



PCT



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones



SOLICITUD DE

**PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL**

21. EXPEDIENTE No.

10-63134

54. TITULO: ALEACION REFRACTARIA, PLACA FORMADORA DE
FIBRAS T METODO PARA PRODUCIR LANA MINERAL

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: C22C 19/07

71. SOLICITANTE: SAINT-GOBAIN ISOVER y
SAINT-GOBAIN SEVA

DOMICILIO: 18, Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoi ,
FRANCIA y
43 rue du Pont de Fer, F-71100 Chalon Sur
Saone - FRANCIA

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C., 26 MAYO 2010



No. 10-063134-00000-0000

Fecha: 2010-05-26 14:45:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

ción

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTES
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

①

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I

☐ Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: **SAINT-GOBAIN ISOVER y
SAINT-GOBAIN SEVA**
Dirección: **18, Avenue d'Alsace, F-92400
Courbevoie - FRANCIA y
43 rue du Pont de Fer, F-71100 Chalon Sur
Saone - FRANCIA**
Nacionalidad o Domicilio:
**Courbevoie - FRANCIA y
Chalon Sur Saone - FRANCIA**
Lugar de Constitución: **FRANCIA**

Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

③

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre: **MARGARITA CASTELLANOS A.**
Dirección: **CALLE 94A No. 7A-09**
Teléfono: **7560770** Fax: **7550158**
E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número **39779.654** TPA **70.819**

④

INVENTOR (ES) (72)

VER ANEXO # 1

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/FR2008/052140**

Fecha **27/11/2008**

Publicación Internacional No. **WO 2009/071847 A1**

Fecha **11/06/2009**

⑥

Título (54)

**ALEACION REFRACTARIA, PLACA FORMADORA DE FIBRAS Y METODO PARA
PRODUCIR LANA MINERAL**

⑦

Clasificación Internacional (51) **C22C 19/07**

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐

FR

30/11/2007

0759451

⑨

Comprobantes de pago Nos. **10-41,974 y 10-41,975**

Fecha **Mayo 24 de 2010**

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10 Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Tarjeta Propietario, Extracto para la publicación

11 FIGURA CARACTERISTICA:

12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

C.D. No. 39'779.654 Usaquéen - TPA 70.819 C.S.J.

26 MAYO 2010

CASTELLANOS & CO LTDA
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. - COLOMBIA

ANEXO # 1
INVENTORES

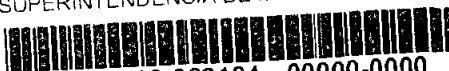
1. **JEAN-LUC BERNARD**
51 Rue André Oudin – Giencourt
F-60600 Clermont
FRANCIA
2. **PATRICE BERTHOD**
42 Allée Pierre Lallement
F-54700 Pont-a-Mousson
FRANCIA
3. **LUDOVIC HERICHER**
14 place de l'Hotel de ville
F-71100 Chalon Sur Saone
FRANCIA
4. **CHRISTOPHE LIEBAUT**
Rue Pré au Régain
F-71640 Saint-jean De Vaux
FRANCIA
5. **SYLVAIN MICHON**
11 rue Saint-Georges
F-71100 Chalon Sur Saone
FRANCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 41,974
 FECHA : MAYO 24 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-063134- -00000-0000

Fecha: 2010-05-26 14:45:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	324715580	24/05/2010	6,848,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
TOTAL :			\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 41,975
FECHA : MAYO 24 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-063134- -00000-0000

Fecha: 2010-05-26 14:45:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	324715580	24/05/2010	6,848,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL	26,000.00
		TOTAL :	\$ 26,000.00

SDN: VEINTISEIS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 juin 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/071847 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C22C 19/07 (2006.01)

Sylvain [FR/FR]; 11 rue Saint-Georges, F-71100 Chalon
Sur Saone (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/052140

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(22) Date de dépôt international :
27 novembre 2008 (27.11.2008)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0759451 30 novembre 2007 (30.11.2007) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US)
: SAINT-GOBAIN ISOVER [FR/FR]; 18 avenue
d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). SAINT-GOBAIN
SEVA [FR/FR]; 43 rue du Pont de Fer, F-71100 Chalon
Sur Saone (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
BERNARD, Jean-Luc [FR/FR]; 51 rue André Oudin
- Giencourt, F-60600 Clermont (FR). BERTHOD,
Patrice [FR/FR]; 42 Allée Pierre Lallement, F-54700
Pont-a-Mousson (FR). HERICHER, Ludovic [FR/FR];
14 place de l'Hotel de ville, F-71100 Chalon Sur Saone
(FR). LIEBAUL, Christophe [FR/FR]; Rue Pré au
Régain, F-71640 Saint-jean De Vaux (FR). MICHON,

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(54) Title: REFRACTORY ALLOY, FIBRE-FORMING PLATE AND METHOD FOR PRODUCING MINERAL WOOL

(54) Titre : ALLIAGE REFRACTAIRE, ASSIETTE DE FIBRAGE ET PROCÉDE DE FABRICATION DE LAINE MINÉRALE

(57) Abstract: The invention relates to an alloy characterised in that it comprises the following elements, the proportions being expressed in weight percent of the alloy: Cr 23 to 34%, Ti 0.2 to 5%, Ta 0.5 to 7%, C 0.2 to 1.2%, Ni less than 5%, Fe less than 3%, Si less than 1%, Mn less than 0.5%, the balance consisting of cobalt and unavoidable impurities. The invention also relates to an article for producing mineral wool, in particular a fibre-forming plate, made of such an alloy.

(57) Abrégé : - Alliage, caractérisé en ce qu'il contient les éléments suivants (les proportions étant indiquées en pourcentage pon-
déral de l'alliage) : Cr 23 à 34% Ti 0,2 à 5 % Ta 0,5 à 7 % C 0,2 à 1,2 % Ni moins de 5% Fe moins de 3% Si moins de 1 % Mn moins
de 0,5% le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables. - Article pour la fabrication de laine minérale, notamment
assiette de fibrage, réalisé en un tel alliage.

WO 2009/071847 A1

ALLIAGE REFRACTAIRE, ASSIETTE DE FIBRAGE ET PROCEDE DE FABRICATION DE LAINE MINERALE

5

La présente invention concerne un alliage métallique pour utilisation à très haute température, notamment utilisable dans un procédé de fabrication de laine minérale par fibrage d'une composition minérale en fusion, ou plus généralement pour la constitution d'outils doués de résistance mécanique à haute température en milieu oxydant tel que le verre fondu, et des alliages à base de cobalt utilisables à haute température, notamment pour la réalisation d'articles pour l'élaboration et/ou la transformation à chaud du verre ou autre matière minérale, tels que des organes de machines de fabrication de laine minérale.

Une technique de fibrage, dite par centrifugation interne, consiste à laisser tomber continûment du verre liquide à l'intérieur d'un ensemble de pièces de révolution tournant à très grande vitesse de rotation autour de leur axe vertical. Une pièce maîtresse, dénommée « assiette », plus souvent désignée dans la technique sous le terme anglais « spinner », reçoit le verre contre une paroi dite « bande » percée de trous, que le verre traverse sous l'effet de la force centrifuge pour s'en échapper de toutes parts sous la forme de filaments fondus. Un brûleur annulaire situé au-dessus de l'extérieur de l'assiette, produisant un courant de gaz descendant longeant la paroi extérieure de la bande, dévie ces filaments vers le bas en les étirant. Ceux-ci se « solidifient » ensuite sous la forme de laine de verre.

L'assiette est un outil de fibrage très sollicité thermiquement (chocs thermiques lors des démarrages et arrêts, et établissement en utilisation stabilisée d'un gradient de température le long de la pièce), mécaniquement (force centrifuge, érosion due au passage du verre) et chimiquement (oxydation et corrosion par le verre fondu, et par les gaz chauds sortant du brûleur autour de l'assiette). Ses principaux modes de détérioration sont : la déformation par fluage à chaud des parois verticales, l'apparition de fissures horizontales ou verticales, l'usure par érosion des orifices de fibrage, qui nécessitent le remplacement pur et simple des organes. Leur matériau constitutif se doit donc de résister pendant un

temps de production suffisamment long pour rester compatible avec les contraintes techniques et économiques du procédé. On recherche à cet effet des matériaux doués d'une certaine ductilité, de résistance au fluage et résistance à la corrosion et/ou oxydation.

- 5 Différents matériaux connus pour la réalisation de ces outils sont des superalliages à base de nickel ou de cobalt renforcés par précipitation de carbures. Des alliages particulièrement réfractaires sont à base de chrome, de cobalt (élément réfractaire qui apporte à la matrice de l'alliage une résistance mécanique intrinsèque à haute température améliorée) et de nickel (pour stabiliser
- 10 le réseau cristallin cubique face centrée du Co).

On connaît ainsi de WO-A-99/16919 un alliage à base de cobalt ayant des propriétés mécaniques améliorées à haute température, comprenant les éléments suivants (en pourcentage pondéral de l'alliage) :

	Cr	26 à 34%
15	Ni	6 à 12%
	W	4 à 8%
	Ta	2 à 4%
	C	0,2 à 0,5%
	Fe	moins de 3%
20	Si	moins de 1%
	Mn	moins de 0,5%
	Zr	moins de 0,1 %

le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport molaire du tantale par rapport au carbone étant de l'ordre de 0,4 à 1.

- 25 La sélection des proportions en carbone et tantale est destinée à former dans l'alliage un réseau dense mais discontinu de carbures intergranulaires constitués essentiellement par des carbures de chrome sous forme Cr_7C_3 et $(\text{Cr},\text{W})_{23}\text{C}_6$ et par des carbures de tantale TaC. Cette sélection confère à l'alliage des propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation améliorées à haute
- 30 température, permettant le fibrage d'un verre fondu dont la température est de 1080 °C.

