ti-Al-X s použitím grafitových téglikov.

Ďalší dokument „Cegan T., et al.: Preparation of TiAl-based Alloys by Induction Melting in Graphite Crucibles, Kovové Materiály 53 (2), 2015, p. 69 – 78, DOI: 10.4149/km_2015_2_69“ sa týka prípravy zliatin na báze TiAl indukčným tavením v grafitových téglikoch a odlievaním do grafitových foriem. V abstrakte sa uvádza, že tavenie v grafitových téglikoch vedie k zvýšeniu obsahu uhlíka z hodnoty 0,046 hmotn. % na 0,102 hmotn. % a obsah kyslíka sa pohybuje medzi 0,033 až 0,078 hmotn. %. V závere citovaného dokumentu sa uvádza, že indukčné tavenie v grafitových téglikoch a odstredivé odlievanie do grafitových foriem je možné považovať za vhodnú metódu prípravy zliatin na báze TiAl. Z tohto a z predchádzajúceho doku-

mentu je zrejmé, že autori nezvládli proces kontroly obsahu uhlíka v priebehu vákuového indukčného tavenia v grafitových téglikoch a odlievania zliatin γ-TiAl do grafitových foriem. Nízky obsah uhlíka v ingotoch publikovaných v týchto prácach je len výsledkom náhodného a nereprodukovateľného procesu.

Dokument „Jovanović M. T., et al.: Precision cast Ti-based alloys – microstructure and mechanical properties. Metallurgical & Materials Engineering, Vol 15 (1) 2009 p. 53 – 69“ opisuje prípravu klasickej titánovej zliatiny so zložením Ti-6Al-4V a tiež zliatiny na báze γ-TiAl metódou indukčného tavenia v grafitovom tégliku a odstredivého odlievania do keramickej formy. V priebehu tavenia sa na tavenie síce využíva grafitový téglik, ale jeho presné chemické zloženie a vlastnosti (typ použitého grafitu, hustota, otvorená pórovitosť, stredná veľkosť zrna) nie sú vôbec charakterizované. Navyše povrch grafitového téglika je upravený plazmovým nástrekom na báze Y_2O_3. V uvedenom dokumente nie sú uvedené výsledné obsahy uhlíka a ani nie je jasné, či použitá ochranná vrstva Y_2O_3 zabránila kontaminácii zliatin uhlíkom. Z dokumentu je zrejmé, že autori nevyužívali reakciu medzi grafitovým téglikom a taveninou na kontrolované zvýšenie obsahu uhlíka v skúmaných zliatinách, ale snažili sa zabrániť tomuto typu reakcie pomocou ochranného plazmového nástreku Y_2O_3 naneseného na steny grafitových téglikov a použitím keramických foriem na odstredivé odlievanie.

Európsky patent č. 1939566 A1 rieši problém súvisiaci s použitím grafitových téglikov pri tavení vysokoreaktívnych zliatin ako sú TiAl. V jednej časti sa uvádza, že použitím keramických téglikov dochádza ku kontaminácii zliatiny TiAl kyslíkom a rovnako v prípade použitia grafitových téglikov dochádza ku kontaminácii zliatiny TiAl uhlíkom. Zníženie kontaminácie uhlíkom je možné dosiahnuť použitím ochrannej vrstvy v grafitovom tégliku. V jednej časti je uvedené, že vo všeobecnosti sa teplota tavenia zliatin na báze TiAl pohybuje v rozsahu od 1370 °C do 1700 °C. Tento dokument rieši problém vytvárania ochranných vrstiev na povrchu grafitových téglikoch použitých na tavenie reaktívnych zliatin vrátane zliatin na báze TiAl. Cieľom tohto dokumentu je zabrániť kontaktu medzi taveninou a grafitom alebo aspoň minimalizovať interakciu taveniny s grafitom, aby sa vylúčila alebo minimalizovala kontaminácia zliatin uhlíkom. Predkladané riešenie v tomto patente je principiálne odlišné. Podstatou predloženého riešenia je zabezpečiť kontakt taveniny s povrchom grafitového téglika, kontrolovať obohatenie taveniny uhlíkom na požadovanú úroveň riadením parametrov tavenia a odlievania a pripraviť odliatky s požadovaným obsahom uhlíka, ktorý zabezpečí zlepšenie ich vysokoteplotných mechanických vlastností.

