



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 130695

(13) C2

(51) МПК

C22C 19/07 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

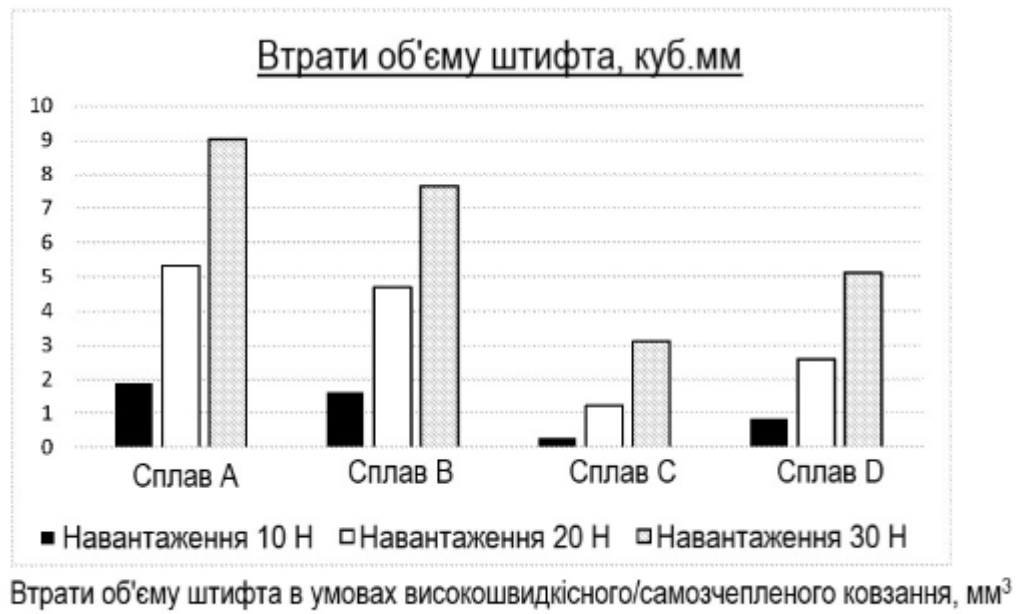
(21) Номер заявки:	а 2022 01002	(72) Винахідник(и):	Крук Пол (US), Крішнамурті Раманатан (US)
(22) Дата подання заявки:	23.03.2022	(73) Володілець (володільці):	ХЕЙНЕС ІНТЕРНЕШНЛ, ІНК., 1020 West Park Avenue, Post Office Box 9013, Kokomo, Indiana 46904-9013, United States of America (US)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	23.04.2026	(74) Представник:	Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	17/211,022	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	GB 2000188 A, 04.01.1979 Biocompatibility evaluation and corrosion resistance of tungsten added Co-30Cr-4Mo- 1Ni alloy / AHERWAR AMIT et al. // Bio- Medical Materials and Engineering. 2017. Vol. 28. no. 6. P. 687-701. UA 64494 A, 16.02.2004 US 4714468 A 22.12.1987 US 5002731 A, 26.03.1991 WO 97/00978 A1, 09.01.1997 CN 111575539 A, 25.08.2020 CN 107365925 A, 21.11.2017 US 2005069654 A1, 31.03.2005 Weldability Characteristics of a new corrosion- and wear-resistant cobalt alloy / S. J. MATTHEWS et al. // Welding journal. American welding society. Miami, FL, US. 1991. Vol. 70. no. 12. P. 331-s - 337-s
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	24.03.2021		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	US		
(41) Публікація відомостей про заявку:	28.09.2022, Бюл.№ 39		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	22.04.2026, Бюл.№ 16		

(54) СПЛАВ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ, СТІЙКИЙ ДО СПРАЦЮВАННЯ ПРИ ВИСОКОШВИДКІСНОМУ КОВЗАННІ У ВИПАДКУ САМОЗЧІПЛЮВАННЯ

(57) Реферат:

Розкритий сплав на основі кобальту, що може бути підданий куванню, який має надзвичайну стійкість до спрацювання при високошвидкісному ковзанні у випадку samozчиплювання. Цей сплав містить приблизно, мас. %: нікелю - 0,83, азоту - 0,125, хрому - 26,85, молібдену - 4,58, вольфраму - 2,33 мас. %, заліза - 2,97, марганцю - 0,84, кремнію - 0,27, вуглецю - 0,065, і алюмінію - 0,11, і кобальт як решту плюс домішки.