On connaît également de WO 01/90429, des alliages à base de cobalt

9

susceptibles d'être employés à des températures encore plus élevées. Ces alliages présentant un bon compromis entre la résistance mécanique et la résistance à l'oxydation à partir de 1100°C grâce à une microstructure dont les zones intergranulaires sont riches en précipités de carbure de tantale. Ces carbures jouent d'une part le rôle d'un renfort mécanique en s'opposant au fluage intergranulaire à très haute température, et d'autre part ont un effet sur la tenue à l'oxydation lié à leur oxydation en Ta₂O₅, qui forme des oxydes occupant tout l'ancien volume des carbures TaC empêchant la pénétration du milieu agressif (verre liquide, gaz chauds) dans les espaces intergranulaires.

10 Plus récemment, il a été décrit, dans la demande WO2005/052208, un alliage doué d'une forte résistance mécanique à haute température en milieu oxydant, sur la base d'une matrice cobalt stabilisée par du nickel et renfermant du chrome, renforcée par précipitation de carbures, notamment de titane et de tantale.

15 Les alliages décrits dans les demandes de brevet précédentes peuvent notamment être utilisés en conditions industrielles pour le fibrage de nouvelles compositions de verre, en particulier basaltiques, dont la température de fusion est supérieure à celle des compositions classiquement utilisées dans les procédés d'obtention de laine de verre. De telles compositions sont décrites dans la suite de la présente description.

20 Par exemple une assiette de fibrage faite à partir de l'alliage décrit dans l'exemple 6 de WO 2005/052208 peut supporter sur des durées relativement grandes des températures du verre en fusion de l'ordre de 1200 à 1240 °C, correspondant à une température du métal comprise entre 1160 et 1210 °C, suivant le profil de l'assiette.

25 La production industrielle de fibres de verres de type basaltique ne peut cependant être économiquement intéressante que si la résistance mécanique de l'assiette, et donc de l'alliage constitutif, est suffisante aux températures de fibrages mentionnées précédemment. En particulier la durée de vie de l'assiette au sein du dispositif de fibrage, qui est l'un des facteurs de coût les plus importants dans le procédé global de fibrage, sera d'autant plus longue que la résistance mécanique de l'alliage, combiné à sa résistance à la corrosion, sera

importante.

La présente invention vise à fournir des alliages encore améliorés dont la résistance mécanique à haute température est accrue, permettant de travailler à une température (pour le métal) pouvant aller jusqu'à 1200 °C, voire à des températures supérieures, et présentant une durée de vie améliorée dans de telles conditions de fibrage.

En particulier, la présente invention a pour objet un alliage à base de cobalt, comprenant en outre du chrome, et du carbone, qui contient des éléments suivants (les proportions étant indiquées en pourcentage pondéral de l'alliage) :

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

le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables.

L'alliage selon la présente invention se différencie des alliages incorporant des carbures de Ti et de Ta décrits dans la demande WO 2005/052208 (voir en particulier les exemples 6 et 7), en ce que la teneur en nickel est sensiblement inférieure à celles décrites dans cette publication (8,7% poids pour les alliages des exemples 6 et 7). On pensait jusqu'à présent que la présence d'une telle quantité de nickel était nécessaire pour étendre le domaine de stabilité en température de la structure cristalline cubique à faces centrées de la matrice de Cobalt (voir par exemple page 7 lignes 18-21 de WO2005/052208 ou page 8 lignes 29-32 et page 17 lignes 25-30 de WO 2001/90429). En outre, des essais menés sur les alliages de la demande WO99/16919 avaient montré que la présence d'une quantité substantielle de Nickel apparaissait préférable pour limiter l'oxydation de tels alliages lors de leur utilisation dans un procédé de fibrage à haute température.

De façon inattendue et même au contraire de ce qu'on pouvait attendre, les

propriétés des compositions d'alliage selon la présente invention, c'est-à-dire présentant une proportion de nickel beaucoup plus faible que précédemment décrit, sont apparues supérieures à celles des alliages précédemment décrits. En particulier, les durées de vie des assiettes obtenues à partir des alliages selon l'invention durant un procédé de fibrage à haute température sont apparues très sensiblement améliorées.

On pourra se reporter à la demande WO 2005/052208 pour une description complète des avantages et de la microstructure présente dans les alliages selon la présente invention. En effet les microstructures des nouveaux alliages, observées en microscopie électronique, sont pour l'essentiel quasiment identiques à ceux déjà décrits dans la demande WO 2005/052208. En particulier, on observe des carbures mixtes de Ta et de Ti (Ta,Ti)C disposés au joints de grains des alliages, qui présentent une microstructure améliorée à haute température : moins de fragmentation et moins de raréfaction des carbures (Ta,Ti)C. Mieux, l'addition de Ti aux carbures TaC stabilise tellement ces derniers à haute température que de fins carbures secondaires (Ta,Ti)C, très utiles pour la résistance au fluage intragranulaire, précipitent spontanément dans la matrice (alors que généralement les précipités secondaires obtenus par traitement thermique spécial ont plutôt tendance à disparaître dans les mêmes conditions). Cette stabilité vis-à-vis des hautes températures, rend ces carbures (Ta,Ti)C particulièrement avantageux.

Il est avantageux de privilégier les carbures (Ta,Ti)C comme principale phase durcissante, en respectant un rapport des teneurs atomiques de la somme des métaux (Ta+Ti) au carbone proche de 1, mais pouvant être supérieur, notamment de l'ordre de 0,9 à 2. En particulier un léger écart inférieur à l'unité reste admissible dans le sens que les quelques carbures supplémentaires qui pourraient être générés (carbures de chrome) ne sont pas gênants pour l'ensemble des propriétés à toutes températures. Une plage de rapport avantageuse est généralement de 0,9 à 1,5.

Le carbone est un constituant essentiel de l'alliage, nécessaire à la formation des précipités de carbures métalliques. En particulier, la teneur en carbone détermine directement la quantité de carbures présente dans l'alliage. Elle est d'au moins 0,2% poids pour obtenir le renfort minimum désiré, de

préférence d'au moins 0,6% poids, mais préférentiellement limitée à au plus 1,2% poids pour éviter que l'alliage ne devienne dur et difficile à usiner en raison d'une trop grande densité de renforts. Le manque de ductilité de l'alliage à de telles teneurs l'empêche d'accommoder sans se rompre une déformation imposée (par exemple d'origine thermique) et de résister suffisamment à la propagation des fissures.

De façon déjà décrite, le chrome contribue à la résistance mécanique intrinsèque de la matrice dans laquelle il est présent en partie en solution solide, et dans certains cas aussi sous forme de carbures essentiellement de type Cr_{23}C_6 en dispersion fine à l'intérieur des grains où ils apportent une résistance au fluage intragranulaire ou sous forme de carbures de type Cr_7C_3 ou Cr_{23}C_6 présents aux joints de grains, qui empêchent le glissement grain sur grain contribuant ainsi également au renforcement intergranulaire de l'alliage. Le chrome contribue à la résistance à la corrosion en tant que précurseur d'oxyde de chrome formant une couche protectrice à la surface exposée au milieu oxydant. Une quantité minimale de chrome est nécessaire pour la formation et le maintien de cette couche protectrice. Une teneur en chrome trop élevée est cependant néfaste à la résistance mécanique et à la ténacité aux températures élevées, car elle conduit à une rigidité trop élevée et une aptitude à l'allongement sous contrainte trop faible incompatible avec les contraintes à haute température.

De façon générale, la teneur en chrome d'un alliage utilisable selon l'invention est de 23 à 34% en poids, de préférence de l'ordre de 26 à 32% en poids, avantageusement d'environ 27 à 30% en poids.

Le nickel, présent dans l'alliage sous forme d'une solution solide avec le cobalt, est présent dans une quantité inférieure à 5% en poids de l'alliage. De préférence la quantité de nickel présente dans l'alliage est inférieure à 4%, voire même inférieure à 3% ou encore inférieure à 2% en poids de l'alliage. En dessous de 1% en poids de l'alliage, seuil sous lequel le Ni n'est présent que sous la forme d'impuretés inévitables, d'excellentes valeurs de durée de vie des assiettes, non encore observées jusqu'ici, ont également été obtenues. Par impuretés inévitables, on entend au sens de la présente invention que le Nickel n'est pas présent de façon intentionnelle dans la composition de l'alliage mais qu'il est

introduit sous la forme d'impuretés contenues dans au moins un des éléments principaux de l'alliage (ou dans au moins un des précurseurs desdits éléments principaux).

Le plus généralement, les essais effectués par le demandeur ont montré
5 que le Nickel était quasiment toujours présent sous la forme d'impuretés inévitables à hauteur d'au moins 0,3% poids et le plus souvent d'au moins 0,5% poids, voire d'au moins 0,7% poids. Des pourcentages de Nickel dans l'alliage inférieurs à 0,3% poids doivent cependant également être considérés comme
10 compris dans le cadre de l'invention, mais le coût engendré par une telle pureté rendrait alors le coût de l'alliage trop onéreux pour permettre la viabilité commerciale du procédé de fibrage.

Le titane étant un élément plus courant et moins coûteux que le tantale, il pénalise donc moins le coût final de l'alliage. Le fait que cet élément soit léger peut aussi être un avantage.

15 Une quantité minimale de titane de 0,2 à 5 % en poids de l'alliage est apparue préférable pour produire une quantité de carbures TiC suffisante, certainement en raison de la solubilité du titane dans la matrice cfc du cobalt. Une teneur en titane de l'ordre de 0,5 à 4% semble avantageuse, notamment 0,6 à 3%. D'excellents résultats ont été obtenus pour des alliages comprenant des teneurs
20 en Ti comprises entre 0,8 et 2%.