Predkladané riešenie kontrolovaného legovania uhlíkom vysoko reaktívnych zliatin na báze γ-TiAl v priebehu ich indukčného tavenia a odstredivého odlievania je originálne a nie je možné sa k nemu dopracovať na základe predtým citovaných dokumentov a ani žiadnou kombináciou informácií uvedených v týchto dokumentoch. Prvé dokumenty popisujú stochastické procesy kontaminácie odliatkov na báze TiAl uhlíkom v priebehu ich indukčného tavenia a odlievania bez uvedenia termodynamických súvislostí tohto procesu a bez vzájomnej previazanosti so všetkými kľúčovými metalurgickými parametrami. Posledný dokument má navyše úplne iné zameranie, pretože jeho účelom je zabrániť kontaminácii reaktívnych zliatin uhlíkom alebo aspoň ju minimalizovať vytvorením ochranných vrstiev na povrchu grafitových téglikov. Postupy uvedené v poslednom dokumente v podstate zabraňujú legovať zliatiny γ-TiAl uhlíkom v priebehu ich indukčného tavenia a odlievania.

Čínska patentová prihláška „CN 1676658 A (HARBIN POLYTECHNIK UNIV, HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 2005-10-05“, rieši povrchové spracovanie zliatiny na báze Ti-Al, pri ktorom sa zliatina tepelne spracováva pri teplotách medzi 800 až 1500 °C a tlaku od 1 do 300 MPa v grafitovej nádobe alebo v nádobe obsahujúcej grafitový materiál. Doba tavenia zliatiny je 1 min. až 20 hod. Cieľom uvedeného spôsobu je zlepšenie povrchových vlastností zliatiny.

V ďalšej čínskej patentovej prihláške „CN 104264012 A (NORTHWEST INSTITUTE FOR NONFERROUS METAL RESEARCH) 2015-01-07“, je opísaný spôsob prípravy zliatiny s obsahom Al, Nb, Mo a Ti, kde pripravený ingot zliatiny sa spracuje v tégliku, ktorý môže byť vyrobený z grafitu, vo vákuovej indukčnej peci, v inertnej atmosfére argónu.

Podstata vynálezu

Podstatou predkladaného vynálezu je spôsob kontrolovaného legovania intermetalických zliatin γ-TiAl uhlíkom v rozsahu od 0,09 hmotn. % do 0,29 hmotn. %., ktorý spočíva v tom, že intermetalická zliatina γ-TiAl chemického zloženia Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %), s obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % a objemom 100 cm^3 sa tavila v tégliku z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a strednou zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 μm, pričom tavenie zliatin γ-TiAl sa uskutočňuje vo vákuovej indukčnej peci pomocou strednofrekvenčného indukčného ohrevu so stredno-frekvenčným induktorom s výkonom 20 až 30 kW a frekvenciou v rozsahu od 20 do 30 kHz v ochrannej atmosfére argónu minimálnej čistoty 99,995 %, pričom podtlak vo vákuovej komore indukčnej pece čiastočne naplnenej argónom je v rozsahu 1 až 10 kPa.

Podstata vynálezu spočíva ďalej v tom, že ohrev zliatiny γ-TiAl na teplotu tavenia sa zabezpečuje postupným zvyšovaním výkonu induktora pri dodržaní rýchlosti ohrevu od 90 do 100 °C/min.

Celkový čas od začiatku tavenia (prvý náznak taveniny) až po dosiahnutie zvolenej teploty prehratia taveniny je maximálne 60 s, čo odpovedá rýchlosti ohrevu zliatiny rozsahu od 150 do 200 °C/min. v závislosti od zvolenej teploty prehratia taveniny.

Podľa ďalšieho aspektu vynálezu teplota prehratia taveniny je v rozsahu od 1650 do 1700 °C.

Podľa ešte ďalšieho aspektu vynálezu čas stabilizácie taveniny na teplote prehratia je v rozsahu od 20 do 90 s v závislosti od teploty taveniny a požadovaného obsahu uhlíka vo finálnom odliatku.