UA 130695 C2



ГАЛУЗЬ ВИНАХОДУ

Винахід стосується сплавів на основі кобальту, які є стійкими до корозії і стійкими до спрацювання.

РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Однією з основних причин спрацювання металевих матеріалів є ковзання метал по металу, особливо за відсутності мастильних матеріалів. При низьких швидкостях і високих навантаженнях може виникнути явище, відоме як стирання, при якому значна кількість матеріалу може переноситися з однієї поверхні на іншу, і можливе заїдання. Вважається, що це є результатом атомного зв'язку двох поверхонь і/або поширення тріщини вглиб однієї або обох поверхонь. Гайки та болти з великим крутним моментом піддаються цій формі спрацювання, якщо неухважно ставитись до вибору матеріалів; аустенітні нержавіючі сталі особливо схильні до цього типу спрацювання, коли вони є самозчепленими (тобто обидві поверхні виготовлені з одного матеріалу).

На іншому кінці спектра спрацювання при ковзанні знаходяться системи ковзання метал-по-металу з високою швидкістю, низьким навантаженням, які схильні до різних механізмів спрацювання. Вони можуть включати (зміцнене) нерівне різання, приповерхневу втому (тобто розтріскування через циклічні напруження) і (якщо температури поверхні достатньо високі, а середовище містить кисень), зростання та зсув оксидів на поверхнях металевих матеріалів. Незмащені підшипники схильні до такої форми спрацювання, тобто до високошвидкісного ковзання.

Кобальт-хромові сплави є серед найбільш стійких до цих форм спрацювання. Крім того, вони стійкі до висококорозійних рідин і можуть витримувати багато високотемпературних газоподібних середовищ, набагато більше, ніж сталі.

Одним із ключових факторів стійкості до ковзання кобальт-хромових сплавів є їхня здатність структурно перетворюватися з однієї атомної форми в іншу, а саме з метастабільної гранецентрованої кубічної (ГЦК) в гексагональну щільноупаковану (ГЦУ) під впливом дії механічного напруження в промислово корисному діапазоні температур (диктується вмістом інших елементів у сплаві). Це відбувається шляхом злиття дефектів укладання (метастабільна фаза ГЦК, що має низьку енергію дефектів укладання) та утворення пластинок ГЦУ в структурі. Не тільки це утворення пластинок поглинає енергію, але також пластинки обмежують пластичну деформацію, що призводить до дуже високої швидкості зміцнення. Ці матеріали демонструють площинне ковзання, підвищуючи їхню стійкість до втоми та обмежуючи руйнування на ділянках зовнішніх поверхонь.

Хром є стабілізатором ГЦУ в кобальті та його сплавах. Він збільшує рушійну силу і діапазон температур перетворення і для нього. Аналогічно, молібден і вольфрам (які разом з хромом значно підвищують стійкість до корозійних рідин) є стабілізаторами ГЦУ. Нікель, залізо та вуглець (в межах свого обмеженого діапазону розчинності) є стабілізаторами ГЦК у кобальті та його сплавах; вони зменшують рушійну силу і діапазон температур перетворення і для нього.

Чистий кобальт проявляє структуру ГЦУ при температурах нижче приблизно 420 градусів Цельсія. При більш високих температурах (аж до температури плавлення) він проявляє ГЦК-структуру. Як обговорювалося, елементарні добавки служать для збільшення (наприклад, у випадку хрому, молібдену та вольфраму) або зниження (наприклад, у випадку нікелю, заліза та вуглецю) цієї температури перетворення (ТП). Перетворення нелегко здійснити термічними засобами (воно відбувається повільно). Тому при охолодженні з розплавленого стану або після відпалу на твердий розчин при високих температурах кобальт-хромові сплави мають тенденцію проявляти метастабільні ГЦК-структури при кімнатній температурі аж до ТП. З іншого боку, перетворення відбувається легко під дією механічного напруження, за вищезгаданим процесом, аж до ТП.