En comparaison des alliages décrits dans la demande WO2005/052208, les alliages selon l'invention comprenant des carbures mixtes de tantale et de titane démontrent une stabilité à haute température encore améliorée, comme il sera décrit par la suite.

25 Le tantale présent dans l'alliage se trouve en partie en solution solide dans la matrice de cobalt dont cet atome lourd distord localement le réseau cristallin et gêne, voire bloque, la progression des dislocations quand le matériau est soumis à un effort mécanique, contribuant ainsi à la résistance intrinsèque de la matrice. La teneur minimale en tantale permettant la formation de carbures mixtes avec le Ti
30 selon l'invention est de l'ordre de 0,5 %, de préférence de l'ordre de 1 % et de manière très préférée de l'ordre de 1,5%, voire 2%. La limite supérieure de la teneur en tantale peut être choisie à environ 7 %. La teneur en tantale est de

préférence de l'ordre de 2 à 6%, en particulier de 1,5 à 5%. La teneur en tantale est de manière très préférée inférieure à 5%, voire 4,5% ou même 4% et avantageusement proche de 3. Une faible quantité de tantale présente le double avantage de diminuer substantiellement le coût global de l'alliage mais également de permettre un usinage facilité dudit alliage. Plus la teneur en tantale est élevée plus l'alliage est dur, c'est à dire difficile à mettre en forme.

L'alliage peut contenir d'autres éléments dans des proportions minoritaires ou sous forme d'impuretés inévitables. Il comporte en général :

- du silicium en tant que désoxydant du métal fondu lors de l'élaboration et du moulage de l'alliage, à raison de moins de 1% en poids ;
- du manganèse également désoxydant, à raison de moins de 0,5% en poids ;
- du fer, en une proportion pouvant aller jusqu'à 3% en poids sans altération des propriétés du matériau et de préférence en une proportion inférieure ou égale à 2% poids, par exemple inférieure ou égale à 1% poids ;
- la quantité cumulée des autres éléments introduits à titre d'impuretés avec les constituants essentiels de l'alliage (« impuretés inévitables ») représente avantageusement moins de 1% en poids de la composition de l'alliage.

Les alliages selon l'invention sont de préférence exempts de Ce, La, B, Y, Dy, Re et autres terres rares.

Les alliages utilisables selon l'invention, qui contiennent des éléments hautement réactifs, peuvent être mis en forme par fonderie, notamment par fusion inductive sous atmosphère au moins partiellement inerte et coulée en moule de sable.

La coulée peut éventuellement être suivie d'un traitement thermique à une température pouvant aller au-delà de la température de fibrage.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un article par fonderie à partir des alliages décrits précédemment comme objet de l'invention.

Le procédé peut comprendre au moins une étape de refroidissement, après la coulée et/ou après ou au courant d'un traitement thermique, par exemple par refroidissement à l'air, notamment avec un retour à la température ambiante.

Les alliages objets de l'invention peuvent être utilisés pour fabriquer toutes sortes de pièces sollicitées mécaniquement à haute température et/ou amenées à travailler en milieu oxydant ou corrosif. L'invention a encore pour objets de tels articles fabriqués à partir d'un alliage selon l'invention, notamment par fonderie.

5 Parmi de telles applications on peut citer notamment la fabrication d'articles utilisables pour l'élaboration ou la transformation à chaud du verre, par exemple des assiettes de fibrage pour la fabrication de laine minérale.

Ainsi l'invention a-t-elle également pour objet un procédé de fabrication de laine de minérale par centrifugation interne, dans lequel on déverse un débit de
10 matière minérale en fusion dans une assiette de fibrage dont la bande périphérique est percée d'une multitude d'orifices par lesquels s'échappent des filaments de matière minérale fondue qui sont ensuite étirés en laine sous l'action d'un gaz, la température de la matière minérale dans l'assiette étant d'au moins 1200°C et l'assiette de fibrage étant constituée d'un alliage tel que défini ci-dessus.
15

Les alliages selon l'invention permettent donc de fibrer du verre ou une composition minérale fondue similaire ayant une température de liquidus T_{liq} de l'ordre de 1130°C ou plus, par exemple de 1130 à 1200 °C, notamment 1170°C ou plus.

20 En général, le fibrage de ces compositions minérales fondues peut être effectué dans une plage de températures (pour la composition fondue parvenant dans l'assiette) comprise entre T_{liq} et $T_{log2,5}$ où $T_{log2,5}$ est la température à laquelle la composition fondue présente une viscosité de $10^{2,5}$ poise (dPa.s), typiquement de l'ordre de 1200°C ou plus, par exemple de 1240 à 1250°C ou plus.

25 Parmi ces compositions de matière minérale, on peut préférer des compositions renfermant une quantité de fer significative, qui sont moins corrosives vis-à-vis du métal constitutif des organes de fibrage.

Ainsi, le procédé selon l'invention utilise avantageusement une composition de matière minérale oxydante notamment vis-à-vis du chrome, capable de réparer
30 ou reconstituer la couche protectrice d'oxyde Cr_2O_3 qui s'établit en surface. A cet égard, on peut préférer des compositions renfermant du fer essentiellement sous forme ferrique (oxyde Fe_2O_3), notamment avec un rapport molaire des degrés

d'oxydation II et III, exprimé par le rapport $\frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ de l'ordre de 0,1 à 0,3, notamment 0,15 à 0,20.

Avantageusement, la composition de matière minérale renferme une teneur en fer élevée permettant une cinétique rapide de reconstitution de l'oxyde de chrome avec un taux d'oxyde de fer (taux dit « fer total », correspondant à la teneur totale en fer exprimée conventionnellement sous forme de Fe_2O_3 équivalent) d'au moins 3%, de préférence d'au moins 4%, notamment de l'ordre de 4 à 12%, en particulier d'au moins 5%. Dans la plage de redox ci-dessus, cela correspond à une teneur en fer ferrique Fe_2O_3 seul d'au moins 2,7%, de préférence au moins 3,6%

De telles compositions sont connues notamment de WO-99/56525 et comprennent avantageusement les constituants suivants :

	SiO_2	38-52%, de préférence 40-48%
	Al_2O_3	17-23%
15	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	56-75%, de préférence 62-72%
	RO ($\text{CaO} + \text{MgO}$)	9-26%, de préférence 12-25%
	MgO	4-20%, de préférence 7-16%
	MgO/CaO	$\geq 0,8$, de préférence $\geq 1,0$ ou $\geq 1,15$
	R_2O ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)	$\geq 2\%$
20	P_2O_5	0-5%
	Fer total (Fe_2O_3)	$\geq 1,7\%$, de préférence $\geq 2\%$
	B_2O_3	0-5%
	MnO	0-4%
	TiO_2	0-3%

25 D'autres compositions connues de WO-00/17117 se révèlent particulièrement appropriées pour le procédé selon l'invention.

Elles sont caractérisées par les pourcentages pondéraux suivants :

	SiO_2	39-55%,	de préférence	40-52%
	Al_2O_3	16-27%,	—	16-25%
30	CaO	3-35%,	—	10-25%
	MgO	0-15%,	—	0-10%

	Na ₂ O	0-15%,	--	6-12%
	K ₂ O	0-15%,	--	3-12%
	R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O)	10-17%,	--	12-17%
	P ₂ O ₅	0-3%,	--	0-2%
5	Fer total (Fe ₂ O ₃)	0-15%,	--	4-12%
	B ₂ O ₃	0-8%,	--	0-4%
	TiO ₂	0-3%,		

MgO étant compris entre 0 et 5%, notamment entre 0 et 2% lorsque R₂O ≤ 13,0%.

10 Selon un mode de réalisation, les compositions possèdent des taux d'oxyde de fer compris entre 5 et 12%, notamment entre 5 et 8%, ce qui peut permettre d'obtenir une tenue au feu des matelas de laines minérales.

Bien que l'invention ait été décrite principalement dans ce cadre de la fabrication de laine minérale, elle peut être appliquée à l'industrie verrière en général pour réaliser des éléments ou accessoires de four, de filière, ou de feeder
15 notamment pour la production de fils de verre textile, de verre d'emballage.

En dehors de l'industrie verrière, l'invention peut s'appliquer à la fabrication d'articles très divers, lorsque ceux-ci doivent présenter une résistance mécanique élevée en milieu oxydant et/ou corrosif, en particulier à haute température.

De manière générale, ces alliages peuvent servir à réaliser tout type de
20 pièces fixes ou mobiles en alliage réfractaire servant au fonctionnement ou à l'exploitation d'un four de traitement thermique à haute température (au-delà de 1200°C), d'un échangeur de chaleur ou d'un réacteur de l'industrie chimique. Il peut ainsi s'agir par exemple de pales de ventilateur chaud, de support de cuisson, de matériel d'enfournement... Ils peuvent aussi servir à réaliser tout type
25 de résistance chauffante destinée à fonctionner en atmosphère chaude oxydante, et à réaliser des éléments de turbine, entrant dans des moteurs de véhicule terrestre, maritime ou aérien ou dans toute autre application ne visant pas des véhicules, par exemple des centrales de production d'énergie.

L'invention a ainsi pour objet l'utilisation en atmosphère oxydante à une
30 température d'au moins 1200°C d'un article constitué d'un alliage tel que défini précédemment.

Les exemples qui suivent, nullement restrictifs des compositions selon l'invention ou des conditions de la mise en œuvre des assiettes de fibrage selon l'invention, illustrent les avantages de la présente invention.

5 EXEMPLE 1

Par la technique de fusion inductive sous atmosphère inerte (notamment argon) on prépare une charge fondue de la composition suivante que l'on met ensuite en forme par simple coulée en moule de sable :

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

somme autres impuretés < 1%,
le reste étant constitué par du cobalt.