Z teoretického hľadiska je predkladaný vynález založený na termochemickej reakcii, ktorá prebieha medzi taveninou γ-TiAl a grafitovým téglikom v priebehu indukčného tavenia. Z praktického hľadiska je predkladaný vynález založený na vypracovaní technologického postupu indukčného tavenia zliatin γ-TiAl a definovaní parametrov tohto postupu, ktoré ovplyvňujú termochemickú reakciu medzi taveninou a grafitovým téglikom.

Technologické parametre, ktoré ovplyvňujú zásadným spôsobom obsah uhlíka v zliatine Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) v priebehu indukčného tavenia sú nasledovné: (i) typ použitého grafitového téglika, (ii) typ indukčného ohrevu, (iii) rýchlosť ohrevu zliatiny na teplotu prehratia, (iv) teplota prehratia taveniny a (v) čas stabilizácie taveniny na teplote prehratia. Navrhovaný technologický postup špecifikuje tieto technologické parametre nasledovne:

(i) Téglik na indukčné tavenie musí byť vyrobený z izostaticky lisovaného grafitu s minimálnou hustotou 1,8 g/cm^3, nízkou otvorenou pórovitosťou (< 2 %) a strednou zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm.

(ii) Na tavenie je potrebné použiť vákuovú indukčnú pec vybavenú stredno-frekvenčným induktorom s výkonom 20 až 30 kW (pre objem vsádzky 100 cm^3) a frekvenciou okolo 20 – 30 kHz. Počiatočný obsah kyslíka v zliatine γ-TiAl nesmie byť vyššíako 0,05 hmotn. %.

(iii) Zliatina musí byť ohrievaná rýchlosťou 90 – 100 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora. Tavenie prebieha v ochrannej atmosfére argónu minimálnej čistoty 99,995 %.

(iv) Hodnota tlaku vákua vo vákuovej komore nesmie byť nižšia ako 1 kPa, aby sa zabránilo odparovaniu hliníka v priebehu tavenia. Optimálne hodnoty vákua sú v rozsahu od 1 kPa do 10 kPa.

(v) Celkový čas od začiatku tavenia (prvý náznak taveniny) až po dosiahnutie zvolenej teploty prehratia taveniny je maximálne 60 s, čo odpovedá rýchlosti ohrevu v rozsahu od 150 do 200 °C/min. v závislosti od zvolenej teploty prehriatia taveniny.

(vi) Teplota prehratia taveniny musí byť v rozsahu od 1650 do 1700 °C.

(vii) Čas stabilizácie taveniny na teplote prehratia je v rozsahu od 20 do 90 s v závislosti od teploty taveniny a požadovaného obsahu uhlíka vo finálnom odliatku.

(viii) Po stabilizácii na teplote prehratia musí nasledovať odstredivé odliatie taveniny do dutiny studenej grafitovej formy s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm pri odstredivých otáčkach 250 ot./min.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Bol pripravený odliatok v tvare tyče kruhovitého prierezu s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm indukčným tavením vsádzky s chemickým zložením Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) a obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % v komerčne dostupnom grafitovom tégliku vyrobenom z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm. Tavenie sa realizovalo vo vákuovej indukčnej peci Supercast – titan (Linn High Therm) s regulovaným výkonom induktora do 20 kW a frekvenciou 20 kHz v ochrannej atmosfére argónu čistoty 99,995 % a tlaku 1 kPa. Vsádzka bola najprv ohrievaná rýchlosťou 90 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora. Po dosiahnutí teploty tavenia bola rýchlosť ohrevu zvýšená na 150 °C/min. a po dosiahnutí teploty 1650 °C bola tavenina stabilizovaná po dobu 20 s na tejto teplote. Potom nasledovalo odstredivé odlievanie do studenej grafitovej formy pri 250 ot./min. Týmto spôsobom bol získaný odliatok bez zlievarenských vád, s homogénnym chemickým zložením, obsahom kyslíka 0,06 hmotn. % a obsahom uhlíka (0,09 ± 0,02) hmotn. %.

Príklad 2

Bol pripravený odliatok v tvare tyče kruhovitého prierezu s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm indukčným tavením vsádzky s chemickým zložením Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) a obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % v komerčne dostupnom grafitovom tégliku vyrobenom z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm. Tavenie sa realizovalo vo vákuovej indukčnej peci Supercast – titan (Linn High Therm) s regulovaným výkonom induktora do 30 kW a frekvenciou 30 kHz v ochrannej atmosfére argónu čistoty 99,995 % a tlaku 10 kPa. Vsádzka bola najprv ohrievaná rýchlosťou 100 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora.