Попередній рівень техніки, що має найбільше відношення для цього винаходу, являє собою Патент США № 5,002,731 (26 березня 1991 р.), винахідниками є Пол Крук, Азіз І. Асфакані та Стівен Дж. Метьюз. Комерційний варіант здійснення цього патенту відомий як сплав ULTIMET®. Патент США № 5,002,731 розкриває сплав на основі кобальту, що містить значні кількості хрому, нікелю, заліза, молібдену, вольфраму, кремнію, марганцю, вуглецю та азоту. Патент розкриває непередбачувану перевагу вуглецю (збільшену присутністю азоту на аналогічному рівні) у сплаві щодо як стійкості до кавітаційної ерозії так і корозійної стійкості. Крім того, патент розкриває, що вплив нікелю на кавітаційну ерозію щонайменше не був потужним у діапазоні вмісту від 5,3 до 9,8 мас. %. Експериментальні, ковкі матеріали, застосовані у відкриттях Крука та ін. були виготовлені методом вакуумної індукційної плавки, електрошлакового переплаву, гарячого кування та гарячої прокатки (до листів і плит), а також подальшим відпалом на твердий розчин. Цікаво, що максимальний вміст азоту - 0,12 мас. %, був заявлений у зв'язку з тим

фактом, що вищий рівень - 0,19 мас. %, викликав проблеми з розтріскуванням під час обробки куванням.

СУТЬ ВИНАХОДУ

Ми виявили, що ковка похідна з низьким вмістом нікелю комерційного варіанта здійснення сплаву, розкритого в патенті США № 5,002,731, має надзвичайну стійкість до спрацювання при високошвидкісному ковзанні, у випадку самозчеплювання, відносно вихідного матеріалу та матеріалу з проміжним вмістом нікелю. Вплив нікелю є нелінійним, і тому суперечить сучасним теоріям металургії сплавів на основі кобальту та трибології (тобто науки про спрацювання). Ця надзвичайна властивість була досягнута при вмісті нікелю приблизно 0,83 мас. % і вмісті азоту приблизно 0,125 мас. %. Сплав на диво піддавався обробці куванням (з огляду на ідеї Патенту США № 5,002,731). Інші елементи та їхній приблизний вміст у цьому винятковому матеріалі становлять, мас. %: хрому - 26,85, молібдену - 4,58, вольфраму - 2,33, заліза - 2,97, марганцю - 0,84, кремнію - 0,27, вуглецю - 0,065, та алюмінію - 0,11, і кобальт - решта. Під час промислового виробництва цього матеріалу він буде схильний до звичайних композиційних відхилень. Експерименти свідчать про те, що надзвичайна самозчеплена стійкість до спрацювання при високошвидкісному ковзанні зникає, якщо вміст азоту збільшений приблизно вдвічі (до 0,254 мас. %). Цей сплав повинен мати високу стійкість до водної корозії за рахунок свого високого вмісту хрому та значного вмісту молібдену та вольфраму.

ОПИС КРЕСЛЕННЯ

Креслення є графіком, що показує втрату об'єму випробуваних сплавів в трьох різних умовах високошвидкісного/самозчепленого ковзання.

ОПИС ПЕРЕВАЖНОГО ВАРІАНТА ЗДІЙСНЕННЯ

Ковкі експериментальні сплави, пов'язані з цим відкриттям, були виготовлені методом вакуумної індукційної плавки (VIM) з подальшим електрошлаковим переплавленням (ESR), щоб отримати злитки матеріалу, що піддається гарячій обробці. Перед гарячою обробкою (тобто гаряче кування та гаряча прокатка) злитки гомогенізували при 1204 °C/2200 °F. Виходячи з попереднього досвіду роботи з цим класом сплавів, для всіх експериментальних сплавів застосовувалась температура початку гарячої обробки 1204 °C/2200 °F. Випробування відпалом показали, що для цього класу матеріалів підходила температура відпалу на твердий розчин 1121 °C/2050 °F з наступним швидким охолодженням/гартуванням (для створення метастабільної ГЦК структури твердого розчину при кімнатній температурі). Для створення зразків для випробування на спрацювання застосовували гарячекатані (потім відпалені) плити товщиною 12,7 мм.