20 La coulée est suivie par un traitement thermique comportant une phase de mise en solution pendant 2 heures à 1200°C et une phase de précipitation des carbures secondaires pendant 10 heures à 1000°C, chacun de ces paliers finissant par un refroidissement à l'air jusqu'à la température ambiante.

De cette manière, une assiette de fibrage de 400 mm de diamètre de forme
25 classique a été fabriquée.

EXEMPLE 2 :

30 Selon un procédé de fabrication identique à l'exemple 1, on prépare une deuxième assiette de fibrage de 400 mm de diamètre et présentant les mêmes caractéristiques, à partir d'une charge fondue de la composition suivante :

	Cr	28,84%
	Ni	0,78%
	C	0,41%
	Ta	2,95%
5	Ti	1,21%
	Fe	0,66%
	Mn	< 0,5%
	Si	< 0,3%
	Zr	< 0,1%
10	somme autres impuretés	< 1%,
	le reste étant constitué par du cobalt.	

EXEMPLE 3 (comparatif) :

15 Selon les mêmes conditions que pour les exemples 1 à 2 qui précèdent, on prépare à titre de comparaison deux assiettes de diamètres 400 mm identiques aux précédentes par leurs caractéristiques de forme mais obtenues à partir de la composition d'alliage selon l'exemple 6 de WO 2005/052208 :

	Cr	28,3%
	Ni	8,7%
20	C	0,4%
	Ta	3,0%
	Ti	1,5%
	Fe	<2%
	Mn	< 0,5%
25	Si	< 0,3%
	Zr	< 0,1%
	somme autres impuretés	< 1%,
	le reste étant constitué par du cobalt.	

30 La capacité des assiettes ainsi formées a été évaluée dans l'application de fibrage de laine de verre. Plus précisément les assiettes ont été placées sur une

ligne industrielle de fibrage d'un verre basaltique de composition :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fer total (Fe ₂ O ₃)	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Divers
45,7	19	7,7	12,6	0,3	8	5,1	1

Il s'agit d'un verre relativement oxydant par rapport à un verre classique en raison
5 de sa teneur élevée en fer et d'un redox de 0,15. Sa température de liquidus est de 1140°C.

Les assiettes sont utilisées avec deux tirées différentes de 10 et 12,5 tonnes par jour jusqu'à ce que leur arrêt soit décidé suite à la ruine de l'assiette, déclarée par une détérioration visible ou par une qualité de fibre produite devenue
10 insuffisamment bonne.

Mises à part les variations de tirée, les conditions de fibrage sont restées identiques d'une assiette à l'autre : la température de la composition minérale arrivant dans l'assiette est de l'ordre de 1200 à 1240°C. La température du métal suivant le profil de l'assiette est comprise entre 1160 et 1210°C.

15 Les résultats des durées de vie des assiettes, en fonction de leurs conditions d'utilisation, sont reportées dans le tableau 1. Dans ce tableau, dans un souci de clarté et pour faciliter une comparaison immédiate, les valeurs des durées de vie obtenues pour les assiettes selon l'invention (exemples 1 et 2) ont été mises en correspondance avec les valeurs obtenues pour les assiettes de
20 référence (exemple 3), pour des conditions de la tirée identiques.

Tirée de verre Assiette utilisée	10 T/j	12,5 T/j
	282 heures	-
Assiette exemple 1	-	200 heures
Assiette exemple 2	229 heures	151 heures
Assiettes exemple 3 (comparatif)		

Tableau 1

On voit dans le tableau 1 que les assiettes selon la présente invention présentent toujours, pour des conditions d'utilisation comparables, les durées de vie les plus longues.

On mesure ensuite selon les techniques conventionnelles d'analyse thermique différentielle (ATD) la température de solidus de l'alliage constitutif des assiettes, après leur utilisation dans le procédé de fibrage précédent.

Par le terme « température de solidus », on entend au sens de la présente description, la température de fusion des alliages à l'équilibre. En raison d'une méthode d'analyse différente, il faut noter que les valeurs obtenues des températures de solidus reportées dans le tableau 2 diffèrent un peu des valeurs précédemment obtenues dans WO 2005/052208. Cependant, les écarts relatifs de température de fusion entre les alliages selon l'invention et l'alliage de référence restent identiques, quelque soit la méthode utilisée.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2 :

Tirée de verre Assiette utilisée	10 T/j	12,5 T/j
	1345°C	-
Alliage assiette exemple 1	-	1348°C
Alliage assiette exemple 2	1334°C	1339°C
Alliage assiette exemple 3 (comparatif)		

Tableau 2

5

On voit que la température de solidus des alliages selon l'invention est supérieure d'environ 10°C aux alliages de l'art antérieur dans tous les cas, ce qui traduit une plus grande réfractairité. Du fait de la relative proximité entre la température de fonctionnement de l'assiette dans le procédé de fibrage et la température de fusion de l'alliage constitutif de l'assiette, une telle amélioration est extrêmement significative et pourrait justifier à elle seule les propriétés supérieures de résistance mécanique à haute température, telles qu'observées sur les présents alliages.

10

Les propriétés de résistance mécanique à haute température des alliages de l'exemple 1 selon l'invention et de l'exemple 3 selon l'art antérieur ont été évaluées dans des essais de tenue au fluage en flexion trois points à 1250°C sous une charge de 31 MPa pendant une durée de 200 heures. Les essais ont porté pour chaque alliage sur une série d'éprouvettes parallélépipédiques de 30 mm de large et de 3 mm d'épaisseur, la charge étant exercée au milieu d'un entraxe de 37 mm. Les résultats sont reportés dans le tableau 3. Dans le tableau 3 est reportée la pente des courbes de fluage trois points obtenues pour chaque

15

20

alliage, ladite pente illustrant la vitesse de déformation (en $\mu\text{m.h}^{-1}$) de l'éprouvette par fluage.

Le tableau 3 résume l'ensemble des résultats obtenus, en donnant pour chaque alliage la moyenne des vitesses de fluage, ainsi que les valeurs
5 maximales et minimales observées sur toute la série d'éprouvettes.

Vitesse de fluage en flexion trois points ($\mu\text{m.h}^{-1}$)	Valeur moyenne	Valeur minimale	Valeur maximale
Alliage exemple 1 (selon l'invention)	4,1	2,8	5,7
Alliage exemple 3 (comparatif)	17,7	3,5	30,8

Tableau 3

Par la comparaison des données reportées dans le tableau 3, on observe,
10 pour l'alliage selon l'invention, une résistance au fluage sous contrainte à haute température sensiblement améliorée. Combinée à l'augmentation de la température de solidus des alliages selon l'invention, cette amélioration de la résistance au fluage conduit à l'augmentation de la durée de vie d'une assiette fabriquée à partir d'un alliage selon l'invention lorsque celle-ci est mise en œuvre
15 sur une ligne industrielle de fibrage d'un verre basaltique, tel que reporté précédemment.

REVENDICATIONS

1. Alliage, caractérisé en ce qu'il contient les éléments suivants, (les proportions étant indiquées en pourcentage pondéral de l'alliage) :

5	Cr	23 à 34%
	Ti	0,2 à 5 %
	Ta	0,5 à 7 %
	C	0,2 à 1,2 %
	Ni	moins de 5%
10	Fe	moins de 3%
	Si	moins de 1%
	Mn	moins de 0,5%

le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables.

2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend moins
15 de 4% poids de Ni, de préférence moins de 3% poids de Ni et de manière très préférée moins de 2% poids de Ni.

3. Alliage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 0,2% et préférentiellement au moins 0,6% en poids de carbone.

4. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce
20 qu'il comprend les métaux Ti et Ta, dans un rapport molaire au carbone (Ti+Ta)/C de l'ordre de 0,9 à 2, en particulier de 0,9 à 1,5.

5. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend 0,5 à 4 % en poids de titane, de préférence de l'ordre de 0,6 à 3% en poids de titane.

25 6. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en tantale est de l'ordre de 1 à 7%, en particulier de l'ordre de 2 à 6%.

7. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en chrome est de l'ordre de 26 à 32%, en particulier de l'ordre de 27 à 30%.

30 8. Article pour la fabrication de laine minérale réalisé en un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, notamment par fonderie.

9. Assiette de fibrage pour la fabrication de laine minérale réalisé en un

alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, notamment par fonderie.