Po dosiahnutí teploty tavenia bola rýchlosť ohrevu zvýšená na 200 °C/min. a po dosiahnutí teploty 1650 °C bola tavenina stabilizovaná po dobu 20 s na tejto teplote. Potom nasledovalo odstredivé odlievanie do studenej grafitovej formy pri 250 ot./min. Týmto spôsobom bol získaný odliatok bez zlievarenských vád, s homogénnym chemickým zložením, obsahom kyslíka 0,06 hmotn. % a obsahom uhlíka (0,10 ± 0,02) hmotn. %.

Príklad 3

Bol pripravený odliatok v tvare tyče kruhovitého prierezu s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm indukčným tavením vsádzky s chemickým zložením Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) a obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % v komerčne dostupnom grafitovom tégliku vyrobenom z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm. Tavenie sa realizovalo vo vákuovej indukčnej peci Supercast – titan (Linn High Therm) s regulovaným výkonom induktora do 20 kW a frekvenciou 20 kHz v ochrannej atmosfére argónu čistoty 99,995 % a tlaku 1 kPa. Vsádzka bola najprv ohrievaná rýchlosťou 90 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora. Po dosiahnutí teploty tavenia bola rýchlosť ohrevu zvýšená na 150 °C/min. a po dosiahnutí teploty 1650 °C bola tavenina stabilizovaná po dobu 50 s na tejto teplote. Potom nasledovalo odstredivé odlievanie do studenej grafitovej formy pri 250 ot./min. Týmto spôsobom bol získaný odliatok bez zlievarenských vád, s homogénnym chemickým zložením, obsahom kyslíka 0,06 hmotn. % a obsahom uhlíka (0,19 ± 0,02) hmotn. %.

Príklad 4

Bol pripravený odliatok v tvare tyče kruhovitého prierezu s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm indukčným tavením vsádzky s chemickým zložením Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) a obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % v komerčne dostupnom grafitovom tégliku vyrobenom z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm. Tavenie sa realizovalo vo vákuovej indukčnej peci Supercast – titan (Linn High Therm) s regulovaným výkonom induktora do 30 kW a frekvenciou 30 kHz v ochrannej atmosfére argónu čistoty 99,995 % a tlaku 10 kPa. Vsádzka bola najprv ohrievaná rýchlosťou 100 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora. Po dosiahnutí teploty tavenia bola rýchlosť ohrevu zvýšená na 200 °C/min. a po dosiahnutí teploty 1650 °C bola tavenina stabilizovaná po dobu 50 s na tejto teplote. Potom nasledovalo odstredivé odlievanie do studenej grafitovej formy pri 250 ot./min. Týmto spôsobom bol získaný odliatok bez zlievarenských vád, s homogénnym chemickým zložením, obsahom kyslíka 0,06 hmotn. % a obsahom uhlíka (0,18 ± 0,02) hmotn. %.

Príklad 5

Bol pripravený odliatok v tvare tyče kruhovitého prierezu s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm indukčným tavením vsádzky s chemickým zložením Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) a obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % v komerčne dostupnom grafitovom tégliku vyrobenom z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm. Tavenie sa realizovalo vo vákuovej indukčnej peci Supercast – titan (Linn High Therm) s regulovaným výkonom induktora do 20 kW a frekvenciou 20 kHz v ochrannej atmosfére argónu čistoty 99,995 % a tlaku 1 kPa. Vsádzka bola najprv ohrievaná rýchlosťou 90 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora. Po dosiahnutí teploty tavenia bola rýchlosť ohrevu zvýšená na 150 °C/min. a po dosiahnutí teploty 1650 °C bola tavenina stabilizovaná po dobu 90 s na tejto teplote. Potom nasledovalo odstredivé odlievanie do studenej grafitovej formy pri 250 ot./min. Týmto spôsobom bol získaný odliatok bez zlievarenských vád, s homogénnym chemickým zložením, obsahom kyslíka 0,06 hmotn. % a obsahom uhlíka (0,23 ± 0,02) hmotn. %.