Щоб оцінити характеристики високошвидкісного ковзання кожного з експериментальних матеріалів, вони були піддані випробуванню штифт-на-диску, описаному в стандарті ASTM G99. Це передбачає використання циліндричного штифта з опуклим або напівсферичним ковпачком, який притиснутий до плоского круглого диска, що обертається (при цьому вісь циліндричного штифта перпендикулярна до площинної поверхні диска).

Для кожного сплаву було проведено три випробування (одне при навантаженні 10 Н, одне при 20 Н і одне при 30 Н) із застосуванням одного диска, закріпленого болтами до плити, що приводиться в дію двигуном, і трьох різних штифтів (розташованих для випробувань на різних радіусах контакту на диску). У всіх випадках штифти та диски були з одного сплаву (тобто матеріали були самозчеплені). Щоб забезпечити постійну швидкість ковзання 1,885 м/с протягом усього проекту, були внесені коригування швидкості обертання диска, щоб компенсувати різні радіуси контакту. Тривалість кожного випробування становила 1200 секунд.

Циліндричні штифти мали діаметр 6 мм, а отже, радіус ковпачка – 3 мм. Диски мали діаметр 165 мм і товщину 8 мм.

Таблиця 1:

Склади експериментальних сплавів, мас. %

Сплав	Co	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Mn	Si	C	N	Al	Коментар
A	Решта	8,90	26,63	4,85	2,29	2,93	0,78	0,23	0,067	0,127	0,09	Нікель на рівні варіанта здійснення за Патентом США № 5,002,731
B	Решта	4,77	26,89	4,64	2,24	2,93	0,85	0,29	0,062	0,104	0,12	Проміжний рівень нікелю
C	Решта	0,83	26,85	4,58	2,33	2,97	0,84	0,27	0,065	0,125	0,11	Сплав винаходу
D	Решта	1,01	28,21	6,15	2,29	2,89	0,75	0,23	0,051	0,254	0,11	Приблизно вдвічі більший вміст азоту

Склади експериментальних сплавів на основі кобальту, що мають відношення до цього відкриття, наведені в Таблиці 1. Сплав А був виготовлений за цільовим складом сплаву ULTIMET® (тобто варіант здійснення за Патентом США № 5,002,731). Однак хімічний аналіз злитка показав, що цей експериментальний сплав мав вміст азоту, що перевищує максимальний, заявлений у Патенті США № 5,002,731. Це, ймовірно, було пов'язано з більшим, ніж очікувалося, отриманням азоту під час процесу плавлення. Таке ж "більше, ніж очікувалося" отримання спостерігалось і з іншими експериментальними сплавами. Ще більш дивним було те, що сплав D, який мав цільовий вміст азоту 0,20 мас. % (але аналізований вміст 0,254 мас. %), піддавався обробці куванням без розтріскування. Це суперечило ідеям Патенту США № 5,002,731.

Потрібно зазначити, що проаналізований вміст хрому в сплаві D був вищим, ніж в інших експериментальних сплавах. Це було ненавмисно (тобто всі експериментальні сплави мали цільовий вміст хрому 26 мас. %). Передбачається, що причиною такого вищого проаналізованого вмісту хрому в сплаві D знову було більше, ніж очікувалось, отримання, при цьому хром і азот пов'язані в цьому відношенні (азотований хром є одним із матеріалів шихти).

Метою сплавів B і C було визначення ефектів зниження вмісту нікелю в сплаві ULTIMET® в умовах спрацювання при високошвидкісному ковзанні, причому сплав C має відносно низький вміст нікелю, а сплав B має проміжний вміст. Метою сплаву D було встановлення ефекту підвищення рівня азоту при низькому вмісті нікелю.