10. Procédé de fabrication de laine minérale par centrifugation interne, dans lequel on déverse un débit de matière minérale en fusion dans une assiette de fibrage selon la revendication 9 dont la bande périphérique est percée d'une
5 multitude d'orifices par lesquels s'échappent des filaments de matière minérale fondue qui sont ensuite étirés en laine sous l'action d'un gaz, la température de la matière minérale dans l'assiette étant d'au moins 1200°C.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la matière minérale fondue a une température de liquidus de l'ordre de 1130°C ou plus,
10 notamment 1170°C ou plus.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

26

International application No
PCT/FR2008/052140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22C19/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/052208 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; SAINT GOBAIN SEVA [FR]; BERNARD JEAN-LUC [FR] 9 June 2005 (2005-06-09) cited in the application the whole document	1-11
A	JP 2002 256363 A (KAWASAKI STEEL CO) 11 September 2002 (2002-09-11) the whole document	1-11
A	US 4 820 324 A (GAUL DAVID J [US] ET AL) 11 April 1989 (1989-04-11) the whole document	1-11
A	19000101, 1 January 1900 (1900-01-01), XP009106171 the whole document	1-11
	—/—	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 avril 2009

Date of mailing of the international search report

24/04/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

von Zitzewitz, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/052140

(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	19000101, 1 January 1900 (1900-01-01), XP009106271 the whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2008/052140

Patent document cited in search report.		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005052208	A	09-06-2005	AU 2004293617 A1 BR PI0416866 A CA 2547035 A1 CN 1906321 A EP 1689904 A1 FR 2862662 A1 JP 2007516356 T KR 20060108688 A UA 81859 C2 US 2007107811 A1	09-06-2005 27-02-2007 09-06-2005 31-01-2007 16-08-2006 27-05-2005 21-06-2007 18-10-2006 11-02-2008 17-05-2007
JP 2002256363	A	11-09-2002	JP 4032654 B2	16-01-2008
US 4820324	A	11-04-1989	AU 597218 B2 AU 1546288 A CA 1335760 C CN 88102822 A EP 0317579 A1 IN 169492 A1 JP 1503244 T JP 2853765 B2 MX 164687 B NZ 224588 A PH 24372 A PL 272135 A1 WO 8809393 A1	24-05-1990 21-12-1988 06-06-1995 07-12-1988 31-05-1989 26-10-1991 02-11-1989 03-02-1999 14-09-1992 21-12-1989 13-06-1990 06-02-1989 01-12-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/052140

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C22C19/07

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2005/052208 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; SAINT GOBAIN SEVA [FR]; BERNARD JEAN-LUC [FR] 9 juin 2005 (2005-06-09) cité dans la demande le document en entier	1-11
A	JP 2002 256363 A (KAWASAKI STEEL CO) 11 septembre 2002 (2002-09-11) le document en entier	1-11
A	US 4 820 324 A (GAUL DAVID J [US] ET AL) 11 avril 1989 (1989-04-11) le document en entier	1-11
A	19000101, 1 janvier 1900 (1900-01-01), XP009106171 le document en entier	1-11
-/-		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 avril 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/04/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

von Zitzewitz, A

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/052140

(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	19000101, 1 janvier 1900 (1900-01-01), XP009106271 le document en entier	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2008/052140

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005052208	A	09-06-2005	AU 2004293617 A1	09-06-2005
			BR PI0416866 A	27-02-2007
			CA 2547035 A1	09-06-2005
			CN 1906321 A	31-01-2007
			EP 1689904 A1	16-08-2006
			FR 2862662 A1	27-05-2005
			JP 2007516356 T	21-06-2007
			KR 20060108688 A	18-10-2006
			UA 81859 C2	11-02-2008
			US 2007107811 A1	17-05-2007
JP 2002256363	A	11-09-2002	JP 4032654 B2	16-01-2008
US 4820324	A	11-04-1989	AU 597218 B2	24-05-1990
			AU 1546288 A	21-12-1988
			CA 1335760 C	06-06-1995
			CN 88102822 A	07-12-1988
			EP 0317579 A1	31-05-1989
			IN 169492 A1	26-10-1991
			JP 1503244 T	02-11-1989
			JP 2853765 B2	03-02-1999
			MX 164687 B	14-09-1992
			NZ 224588 A	21-12-1989
			PH 24372 A	13-06-1990
			PL 272135 A1	06-02-1989
			WO 8809393 A1	01-12-1988

ALEACIÓN REFRACTARIA, PLACA FORMADORA DE FIBRAS Y MÉTODO PARA PRODUCIR LANA MINERAL

La presente invención se refiere a una aleación metálica para ser usada a
5 muy alta temperatura, especialmente una que puede ser usada en un proceso
para fabricar lana mineral fibrerizando una composición mineral fundida, o más
generalmente para la producción de herramientas dotadas con resistencia
mecánica a alta temperatura en un ambiente oxidante, tal como vidrio fundido, y
una aleación a base de cobalto que puede ser usada a alta temperatura,
10 especialmente para producir artículos para la fundición en caliente y/o conversión
de vidrio o cualquier otro material mineral, tal como componentes de máquinas
para fabricar lana mineral.

Una técnica de fibrerización, llamada proceso de centrifugación interna,
15 consiste en permitir que vidrio líquido caiga continuamente en un montaje de
partes axisimétrico que rotan con una velocidad de rotación muy alta alrededor de
su eje vertical. Una parte crucial, llamada hiladora ("spinner"), recibe el vidrio
contra una pared llamada banda ("band") que está atravesada por orificios a través
de los cuales el vidrio fluye bajo el efecto de la fuerza centrífuga, para escapar de
20 allí hacia todas partes en la forma de filamentos fundidos. Un quemador anular
localizado arriba del exterior de la hiladora, que produce una corriente
descendente de gas que envuelve la pared exterior de la banda, defleca estos
filamentos hacia abajo, amortiguándolos. Los filamentos entonces "solidifican" en
la forma de lana de vidrio.

25

La hiladora es una herramienta de fibrerizar que está altamente fatigada en
forma térmica (el calor la afecta durante los procedimientos de puesta en marcha y

- 2 -

de interrupción de operación y, durante el uso constante, se ve afectada por un gradiente de temperatura a lo largo de la pieza), en forma mecánica (fuerza centrífuga y erosión debida al flujo del vidrio) y en forma química (oxidación y corrosión por el vidrio fundido, y por la producción de gases calientes por el quemador en torno a la hiladora). Sus principales modos de deterioro son los siguientes: fluencia en caliente de las paredes verticales; aparición de fisuras horizontales o verticales; y uso abrasivo de los orificios de fibrerización, lo que requiere, pura y simplemente, el reemplazo de los componentes. Su material constitutivo debe, por lo tanto, ser resistente para un tiempo de producción lo suficientemente largo para que permanezca compatible con las restricciones técnicas y económicas del proceso. Para este propósito, se buscan materiales dotados de una cierta ductilidad, resistencia a la fluencia y resistencia a la corrosión y/u oxidación.

Varios materiales conocidos para producir estas herramientas son superaleaciones basadas en níquel o basadas en cobalto fortalecidas por medio de la precipitación de carburos. Particularmente, las aleaciones refractarias están basadas en cromo, cobalto (un elemento refractario que provee a la matriz de la aleación con resistencia mecánica intrínseca a alta temperatura mejorada) y níquel (con el objeto de estabilizar al retículo del cristal cúbico centrado en las caras de Co).

De tal manera, WO-A-99/16919 describe una aleación basada en cobalto que tiene propiedades mecánicas de alta temperatura mejoradas, que comprende los siguientes elementos (en porcentajes en peso de la aleación):

Cr: 26 a 34%

Ni: 6 a 12%

- 3 -

W: 4 a 8%

Ta: 2 a 4%

C: 0,2 a 0,5%

Fe: menos de 3%

5 Si: menos de 1%

Mn: menos de 0,5%

Zr: menos de 0,1%,

siendo el balance consistente en cobalto e impurezas inevitables,
siendo la relación molar tantalio/carbono de alrededor de 0,4 a 1.

10

La selección de los contenidos de carbono y tantalio es con la intención de formar, en la aleación, una densa pero discontinua red de carburos intergranulares consistente esencialmente en carburos de cromo, en la forma de Cr_7C_3 y $(\text{Cr},\text{W})_{23}\text{C}_6$, y carburos de tantalio TaC . Esta selección provee a la aleación
15 propiedades de resistencia a la oxidación y propiedades de alta temperatura mejoradas, permitiendo al vidrio fundido cuya temperatura es 1.080°C ser fibrerizado.

A partir de WO 01/90429, son conocidas también aleaciones a base de
20 cobalto que pueden ser empleadas aún a altas temperaturas, estas aleaciones presentan una buena transacción entre resistencia mecánica y resistencia a la oxidación por encima de 1.100°C , gracias a una microestructura cuyas zonas intergranulares son ricas en precipitados de carburo de tantalio. Por un lado, estos carburos actúan como un refuerzo mecánico, oponiéndose a una fluencia
25 intergranular a temperatura muy alta, y, por otra parte, tienen un efecto en el comportamiento de oxidación debido a su oxidación a Ta_2O_5 , que forma óxidos llenando completamente el volumen previo de los carburos TaC , previniendo la

penetración del medio agresivo (vidrio líquido, gas caliente) dentro de los espacios intergranulares.

Más recientemente, la solicitud WO 2005/052208 ha revelado una aleación
5 que tiene alta resistencia mecánica a alta temperatura en un medio oxidante, basada en una matriz de cobalto estabilizada por níquel y conteniendo cromo, reforzada por la precipitación de carburos, especialmente titanio y carburos de tantalio.

10 Las aleaciones descritas en las solicitudes de patente antes mencionadas pueden ser usadas en particular bajo condiciones industriales para fibrerizar composiciones de vidrio novedosas, particularmente composiciones basálticas, el punto de fusión de las cuales está por encima de aquél de las composiciones convencionalmente usadas en procesos de producción de lana de vidrio. Tales
15 composiciones están descritas en el resto de la presente exposición.

Por ejemplo, una hiladora para fibrerización hecha a partir de la aleación descrita en el Ejemplo 6 de WO 2005/052208 puede soportar períodos relativamente largos a temperaturas de vidrio fundido de alrededor de 1.200 a
20 1.240°C, correspondiendo a una temperatura de metal de entre 1.160 y 1.210°C, dependiendo del perfil de la hiladora.

Sin embargo, la producción industrial de fibras de vidrio basáltico es económicamente beneficiosa solamente si la resistencia mecánica de la hiladora,
25 y por lo tanto de la aleación constitutiva, es suficiente a las temperaturas de fibrerización antes mencionadas. En particular, el tiempo de vida de la hiladora dentro de la instalación de fibrerizar, que es uno de los más importantes factores

de costo en el proceso de fibrerización global, será más largo cuanto mayor sea la resistencia mecánica de la aleación, combinado con su resistencia a la corrosión.