Príklad 6

Bol pripravený odliatok v tvare tyče kruhovitého prierezu s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm indukčným tavením vsádzky s chemickým zložením Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) a obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % v komerčne dostupnom grafitovom tégliku vyrobenom z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm. Tavenie sa realizovalo vo vákuovej indukčnej peci Supercast – titan (Linn High Therm) s regulovaným výkonom induktora do 30 kW a frekvenciou 30 kHz v ochrannej atmosfére argónu čistoty 99,995 % a tlaku 10 kPa. Vsádzka bola najprv ohrievaná rýchlosťou 100 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora. Po dosiahnutí teploty tavenia bola rýchlosť ohrevu zvýšená na 200 °C/min. a po dosiahnutí teploty 1650 °C bola tavenina stabilizovaná po dobu 90 s na tejto teplote. Potom nasledovalo odstredivé odlievanie do studenej grafitovej formy pri 250 ot./min. Týmto spôsobom bol získaný odliatok bez zlievarenských vád, s homogénnym chemickým zložením, obsahom kyslíka 0,06 hmotn. % a obsahom uhlíka (0,22 ± 0,02) hmotn. %.

Príklad 7

Bol pripravený odliatok v tvare tyče kruhovitého prierezu s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm indukčným tavením vsádzky s chemickým zložením Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) a obsahom kyslíka

0,04 hmotn. % v komerčne dostupnom grafitovom tégliku vyrobenom z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm. Tavenie sa realizovalo vo vákuovej indukčnej peci Supercast – titan (Linn High Therm) s regulovaným výkonom induktora do 20 kW a frekvenciou 20 kHz v ochrannej atmosfére argónu čistoty 99,995 % a tlaku 1 kPa. Vsádzka bola najprv ohrievaná rýchlosťou 90 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora. Po dosiahnutí teploty tavenia bola rýchlosť ohrevu zvýšená na 150 °C/min. a po dosiahnutí teploty 1700 °C bola tavenina stabilizovaná po dobu 20 s na tejto teplote. Potom nasledovalo odstredivé odlievanie do studenej grafitovej formy pri 250 ot./min. Týmto spôsobom bol získaný odliatok bez zlievarenských vád, s homogénnym chemickým zložením, obsahom kyslíka 0,06 hmotn. % a obsahom uhlíka (0,12 ± 0,02) hmotn. %.

Príklad 8

Bol pripravený odliatok v tvare tyče kruhovitého prierezu s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm indukčným tavením vsádzky s chemickým zložením Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) a obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % v komerčne dostupnom grafitovom tégliku vyrobenom z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm. Tavenie sa realizovalo vo vákuovej indukčnej peci Supercast – titan (Linn High Therm) s regulovaným výkonom induktora do 30 kW a frekvenciou 30 kHz v ochrannej atmosfére argónu čistoty 99,995 % a tlaku 10 kPa. Vsádzka bola najprv ohrievaná rýchlosťou 100 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora. Po dosiahnutí teploty tavenia bola rýchlosť ohrevu zvýšená na 200 °C/min. a po dosiahnutí teploty 1700 °C bola tavenina stabilizovaná po dobu 20 s na tejto teplote. Potom nasledovalo odstredivé odlievanie do studenej grafitovej formy pri 250 ot./min. Týmto spôsobom bol získaný odliatok bez zlievarenských vád, s homogénnym chemickým zložením, obsahom kyslíka 0,06 hmotn. % a obsahom uhlíka (0,11 ± 0,02) hmotn. %.

Príklad 9

Bol pripravený odliatok v tvare tyče kruhovitého prierezu s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm indukčným tavením vsádzky s chemickým zložením Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) a obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % v komerčne dostupnom grafitovom tégliku vyrobenom z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm. Tavenie sa realizovalo vo vákuovej indukčnej peci Supercast – titan (Linn High Therm) s regulovaným výkonom induktora do 20 kW a frekvenciou 20 kHz v ochrannej atmosfére argónu čistoty 99,995 % a tlaku 1 kPa. Vsádzka bola najprv ohrievaná rýchlosťou 90 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora. Po dosiahnutí teploty tavenia bola rýchlosť ohrevu zvýšená na 150 °C/min. a po dosiahnutí teploty 1700 °C bola tavenina stabilizovaná po dobu 50 s na tejto teplote. Potom nasledovalo odstredivé odlievanie do studenej grafitovej formy pri 250 ot./min. Týmto spôsobom bol získaný odliatok bez zlievarenských vád, s homogénnym chemickým zložením, obsahom kyslíka 0,06 hmotn. % a obsahom uhlíka (0,22 ± 0,02) hmotn. %.