Усі інші елементи в системі цього сплаву залишалися незмінними на рівнях, запропонованих Патентом США № 5,002,731, оскільки вони довели свою ефективність у забезпеченні корозійної стійкості, зварюваності та технологічності в промисловості протягом більш ніж 25 років. Вважається, що хром, молібден і вольфрам (доповнені азотом) відповідають за високу корозійну стійкість сплавів цієї системи. Вважається, що залізо сприяє технологічності, зокрема, оскільки багато можливих матеріалів шихти для сплавів на основі кобальту містять деяку кількість заліза. Вважається, що марганець є переважним для видалення сірки під час плавлення сплавів на основі кобальту. Кремній і вуглець на цих рівнях забезпечують чудову зварюваність, зокрема ідеальні рівні поверхневого натягу розплавлених зварювальних ванн. Хоча алюміній не був елементом, включеним до Патенту США № 5,002,731, він має важливе значення при низьких рівнях (приблизно до 0,25 мас. %), якщо матеріал має бути композиційно очищений під час відкритої плавки в посудині AOD (аргоно-кисневого зневуглюювання).

Композиційні відхилення, які очікуються під час виробництва сплаву C, сплаву за даним винаходом, на основі попереднього досвіду роботи з такими матеріалами, є наступними:

Нікель: плюс або мінус 0,375 мас. % (або 0,3754 мас. %, включаючи похибки округлення).

Азот: плюс або мінус 0,02 мас. % (або 0,024 мас. %, включаючи похибки округлення).

Хром: плюс або мінус 1,5 мас. % (або 1,54 мас. %, включаючи помилки округлення).

Молібден: плюс або мінус 0,5 мас. % (або 0,54 мас. %, включаючи похибки округлення).

Вольфрам: плюс або мінус 0,5 мас. % (або 0,54 мас. %, включаючи похибки округлення).

Залізо: плюс або мінус 1,0 мас. % (або 1,04 мас. %, включаючи похибки округлення).

Марганець: плюс або мінус 0,25 мас. % (або 0,254 мас. %, включаючи похибки округлення).

Кремній: плюс або мінус 0,2 мас. % (або 0,24 мас. %, включаючи похибки округлення).

5 Вуглець: плюс або мінус 0,02 мас. % (або 0,024 мас. %, включаючи похибки округлення).

Алюміній: плюс або мінус 0,075 мас. % (або 0,0754 мас. %, включаючи похибки округлення).

Ці значення були взяті зі специфікації плавлення системи якості для сплаву ULTIMET®, за винятком випадку нікелю (вміст якого в сплаві С набагато нижчий, ніж у сплаві ULTIMET®). У випадку нікелю застосовували специфікацію плавлення, пов'язану з матеріалом на основі кобальту з низьким вмістом нікелю (сплав HAYNES® 6B).

10 Якщо всі композиційні відхилення (включаючи похибки округлення), які очікуються під час промислового виробництва сплаву С, знаходяться на нижньому кінці діапазону, тоді буде створено сплав Е (приклад у межах заявлених діапазонів) у наступній таблиці. З іншого боку, якщо всі композиційні відхилення (включаючи похибки округлення), які очікуються під час промислового виробництва сплаву С, знаходяться на верхньому кінці діапазону, тоді буде створено сплав F (приклад у межах заявлених діапазонів) у наступній таблиці.

15 Виходячи з експериментальних даних, отриманих для сплавів А, В, С і D, очікується, що ці два приклади (тобто сплави Е і F) будуть мати надзвичайну стійкість до спрацювання при високошвидкісному/самозчепленому ковзанні основного складу, сплаву С, і повинні проявляти високу корозійну стійкість завдяки високому вмісту хрому та присутності значної кількості молибдену та вольфраму.