El objeto de la presente invención es el de proveer aleaciones mejoradas
5 adicionales, cuya resistencia mecánica a alta temperatura está incrementada, posibilitando al metal trabajar posiblemente a una temperatura de 1.200°C, o aún a temperaturas mayores, teniendo dichas aleaciones un tiempo de vida mejorado bajo tales condiciones de fibrerización.

10 En particular, un objeto de la presente invención es una aleación basada en cobalto comprendiendo también cromo y carbono, que contiene los siguientes elementos (las proporciones se indican en porcentajes en peso de la aleación):

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

siendo el balance consistente en cobalto e impurezas inevitables.

15 La aleación de acuerdo con la presente invención difiere de las aleaciones que incorporan carburos de Ti y Ta descritas en la solicitud WO 2005/052208 (ver en particular los Ejemplos 6 y 7) en que el contenido de níquel es substancialmente inferior que aquéllos descritos en aquella publicación (8,7% en peso en el caso de las aleaciones de los Ejemplos 6 y 7). Hasta ahora, se creía

que la presencia de tal cantidad de níquel era necesaria con el objeto de extender el ámbito de estabilidad térmica de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras de la matriz de cobalto (ver por ejemplo página 7, líneas 18-21, de WO 2005/052208 o página 8, líneas 29-32, y página 17, líneas 25-30, de
5 WO 2001/90429. Además, pruebas llevadas a cabo en las aleaciones de la solicitud WO 99/16919 han demostrado que la presencia de una cantidad sustancial de níquel se revela como preferible con el objeto de limitar la oxidación de tales aleaciones durante su uso en un proceso de fibrerización a alta temperatura.

10

Inesperadamente, y aún contrariamente a lo que podría haber sido esperado, las propiedades de las composiciones de la aleación de acuerdo con la presente invención, es decir aquéllas que tienen un contenido de níquel mucho menor que lo descrito previamente, se revelan como superiores a aquéllas de las
15 aleaciones descritas anteriormente. En particular, los tiempos de vida de la hiladora obtenida a partir de las aleaciones de acuerdo con la invención durante un proceso de fibrerización a alta temperatura se revelan como siendo substancialmente muy mejorados.

20

El lector puede referirse a la solicitud WO 2005/052208 para una descripción completa de las ventajas y la microestructura presente en las aleaciones de acuerdo con la presente invención. Esto es porque las microestructuras de las nuevas aleaciones, observadas por microscopía electrónica, son esencialmente casi idénticas a aquéllas ya descritas en la solicitud
25 WO 2005/052208. En particular, carburos mixtos de tantalio y titanio (Ta,Ti)C son observados en los límites de los granos de las aleaciones, que tienen una microestructura de alta temperatura mejorada –menos fragmentación y menos

rarefacción de los carburos de (Ta,Ti)C. Mejor aún, la adición de Ti a los carburos TaC estabiliza a estos últimos a alta temperatura a tal punto que carburos (Ta,Ti)C secundarios adecuados, muy útiles para la resistencia a la fluencia intragranular, precipitan espontáneamente en la matriz (mientras que, en general, precipitados secundarios obtenidos por tratamiento térmico especial tienen más de una
5 tendencia a desaparecer bajo las mismas condiciones). Esta estabilidad a alta temperatura hace a estos carburos (Ta,Ti)C particularmente ventajosos.

Es ventajoso para favorecer a los carburos (Ta,Ti)C como fase de
10 endurecimiento única, mantener una razón del contenido atómico de la suma de los metales (Ta+Ti) al contenido atómico de carbono cercana a 1, pero que puede ser mayor, especialmente alrededor de 0,9 a 2. En particular, una leve diferencia, por debajo de la unidad, continúa permisible en el sentido de que los pocos carburos adicionales que puedan ser generados (carburos de cromo) no imparten
15 el conjunto de propiedades a todas las temperaturas. Un ámbito de razones ventajosas es generalmente de 0,9 a 1,5.

El carbono es un constituyente esencial de la aleación, necesario para formar precipitados de carburos metálicos. En particular, el contenido de carbono
20 determina directamente la cantidad de carburos presentes en la aleación. Éste es de al menos 0,2% en peso con el objeto de obtener el refuerzo mínimo deseado, preferentemente al menos 0,6% en peso, pero preferentemente limitado a lo sumo a 1,2% en peso con el propósito de prevenir que la aleación se convierta en dura y difícil de maquinar debido a una densidad de refuerzos muy elevada. La carencia
25 de ductilidad de la aleación a tales contenidos previene una deformación impuesta (por ejemplo de origen térmico) de ser acomodada sin fracturar y la previene de ser lo suficientemente resistente a la propagación de grietas.

Como se describió antes, el cromo contribuye a la resistencia mecánica intrínseca de la matriz en la cual está parcialmente presente en solución sólida y, en ciertos casos, también en la forma de carburos esencialmente del tipo Cr_{23}C_6 con una dispersión fina dentro de los granos, donde ellos proveen resistencia a la fluencia intragranular, o en la forma de carburos del tipo Cr_7C_3 o Cr_{23}C_6 presentes en los límites de los granos, dichos carburos evitan que los granos se deslicen uno por encima del otro, y de tal manera también contribuir al fortalecimiento intergranular de la aleación. El cromo contribuye a la resistencia a la corrosión, como precursor de óxido de cromo que forma una capa protectora en la superficie expuesta al medio oxidante. Una cantidad mínima de cromo es necesaria para formar y mantener esta capa protectora. Sin embargo, un contenido de cromo muy elevado es perjudicial a ambos resistencia mecánica y dureza a altas temperaturas, ya que resulta en una rigidez muy alta y una muy baja capacidad de elongación bajo estrés que son incompatibles con las restricciones de altas temperaturas.

En general, el contenido de cromo de una aleación de acuerdo con la invención que puede ser usada será de 23 a 34% en peso, preferentemente alrededor de 26 a 32% en peso, y ventajosamente alrededor de 27 a 30% en peso.

El níquel, presente en la aleación en la forma de una solución sólida con cobalto, está presente en una cantidad de menos de 5% en peso de la aleación. Preferentemente, la cantidad de níquel presente en la aleación es de menos de 4%, o aún de menos de 3%, o aún de menos de 2% en peso de la aleación. Por debajo de 1% en peso de la aleación, inferior a tal umbral el Ni está presente solamente en la forma de impurezas inevitables, han sido también obtenidos

tiempos de vida de hiladora excelentes, nunca observados hasta ahora. El término "impurezas inevitables" se entiende dentro del contexto de la presente invención como significando que el níquel no está presente intencionalmente en la composición de la aleación pero es introducido en la forma de impurezas
5 contenidas en al menos uno de los elementos principales de la aleación (o en al menos uno de los precursores para dichos elementos principales).

En forma más general, las pruebas llevadas a cabo por el solicitante han mostrado que el níquel está prácticamente siempre presente en la forma de
10 impurezas inevitables en una cantidad de al menos 0,3% en peso y usualmente de al menos 0,5% en peso, o aún de al menos 0,7% en peso. Un contenido de níquel en la aleación de menos de 0,3% en peso debe sin embargo ser considerado también como incluido dentro del alcance de la invención, pero el costo resultante de tal pureza haría entonces el costo de la aleación muy alto para hacer al
15 proceso de fibrerización comercialmente viable.

Desde que el titanio es un elemento más estándar, y menos costoso, que tantalio, tiene por lo tanto un menor efecto adverso en el costo final de la aleación. El hecho que este elemento es liviano puede también ser una ventaja.

20

Una cantidad mínima de titanio de 0,2 a 5% en peso de la aleación parece preferible para producir carburos TiC, ciertamente por la solubilidad del titanio en la matriz cúbica de caras centradas (fcc, del inglés face-centered cubic) de cobalto. Un contenido de titanio de alrededor de 0,5 a 4%, especialmente de 0,6 a
25 3%, parece ventajoso. Excelentes resultados han sido obtenidos para aleaciones que tienen contenidos de Ti de entre 0,8 y 2%.

Comparadas con las aleaciones descritas en la solicitud WO 2005/052208, las aleaciones de acuerdo con la invención que contienen mezclados carburos de tantalio y titanio demuestran una estabilidad a alta temperatura aún mejor, como se describe más abajo.

5

El tantalio presente en la aleación está parcialmente en solución sólida en la matriz de cobalto, en la cual este átomo pesado distorsiona localmente el retículo del cristal e impide, o aún previene, el movimiento de dislocaciones cuando el material está bajo una carga mecánica, de tal manera contribuyendo a la resistencia intrínseca de la matriz. El contenido mínimo de tantalio que permite la formación de carburos mezclados con el Ti de acuerdo con la invención es de alrededor de 0,5%, preferentemente de alrededor de 1% y muy preferentemente de alrededor de 1,5%, o aún de 2%. El límite superior del contenido de tantalio puede ser elegido para que sea aproximadamente 7%. El contenido de tantalio es de preferentemente alrededor de 2 a 6%, en particular de 1,5 a 5%. El contenido de tantalio es muy preferentemente de menos de 5%, o de 4,5% o aún de 4% y ventajosamente cercano a 3%. Una cantidad pequeña de tantalio tiene dos ventajas, la misma reduce substancialmente el costo global de la aleación y también hace que el maquinado de dicha aleación sea más fácil. Cuanto más alto es el contenido de tantalio, más dura es la aleación, lo que significa que es más difícil conformarla.

La aleación puede contener otros elementos presentes en menores cantidades o en la forma de impurezas inevitables. En general, comprende:

25 - silicio, como agente desoxidante para el metal fundido durante la fundición y colada de la aleación, en una cantidad de menos de 1% en peso;

- manganeso, también un agente desoxidante, en una cantidad de menos de 0,5% en peso; e

- hierro, en un contenido de posiblemente hasta un 3% en peso sin perjudicar las propiedades del material y preferentemente en un contenido igual a
5 o menor de 2% en peso, por ejemplo igual a o menor de 1% en peso,

- la cantidad acumulativa de los otros elementos introducidos como impurezas con los constituyentes esenciales de la aleación ("impurezas inevitables") ventajosamente representando menos de 1% en peso de la composición de la aleación.