Príklad 10

Bol pripravený odliatok v tvare tyče kruhovitého prierezu s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm indukčným tavením vsádzky s chemickým zložením Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) a obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % v komerčne dostupnom grafitovom tégliku vyrobenom z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm. Tavenie sa realizovalo vo vákuovej indukčnej peci Supercast – titan (Linn High Therm) s regulovaným výkonom induktora do 30 kW a frekvenciou 30 kHz v ochrannej atmosfére argónu čistoty 99,995 % a tlaku 10 kPa. Vsádzka bola najprv ohrievaná rýchlosťou 100 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora. Po dosiahnutí teploty tavenia bola rýchlosť ohrevu zvýšená na 200 °C/min. a po dosiahnutí teploty 1700 °C bola tavenina stabilizovaná po dobu 50 s na tejto teplote. Potom nasledovalo odstredivé odlievanie do studenej grafitovej formy pri 250 ot./min. Týmto spôsobom bol získaný odliatok bez zlievarenských vád, s homogénnym chemickým zložením, obsahom kyslíka 0,06 hmotn. % a obsahom uhlíka (0,22 ± 0,02) hmotn. %.

Príklad 11

Bol pripravený odliatok v tvare tyče kruhovitého prierezu s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm indukčným tavením vsádzky s chemickým zložením Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) a obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % v komerčne dostupnom grafitovom tégliku vyrobenom z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm. Tavenie sa realizovalo vo vákuovej indukčnej peci Supercast – titan (Linn High Therm) s regulovaným výkonom induktora do 20 kW a frekvenciou 20 kHz v ochrannej atmosfére argónu čistoty 99,995 % a tlaku 1 kPa. Vsádzka bola najprv ohrievaná rýchlosťou 90 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora. Po dosiahnutí teploty tavenia bola rýchlosť ohrevu zvýšená na 150 °C/min. a po dosiahnutí teploty 1700 °C bola tavenina stabilizovaná po dobu 90 s na tejto teplote. Potom nasledovalo odstredivé odlievanie do studenej grafitovej formy pri 250 ot./min. Týmto spôsobom bol získaný odliatok bez zlievarenských vád, s homo-

génnym chemickým zložením, obsahom kyslíka 0,06 hmotn. % a obsahom uhlíka (0,29 ± 0,02) hmotn. %.

Príklad 12

Bol pripravený odliatok v tvare tyče kruhovitého prierezu s priemerom 20 mm a dĺžkou 220 mm indukčným tavením vsádzky s chemickým zložením Ti-28,6Al-9,1Nb-2,3Mo (hmotn. %) a obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % v komerčne dostupnom grafitovom tégliku vyrobenom z izostaticky lisovaného grafitu s hustotou 1,8 g/cm^3, otvorenou pórovitosťou < 2 % a zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 µm. Tavenie sa realizovalo vo vákuovej indukčnej peci Supercast – titan (Linn High Therm) s regulovaným výkonom induktora do 30 kW a frekvenciou 30 kHz v ochrannej atmosfére argónu čistoty 99,995 % a tlaku 10 kPa. Vsádzka bola najprv ohrievaná rýchlosťou 100 °C/min. na teplotu tavenia postupným zvyšovaním výkonu induktora. Po dosiahnutí teploty tavenia bola rýchlosť ohrevu zvýšená na 200 °C/min. a po dosiahnutí teploty 1700 °C bola tavenina stabilizovaná po dobu 90 s na tejto teplote. Potom nasledovalo odstredivé odlievanie do studenej grafitovej formy pri 250 ot./min. Týmto spôsobom bol získaný odliatok bez zlievarenských vád, s homogénnym chemickým zložením, obsahom kyslíka 0,06 hmotn. % a obsahom uhlíka (0,28 ± 0,02) hmotn. %.