Таблиця 2:

Склади інших варіантів здійснення, мас. %

Сплав	Co	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Mn	Si	C	N	Al
E	Решта	0,4546	25,31	4,04	1,79	1,93	0,586	0,03	0,041	0,101	0,0346
F	Решта	1,2054	28,39	5,12	2,87	4,01	1,094	0,51	0,089	0,149	0,1854

25 Відповідно до рекомендацій стандарту ASTM G99 для випробувань штифт-на-диску, які викликають переважно спрацювання штифта (а не диска), застосовувалось наступне рівняння для надання загальної оцінки пошкодження (втрати об'єму) на основі лазерного аналізу поверхонь:

Втрата об'єму, мм³ = $\pi(\text{Діаметр сліду спрацювання на кінчику штифта, мм})^4 \cdot 64$ (Радіус кривизни кінчика штифта, мм)

30 Значення, отримані для кожного з чотирьох експериментальних сплавів, при кожному з трьох навантажень, представлені в Таблиці 3. Значення порівнюються графічно на кресл.

Таблиця 3:

Втрати об'єму на штифті, мм³
(Швидкість ковзання 1,885 м/с і тривалість випробування 1200 с)

Сплав	Навантаження випробування 10 Н	Навантаження випробування 20 Н	Навантаження випробування 30 Н
A	1,885	5,328	9,028
B	1,617	4,688	7,663
C	0,269	1,220	3,094
D	0,838	2,576	5,100

35 Огляд цих даних показує, що заявлений матеріал, сплав С, приблизно в 7 разів більш стійкий до спрацювання при високошвидкісному ковзанні (самозчепленому), ніж сплав А при навантаженні 10 Н, приблизно в 4,4 разу більш стійкий при навантаженні 20 Н і приблизно в 2,9 разу більш стійкий при навантаженні 30 Н. Сплав С також проявляв значно нижчий коефіцієнт тертя під час цих випробувань на високошвидкісне ковзання, ніж сплав А. Наприклад, безперервне зчитування коефіцієнта тертя для сплаву С при навантаженні 20 Н коливалося

40 приблизно від 0,2 до 0,3, тоді як коефіцієнт тертя для сплаву А при цьому ж навантаженні коливався приблизно від 0,4 до 0,5. Усі ці результати були абсолютно несподіваними, особливо

тому, що результати для сплаву В (з проміжним вмістом нікелю) не були настільки далекі від результатів сплаву А.

Наш сплав може бути сформований у ковку продукцію, таку як плити, листи, прутки, труби, дроти та заготовки. Сплав також може застосовуватися для виливків, зварних виробів, зварних накладок і порошкових виробів.

Хоча ми описали певні теперішні переважні варіанти здійснення нашого сплаву, потрібно розуміти, що винахід не обмежується цим, і може бути по-різному втілений в межах обсягу наступної формули винаходу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Сплав на основі кобальту, стійкий до спрацювання при високошвидкісному ковзанні у випадку самозчиплювання, який складається з, мас. %:

нікелю - від 0,4546 до 1,2054,

азоту - від 0,101 до 0,149,

хрому - від 25,31 до 28,39,

молібдену - від 4,04 до 5,12,

вольфраму - від 1,79 до 2,87,

заліза - від 1,93 до 4,01,

марганцю - від 0,586 до 1,094,

кремнію - від 0,03 до 0,51,

вуглецю - від 0,041 до 0,089, і

алюмінію - від 0,0346 до 0,1854, а

кобальт плюс домішки - решта.

2. Сплав за п. 1, який складається з, мас. %: нікелю - 0,83, азоту - 0,125, хрому - 26,85, молібдену - 4,58, вольфраму - 2,33, заліза - 2,97, марганцю - 0,84, кремнію - 0,27, вуглецю - 0,065, і алюмінію - 0,11, а кобальт плюс домішки - решта.

3. Сплав за п. 1, причому сплав має коефіцієнт тертя від 0,2 до 0,3 при навантаженні 20 Н під час випробування із застосуванням методу штифт-на-диску стандарту ASTM G99.

4. Сплав за п. 1, причому сплав знаходиться у формі, вибраній із групи, яка складається з плит, листів, прутків, труб, дротів, заготовок, виливків, зварних виробів, наплавлень і порошкових виробів.