10

Las aleaciones de acuerdo con la invención están preferentemente libres de Ce, La, B, Y, Dy, Re y otras tierras raras.

Las aleaciones que pueden ser usadas de acuerdo con la invención, que
15 contienen elementos altamente reactivos, pueden ser formados por colada, especialmente por fundición inductiva en al menos atmósfera parcialmente inerte, y por colada en molde de arena.

La colada puede ser opcionalmente seguida por un tratamiento térmico a
20 una temperatura que puede estar por encima de la temperatura de fibrerización.

El objeto de la invención es también un proceso para fabricar un artículo por colada usando las aleaciones descritas anteriormente como materia de la invención.

25

El proceso puede incluir al menos un paso de enfriamiento, luego de la colada y/o luego o durante un tratamiento térmico, por ejemplo enfriando con aire, especialmente con un retorno a temperatura ambiente.

5 Las aleaciones de acuerdo con la invención pueden ser usadas para fabricar toda clase de partes que están mecánicamente sujetas a estrés por alta temperatura y/o requieren operar en un entorno oxidante o corrosivo. El objeto de la invención es también tales artículos fabricados de una aleación de acuerdo con la invención, especialmente por colada.

10

Entre tales aplicaciones, se puede hacer mención en particular a la fabricación de artículos que pueden ser usados para la fundición en caliente o conversión de vidrio, por ejemplo hiladoras para fibrerización para la fabricación de lana mineral.

15

Otro objeto de la invención es, por lo tanto, un proceso para fabricar lana mineral por centrifugación interna, en el cual un flujo de material mineral fundido es vertido dentro de una hiladora para fibrerización, la banda periférica de la cual está perforada por una multitud de orificios a través de los cuales escapan
20 filamentos de material mineral fundido, siendo entonces dichos filamentos adelgazados en material de lana a través de la acción de un gas, siendo la temperatura del material mineral en la hiladora de al menos 1.200°C y estando hecha la hiladora para fibrerización de una aleación como se definió antes.

25

Las aleaciones de acuerdo con la invención, por lo tanto, hacen posible un vidrio fibrerizado, o una composición mineral fundida similar, que tiene una

temperatura de líquido T_{liq} de alrededor de 1.130°C o superior, por ejemplo 1.130 a 1.200°C, especialmente 1.170°C o superior.

En general, estas composiciones minerales fundidas pueden ser
5 fibrerizadas dentro de un ámbito de temperatura (para la composición fundida alcanzando la hiladora) de entre T_{liq} y $T_{log2.5}$, donde $T_{log2.5}$ es la temperatura a la cual la composición fundida tiene una viscosidad de $10^{2.5}$ dPa.s (poise), típicamente de alrededor de 1.200°C o superior, por ejemplo 1.240 a 1.250°C o superior.

10

Dentro de estas composiciones minerales, puede ser preferible tener composiciones que contienen una cantidad significativa de hierro, composiciones que son menos corrosivas con respecto al constituyente metálico de los miembros fibrerizantes.

15

De tal manera, el proceso de acuerdo con la invención ventajosamente usa una composición de material mineral que es oxidante en particular con respecto al cromo, capaz de reparar o reconstituir la capa de óxido protectora Cr_2O_3 establecida sobre la superficie. A este respecto, puede ser preferible usar
20 composiciones conteniendo hierro esencialmente en forma férrica (el óxido Fe_2O_3), especialmente con una razón molar de los estados de oxidación II y III, expresada por la razón $\frac{FeO}{FeO + Fe_2O_3}$ de alrededor de 0,1 a 0,3, especialmente 0,15 a 0,20.

Ventajosamente, la composición mineral tiene un contenido de hierro alto
25 permitiendo una velocidad rápida de reconstitución de óxido de cromo con una cantidad de óxido de hierro (una cantidad llamada "hierro total", correspondiente al contenido de hierro total convencionalmente expresado en forma de Fe_2O_3

equivalente) de al menos 3%, preferentemente de al menos 4%, especialmente de alrededor de 4 a 12%, en particular de al menos 5%. Dentro del ámbito redox anterior, esto corresponde a un contenido de hierro férrico Fe₂O₃ de sólo al menos 2,7%, preferentemente de al menos 3,6%.

5

Tales composiciones son conocidas, en particular a partir de WO-99/56525, y ventajosamente comprenden los siguientes constituyentes:

	SiO ₂	38-52%, preferentemente 40-48%
	Al ₂ O ₃	17-23%
10	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	56-75%, preferentemente 62-72%
	RO (CaO+MgO)	9-26%, preferentemente 12-25%
	MgO	4-20%, preferentemente 7-16%
	MgO/CaO	≥ 0,8, preferentemente ≥ 1,0 o ≥ 1,15
	R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O)	≥ 2%
15	P ₂ O ₅	0-5%
	Hierro total (Fe ₂ O ₃)	≥ 1,7%, preferentemente ≥ 2%
	B ₂ O ₃	0-5%
	MnO	0-4%
	TiO ₂	0-3%.

20

Otras composiciones conocidas a partir de WO-00/17117 resultan ser particularmente apropiadas para el proceso de acuerdo con la invención.

Elas están caracterizadas por los siguientes contenidos porcentuales en peso:

25

SiO ₂	39-55%, preferentemente 40-52%
Al ₂ O ₃	16-27%, preferentem nte 16-25%

	CaO	3-35%, preferentemente 10-25%
	MgO	0-15%, preferentemente 0-10%
	Na ₂ O	0-15%, preferentemente 6-12%
	K ₂ O	0-15%, preferentemente 3-12%
5	R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O)	10-17%, preferentemente 12-17%
	P ₂ O ₅	0-3%, preferentemente 0-2%
	Hierro total (Fe ₂ O ₃)	0-15%, preferentemente 4-12%
	B ₂ O ₃	0-8%, preferentemente 0-4%
	TiO ₂	0-3%,
10	estando el MgO entre 0 y 5%, especialmente entre 0 y 2% cuando R ₂ O ≤ 13,0%.	

De acuerdo con una forma preferida de realización, las composiciones poseen contenidos de óxido de hierro de entre 5 y 12%, especialmente de entre 5
15 y 8%. Esto hace posible lograr una resistencia al fuego de los cobertores de lana mineral.

Aunque la invención ha sido principalmente descrita dentro del contexto de la fabricación de lana mineral, la misma puede ser aplicada a la industria del vidrio
20 en general para producir componentes o accesorios para hornos, aisladores de entrada, o alimentadores, especialmente para la producción de vidrio textil (hilo o hebra) y vidrio de embalaje.

Fuera de la industria del vidrio, la invención puede aplicarse a la fabricación
25 de una muy amplia variedad de artículos cuando éstos tienen que tener alta resistencia mecánica en un entorno oxidante y/o corrosivo, en particular a alta temperatura.

En general, estas aleaciones pueden ser usadas para producir cualquier tipo de parte fija o móvil hecha de aleación refractaria para la operación o funcionamiento de un horno para el tratamiento térmico a alta temperatura (encima de 1.200°C), un intercambiador de calor o un reactor en la industria química. De tal manera, pueden ser usadas por ejemplo para paletas de ventiladores de alta temperatura, soportes para encendido de fuego, equipamiento para cargar hornos, etc. Las mismas pueden también ser usadas para producir cualquier tipo de elemento resistente al calentamiento con intención de operar en una atmósfera oxidante caliente, y para producir componentes de turbinas usados en motores de vehículos de transporte terrestres, marítimos o aéreos, o en cualquier otra aplicación que no involucre vehículos, por ejemplo estaciones generadoras de poder.

De tal manera, un objeto de la invención es el uso en una atmósfera oxidante a una temperatura de al menos 1.200°C de un artículo hecho de una aleación como se definió anteriormente.

Los siguientes ejemplos no restrictivos de las composiciones de acuerdo con la invención o de las condiciones del proceso para las hiladoras para fibrerización de acuerdo con la invención ilustran las ventajas de la presente invención.

EJEMPLO 1

Al usar la técnica de fusión inductiva en una atmósfera inerte (especialmente de argón), se preparó una carga fundida de la siguiente composición y se formó entonces por colada simple en un molde de arena:

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

suma de otras impurezas < 1%

siendo el balance consistente en cobalto.

La colada fue seguida por un tratamiento térmico que comprende una fase
5 en solución por 2 horas a 1.200°C y una fase de precipitación de carburos
secundaria por 10 horas a 1.000°C, cada una de estos mantenimientos de
temperaturas concluyen en un paso de enfriamiento con aire para bajar a
temperatura ambiente.

10 De esta forma, se fabricó una hiladora para fibrerización de 400 mm de
diámetro de forma convencional.

EJEMPLO 2

Una segunda hiladora para fibrerización de 400 mm de diámetro, que tiene
15 las mismas características, se preparó usando un proceso de fabricación idéntico
al del Ejemplo 1 a partir de una carga fundida de la siguiente composición:

Cr:	28,84%
Ni:	0,78%

C:	0,41%
Ta:	2,95%
Ti:	1,21%
Fe:	0,66%
Mn:	< 0,5%
Si:	< 0,3%
Zr:	< 0,1%

suma de otras impurezas < 1%
siendo el balance consistente en cobalto.