Ako ukazujú príklady uskutočnenia vynálezu (Príklad 1 až 12), experimentálne namerané obsahy uhlíka v odliatych valcových vzorkách sa menili v rozsahu od 0,09 do 0,29 hmotn. % v závislosti od teploty taveniny a času stabilizácie taveniny na teplote prehriatia. Na základe experimentálnych meraní sa určila závislosť medzi obsahom uhlíka v odliatkoch a_C (v hmotn. %), absolútnou teplotou prehratia taveniny T (v Kelvinoch) a časom stabilizácie taveniny na teplote prehratia t (v sekundách) v tvare

$$a_C = 65.815 t^{0.6} \exp\left(-\frac{132941}{8.314T}\right) \qquad (1)$$

Namerané obsahy uhlíka spĺňajú kinetickú rovnicu popisujúcu závislosť obsahu uhlíka na teplote prehratia a čase výdrže taveniny na teplote prehratia taveniny, čo umožňuje reprodukovateľným spôsobom legovať odliatky zo zliatin γ-TiAl uhlíkom, ktorý sa realizuje v priebehu indukčného tavenia v grafitových téglikoch na základe navrhnutého a experimentálne overeného technologického postupu.

Priemyselná využiteľnosť

Jedná sa o nový technologický spôsob legovania zliatin γ-TiAl v priebehu ich indukčného tavenia v grafitových téglikoch. Využitie grafitových téglikov na tavenie výrazne zníži výrobné náklady a zabezpečí kontrolované a reprodukovateľné legovanie zliatin γ-TiAl uhlíkom v rozsahu od 0,09 do 0,29 hmotn. %. Tento obsah uhlíka zabezpečí spevnenie tuhého roztoku a precipitačné spevnenie zliatin γ-TiAl, čím sa zlepšia ich vysokoteplotné mechanické vlastnosti. Navrhnutý technologický postup indukčného tavenia kombinovaného s odstredivým odlievaním je možné použiť aj na výrobu presných odliatkov, napr. obežných kolies turbodúchadiel spaľovacích motorov, turbínových lopatiek alebo výfukových ventilov pre spaľovacie motory.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob kontrolovaného legovania intermetalických zliatin γ-TiAl uhlíkom v rozsahu od 0,09 do 0,29 hmotn. %, **vyznačujúci sa tým,** že intermetalické zliatiny γ-TiAl s obsahom kyslíka 0,04 hmotn. % a objemom 100 cm^3 sa tavia v tégliku z izostaticky lisovaného grafitu s minimálnou hustotou 1,8 g/cm^3, nízkou otvorenou pórovitosťou < 2 % a strednou zrnitosťou grafitových zŕn menšou ako 40 μm, pričom tavenie zliatin γ-TiAl sa uskutočňuje vo vákuovej indukčnej peci pomocou strednofrekvenčného indukčného ohrevu so stredno-frekvenčným induktorom s výkonom 20 až 30 kW a frekvenciou rozsahu od 20 do 30 kHz v ochrannej atmosfére argónu minimálnej čistoty 99,995 %, pričom podtlak vo vákuovej komore indukčnej pece čiastočne naplnenej argónom je v rozsahu od 1 do 10 kPa.

2. Spôsob kontrolovaného legovania intermetalických zliatin γ-TiAl uhlíkom podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým,** že ohrev zliatin γ-TiAl na teplotu tavenia sa zabezpečuje postupným zvyšovaním výkonu induktora pri dodržaní rýchlosti ohrevu od 90 do 100 °C/min.

3. Spôsob kontrolovaného legovania intermetalických zliatin γ-TiAl uhlíkom podľa nároku 1 alebo 2, **vyznačujúci sa tým,** že celkový čas od začiatku tavenia (prvý náznak taveniny) až po dosiahnutie zvolenej teploty prehratia taveniny je maximálne 60 s, čo odpovedá rýchlosti ohrevu zliatiny v rozsahu od 150 do 200 °C/min. v závislosti od zvolenej teploty prehriatia taveniny.

4. Spôsob kontrolovaného legovania intermetalických zliatin γ-TiAl uhlíkom podľa nárokov 1 až 3, **vyznačujúci sa tým,** že teplota prehratia taveniny je v rozsahu od 1650 do 1700 °C.

5. Spôsob kontrolovaného legovania intermetalických zliatin γ-TiAl uhlíkom podľa nárokov 1 až 4, **vyznačujúci sa tým,** že čas stabilizácie taveniny na teplote prehratia je v rozsahu od 20 do 90 s v závislosti od teploty taveniny a požadovaného obsahu uhlíka vo finálnom odliatku.

Koniec dokumentu

ÚRAD PRIEMYSELNÉHO VLASTNÍCTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY
Švermova 43, 974 04 Banská Bystrica 4

VÝSLEDOK REŠERŠE

PP 50031-2018

A. Zatriedenie predmetu patentovej prihlášky podľa MPT		
C22C 21/00, C22C 14/00		
B. Prehľadávané oblasti		
Prieskum v minimálnej PCT dokumentácii: C22C (zapísať hrubé triedenie prehľadávanej oblasti napr. B 60R)		
Prieskum v dokumentoch nepatriacich do minimálnej PCT dokumentácie: C22C (zapísať hrubé triedenie prehľadávanej oblasti pre CS, SK; napr. B60R)		
C. Dokumenty, ktoré sú považované za relevantné		
Kategória	Dokument s odkazom na relevantnú časť	Relevantné nároky
Y	**K. KAMYSHNYKOVA, J. LAPIN, Vacuum induction melting and solidification of TiAl-based alloy in graphite crucibles; Institute of Material and Machine Mechanics, Slovak Academy of Science; Vacuum 154 (2018), pp. 218-226, Elsevier Ltd., Document ID 2018-2105222178; Entered STN 28.5.2018;**	**1**
A, D	**ČEGAN, SZURMAN, KURSA, HOLEŠINSKÝ, VONTOROVÁ; Preparation of TiAl-based alloys by induction melting in graphite crucibles, VŠB-Technical University, Ostrava; Kovové mater. 53, 2015, pp. 69-78;**	
A	**WENZHONG, JUN, ZHIXIAN, HENGZHI; Investigation of interfacial reactions between TiAl alloy and crucible material during directional solidification process; Northwestern Polytechnical University; Source: Rare materials and Engineering, Vol. 38, No 8, pp. 1441-1445, ISSN: 1002-185X; Inspec, Entered STN: 1.6.2015;**	
A, D	**ČEGAN, SZURMAN, KURSA; Preparation of alloys based on intermetallic compounds by vim with centrifugal casting; VŠB-Technical University, Ostrava; Publisher: Tanger Ltd., Document ID: 2017-2303728325; Entered STN: 12.6.2017;**	
A	**W. SZKLINIARZ & A. SZKLINIARZ; The characteristics of TiAl-based alloys melted in graphite crucibles; abstract, Material Scince and Technology, published online 13.12.2017; https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02670836.2017.1413036**	

A označuje dokumenty reprezentujúce všeobecný stav techniky,

X označuje dokumenty, ktoré sú sami osebe na závadu „novosti“ alebo „vynálezcovskej činnosti“ konkrétneho patentového nároku,

Y označuje dokumenty, ktoré v kombinácii s inými uvedenými dokumentmi alebo všeobecným stavom techniky sú na závadu vynálezcovskej činnosti,

& označuje analogické dokumenty (zverejnené prihlášky, členov patentovej rodiny a pod.) s rovnakým obsahom, s rovnakou prioritou a rovnakým pôvodcom, resp. prihlasovateľom,

O označuje dokumenty vzťahujúce sa k nepísomnému zverejneniu,

P označuje dokumenty zverejnené v prioritnom intervale, t. j. zverejnené medzi dňom podania posudzovanej prihlášky a dňom uplatnenej najstaršej priority,

T označuje dokument, ktorý nie je v kolízii s posudzovanou prihláškou, ale slúži na lepšie vysvetlenie princípu alebo teórie predmetného riešenia,

E označuje potenciálne kolidujúce dokumenty, ktoré majú starší dátum podania alebo priority, než je deň podania alebo priority posudzovanej prihlášky, ale boli zverejnené až po tomto dátume,

D označuje dokumenty, ktoré sú uvedené aj v opise posudzovanej prihlášky,

L označuje dokumenty, ktoré sú relevantné z iných dôvodov, než aké boli uvedené vyššie, napr. dokument môže spochybniť nárok na právo prednosti a pod.

Dátum skutočného ukončenia rešerše:	Rešerš urobil:
26. 2. 2019	**Ing. Viera Mihálová**