EJEMPLO 3 (ejemplo comparativo):

5 A modo de comparación, dos hiladoras de 400 mm de diámetro idénticas en sus características de forma a las anteriores fueron producidas bajo las mismas condiciones a las de los Ejemplos 1 y 2 anteriores, pero fueron obtenidas a partir de la composición de aleación de acuerdo con el Ejemplo 6 de WO 2005/052208, a saber:

Cr:	28,3%
Ni:	8,7%
C:	0,4%
Ta:	3,0%
Ti:	1,5%
Fe:	< 2%
Mn:	< 0,5%
Si:	< 0,3%
Zr:	< 0,1%

10 suma de otras impurezas < 1%
siendo el balance consistente en cobalto.

La capacidad de la hiladoras de tal manera conformadas fue evaluada en una aplicación de fibrerización de lana de vidrio. Más precisamente, la hiladoras fueron dispuestas en una línea industrial para fibrerización de vidrio basáltico de composición:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Hierro total (Fe ₂ O ₃)	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Varios
45,7	19	7,7	12,6	0,3	8	5,1	1

5

Este es un vidrio relativamente oxidante comparado con un vidrio convencional debido a su alto contenido de hierro y un redox de 0,15. Su temperatura de líquido es 1.140°C.

10

La hiladoras se usaron con dos volúmenes de producción diferentes de 10 y 12,5 toneladas por día hasta que fueron detenidas, siendo resuelta la decisión de detención porque la hiladora estaba arruinada, como fue indicado por un deterioro visible, o porque la calidad de la fibra producida se había vuelto muy pobre.

15

Aparte de los cambios en el volumen de producción, las condiciones de fibrerización permanecieron idénticas de una hiladora a la otra: la temperatura de la composición mineral entrando a la hiladora fue de alrededor de 1.200 a 1.240°C y la temperatura del metal a lo largo del perfil de la hiladora fue de entre 1.160 y 1.210°C.

20

El tiempo de vida de las hiladoras, como una función de sus condiciones operativas, se dan en la Tabla 1. En esta Tabla, en beneficio de la claridad y para hacer una comparación inmediata más fácil, los tiempos de vida obtenidos para

las hiladoras de acuerdo con la invención (Ejemplos 1 y 2) han sido puestos en correspondencia con los tiempos de vida obtenidos para las hiladoras de referencia (Ejemplo 3) bajo condiciones de producción idénticas.

5

Tabla 1

Producción de vidrio Hiladora usada	10 t/d	12,5 t/d
Hiladora del Ejemplo 1	282 horas	-
Hiladora del Ejemplo 2	-	200 horas
Hiladoras del Ejemplo 3 (comparativo)	229 horas	151 horas

La Tabla 1 muestra que la hiladoras de acuerdo con la presente invención siempre tienen tiempos de vida más largos bajo condiciones operativas comparables.

10

La temperatura de sólido de la aleación constituyente de las hiladoras, luego de que fueran usadas en el proceso de fibrerización anterior, fue entonces medida usando técnicas convencionales de Análisis Térmico Diferencial, (DTA, acrónimo de Differential Thermal Analysis).

15

El término “temperatura de sólido” (“solidus temperature”) se entiende dentro de la presente descripción como significando el punto de fusión de las aleaciones en equilibrio. Debido a los diferentes métodos de análisis, debe notarse que los valores obtenidos para las temperaturas de sólido dadas en la Tabla 2 difieren ligeramente de los valores obtenidos previamente en WO 2005/052208. Sin embargo, las diferencias relativas en el punto de fusión entre las aleaciones de acuerdo con la invención y las aleaciones de referencia siguen siendo las mismas, independientemente del método usado.

10 Los resultados se entregan en la Tabla 2:

Tabla 2

Producción de vidrio Hiladora usada	10 t/d	12,5 t/d
Aleación de la hiladora del Ejemplo 1	1.345°C	-
Aleación de la hiladora del Ejemplo 2	-	1.348°C
Aleación de la hiladora del Ejemplo 3 (comparativo)	1.334°C	1.339°C

Esta Tabla muestra que la temperatura de sólido de las aleaciones de acuerdo con la invención es aproximadamente en más de 10°C más alta que

aquélla de las aleaciones del arte previo en todos los casos, siendo esto reflejado en una gran refractariedad. Debido a la relativa proximidad entre la temperatura operativa de la hiladora en el proceso de fibrerización y el punto de fusión de la aleación constituyente de la hiladora, tal mejora es extremadamente significativa y puede por sí mismo justificar las propiedades de resistencia mecánica superior a alta temperatura como se observó en las presentes aleaciones.

Las propiedades de resistencia mecánica a alta temperatura de las aleaciones del Ejemplo 1 de acuerdo con la invención y el Ejemplo 3 de acuerdo con el arte previo fueron medidas en ensayos de resistencia a fluencia llevados a cabo por flexión estática por tres puntos a 1.250°C bajo una carga de 31 MPa por un tiempo de 200 horas. Los ensayos fueron llevados a cabo para cada aleación en una serie de piezas de ensayo con forma de paralelepípedo midiendo 30 mm de ancho por 3 mm de espesor, siendo la carga aplicada en el punto medio entre soportes separados por 37 mm. Los resultados se entregan en la Tabla 3. Esta Tabla muestra la pendiente de las curvas de fluencia por flexión estática por tres puntos obtenidas para cada aleación, ilustrando dicha pendiente la velocidad de deformación de fluencia (en $\mu\text{m/h}$) de la pieza bajo ensayo.

La Tabla 3 resume todos los resultados obtenidos, proveyendo, para cada aleación, las velocidades de fluencia promedio y los valores mínimo y máximo observados en toda la serie de piezas ensayadas.

Tabla 3

Velocidad de fluencia en flexión estática por tres puntos (µm/h)	Valor promedio	Valor mínimo	Valor máximo
Aleación del Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)	4,1	2,8	5,7
Aleación del Ejemplo 3 (comparativo)	17,7	3,5	30,8

5 Al comparar los datos provistos en la Tabla 3, se puede observar que la aleación de acuerdo con la invención tiene una resistencia a la fluencia por estrés substancialmente mejorada a alta temperatura. Combinada con el incremento en la temperatura de sólido de las aleaciones de acuerdo con la invención, esta mejora en los resultados de resistencia a fluencia resultan en un incremento en el

10 tiempo de vida de una hiladora fabricada a partir de una aleación de acuerdo con la invención cuando es usada en una línea industrial para fibrerización de vidrio basáltico, como se mencionó anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Una aleación, caracterizada porque contiene los siguientes elementos (las proporciones se indican en porcentajes en peso de la aleación):

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

siendo el balance consistente en cobalto e impurezas inevitables.

5

2. La aleación como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizada porque comprende menos de 4% de Ni en peso, preferentemente menos de 3% de Ni en peso y muy preferentemente menos de 2% de Ni en peso.

10

3. La aleación como se reivindicó en la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque comprende al menos 0,2% y preferentemente al menos 0,6% carbono en peso.

15

4. La aleación como se reivindicó en una de la reivindicaciones precedentes, caracterizada porque comprende los metales Ti y Ta en una razón molar respecto de carbono (Ti+Ta)/C de alrededor de 0,9 a 2, en particular de 0,9 a 1,5.

5. La aleación como se reivindicó en una de la reivindicaciones precedentes, caracterizada porque comprende de 0,5 a 4% de titanio en peso, preferentemente alrededor de 0,6 a 3% de titanio en peso.

5 6. La aleación como se reivindicó en una de la reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el contenido de tantalio es de alrededor de 1 a 7%, en particular de alrededor de 2 a 6%.

7. La aleación como se reivindicó en una de la reivindicaciones
10 precedentes, caracterizada porque el contenido de cromo es de alrededor de 26 a 32%, en particular de alrededor de 27 a 30%.

8. Un artículo para la fabricación de lana mineral caracterizado porque está hecho de una aleación como se reivindicó en una cualquiera de las
15 reivindicaciones 1 a 7, especialmente producido por colada.

9. Una hiladora para fibrerización para la fabricación de lana mineral caracterizada porque está hecha de una aleación como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, especialmente por colada.

20

10. Un proceso para fabricar lana mineral por centrifugación interna, caracterizado porque un flujo de material mineral fundido es vertido dentro una hiladora para fibrerización como se reivindicó en la reivindicación 9, la banda periférica de la cual está perforada por una multitud de orificios a través de los
25 cuales escapan filamentos de material mineral fundido, siendo dichos filamentos adelgazados en material de lana a través de la acción de un gas, siendo la temperatura del material mineral en la hiladora de al menos 1.200°C.

		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO	
Industria y Comercio		DIVISION DE NUEVAS CREACIONES	
SUPERINTENDENCIA		TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS	
PATENTE DE INVENCION		PCT	☒
		MODELO DE UTILIDAD	
		DISEÑO INDUSTRIAL	
(21) N° de solicitud		(22) Fecha de solicitud	
(51) Clasificación Internacional :			
(71) Solicitante(s) SAINT-GOBAIN ISOVER y SAINT-GOBAIN SEVA			
(72) Inventor(es) JEAN-LUC BERNARD, PATRICE BERTHOD, LUDOVIC HERICHER, CHRISTOPHE LIEBAUT, SYLVAIN MICHON			
(74) Apoderado: DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	32) Fecha	(33) Pais
	0759451	30/11/2007	FR
(85) Fecha inicio fase nacional:		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 11/06/2009	
Fecha de presentación de la solicitud: 27/11/2008		N° publicación: WO 2009/071847 A1	
No. de solicitud PCT/FR2008/052140			
(54) Título: ALEACION REFRACTARIA, PLACA FORMADORA DE FIBRAS Y METODO PARA PRODUCIR LANA MINERAL			

☒	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒ Incompleta ☐	
DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)	
☐	Indicación que se solicita diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐ Incompleta ☐	
ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)	
☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐ Incompleta ☐	