



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 264 068**

51 Int. Cl.:  
**C22C 45/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04012846 .4**

86 Fecha de presentación : **22.05.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1452617**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2004**

54 Título: **Procedimientos de formación de acero.**

30 Prioridad: **25.05.1999 US 318424**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.12.2006**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.12.2006**

73 Titular/es: **Bechtel BWXT Idaho, L.L.C.**  
**P.O. Box 1625**  
**Idaho Falls, Idaho 83415-3899, US**

72 Inventor/es: **Branagan, Daniel J. y**  
**Burch, Joseph V.**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 264 068 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimientos de formación de acero.

**5 Origen contractual de la invención**

Esta invención se realizó con el soporte del Gobierno de los Estados Unidos bajo el contrato N° DE-AC07-94ID13223, actualmente el contrato N° DE-AC07-94ID13727 concedido por el Departamento de Energía de los Estados Unidos. El gobierno de los Estados Unidos tiene ciertos derechos sobre la invención.

**10 Solicitud relacionada**

Esta solicitud reivindica la prioridad a partir de la solicitud de los Estados Unidos S/N 09/318.424 registrada el 25 de mayo de 1999 y se incorpora aquí como referencia.

**15 Antecedentes de la invención**

El acero es una aleación metálica que tiene unas características de resistencia excepcionales y la cual, de acuerdo con ello, se utiliza comúnmente en estructuras en las que se requiere o es ventajosa la resistencia. El acero se puede utilizar, por ejemplo, en los soportes esqueléticos de las estructuras de edificios, herramientas, componentes de motores y escudo de protección del armamento moderno.

La composición del acero varía dependiendo de la aplicación de la aleación. Con el objeto de interpretar esta descripción y las reivindicaciones que siguen, el “acero” se define como una aleación a partir de hierro en la cual no hay presentes otros elementos individuales (a parte del hierro) en una cantidad superior al 30% del peso y para la cual el contenido de hierro suma, por lo menos, el 55% del peso y el carbono está limitado a un máximo del 2% del peso. Además del hierro, las aleaciones de acero pueden incorporar, por ejemplo, manganeso, níquel, cromo, molibdeno y vanadio. Las aleaciones de acero también pueden incorporar carbono, silicio, fósforo y azufre. Sin embargo, el fósforo, carbono, azufre y el silicio pueden ser perjudiciales para la calidad global del acero si se presentan en cantidades superiores a un pequeño porcentaje. De acuerdo con ello, el acero típicamente contiene pequeñas cantidades de fósforo, carbono, azufre y silicio.

El acero comprende disposiciones regulares de los átomos, con las disposiciones de apilamiento regular formando retículas de tres dimensiones las cuales definen la estructura interna del acero. La estructura interna (a veces denominada “estructura micrométrica”) de las aleaciones de acero convencionales es siempre metálica y policristalina (conteniendo muchos granos cristalinos).

El acero está típicamente formado por enfriamiento de una aleación fundida. La velocidad de enfriamiento determinará si la aleación se enfría para formar una estructura interna que predominantemente comprenda granos cristalinos, o, en algunos casos, una estructura que sea predominantemente amorfa (el denominado cristal metálico). Generalmente, se encuentra que si el enfriamiento procede lentamente (es decir, a una velocidad inferior a aproximadamente  $10^4$  K/s), se forman tamaños grandes de granos, mientras que si el enfriamiento procede rápidamente (es decir, a una velocidad superior o igual a aproximadamente  $10^4$  K/s) se forman estructuras de grano interno cristalino micrométrico, o, en raros casos específicos se forman cristales metálicos amorfos. La composición particular de la aleación fundida generalmente determina si la aleación solidifica para formar estructuras de grano cristalino micrométrico o un cristal amorfo cuando la aleación se enfría rápidamente. También, se indica que se han descubierto recientemente composiciones de aleaciones particulares las cuales pueden conducir a la formación de granos microscópicos, o a la formación de cristal metálico, a unas velocidades de enfriamiento relativamente bajas (velocidades de enfriamiento del orden de 10 K/s), pero las composiciones de aleaciones de este tipo son, hasta el momento, cristales metálicos voluminosos que no son aceros.

Ambas, las estructuras internas de grano cristalino micrométrico y las estructuras internas de cristal metálico pueden tener propiedades que sean deseables en aplicaciones particulares del acero. En algunas aplicaciones, el carácter amorfo del cristal metálico puede proporcionar las propiedades deseadas. Por ejemplo, algunos cristales tienen una resistencia y una dureza excepcionalmente elevadas. En otras aplicaciones, se prefieren las propiedades particulares de las estructuras de granos cristalinos micrométricos. Frecuentemente, si se prefieren las propiedades de una estructura de grano, tales propiedades se mejorarán disminuyendo el tamaño de grano. Por ejemplo, las propiedades deseadas de los granos cristalinos micrométricos (es decir, granos que tengan un tamaño del orden de  $10^{-6}$  metros) frecuentemente se pueden mejorar reduciendo el tamaño del grano a aquél de los granos cristalinos nanométricos (es decir, granos que tengan un tamaño del orden de  $10^{-9}$  metros). Generalmente es más problemático formar granos de tamaño de grano cristalino nanométrico que formar granos de tamaño de grano cristalino micrométrico. De acuerdo con ello, es deseable desarrollar procedimientos mejorados para formar materiales de acero de tamaño de grano cristalino nanométrico. Además, como se desea frecuentemente tener estructuras de cristal metálico, es deseable desarrollar procedimientos de formación de cristales metálicos.

El documento JP-A-56163064 describe una fabricación de una aleación amorfa de múltiples capas, en la cual se forma una primera capa amorfa mediante pulverización de metal fundido sobre una banda que se desplaza.

## ES 2 264 068 T3

Nuevas aleaciones a partir de hierro que contienen aluminio y boro se describen en el documento US 4,405,368. Las aleaciones adicionalmente comprenden uno o más elementos, cobre, níquel y cromo así como uno de los elementos molibdeno, tungsteno, niobio, tántalo y vanadio y adicionalmente comprenden silicio.

### 5 Resumen de la invención

En un aspecto, la invención abarca un procedimiento de formación de acero. Se proporciona un sustrato de acero de cristal metálico y se forma una aleación fundida sobre el sustrato de acero de cristal metálico para calentar y desvitrificar por lo menos algo del cristal metálico subyacente del sustrato.

10

### Breve descripción de los dibujos

Realizaciones preferidas de la invención se describen más adelante con referencia a los siguientes dibujos que se acompañan.

15

La figura 1 es una vista de un diagrama de bloques de un procedimiento abarcado por la presente invención.

La figura 2 es una vista esquemática en perspectiva de un barril tratado de acuerdo con un procedimiento de la presente invención.

20

La figura 3 es una vista en sección transversal esquemática fragmentada de un sustrato de material metálico en un paso preliminar del proceso del tratamiento abarcado por la presente invención.

La figura 4 es una vista de un fragmento de la figura 3 mostrando un paso subsiguiente a aquél de la figura 3.

25

La figura 5 es una vista de un fragmento de la figura 3 mostrando un paso subsiguiente a aquél de la figura 4.

La figura 6 es una vista de un fragmento de la figura 3 mostrando un paso subsiguiente a aquél de la figura 5.

30

La figura 7 es un gráfico delta T con relación a la temperatura que ilustra los datos obtenidos por un barrido de análisis térmico diferencial (10°C/minuto) de una aleación identificada más adelante como DNA3. La aleación se procesó mediante embutición en fundido a una velocidad tangencial de la rueda de 15 m/s. Las transiciones del cristal exotérmico a cristalino metaestable y de cristalino metaestable a cristalino se pueden ver a 525°C y 600°C, respectivamente. Los casos de fundido endotérmico se pueden ver a 1150°C y 1175°C.

35

La figura 8 es un gráfico del porcentaje en peso con relación al tamaño de la partícula, que ilustra los datos obtenidos mediante determinación granulométrica de una aleación identificada más adelante como DNS2C después de la pulverización de gas inerte. Se encontró una distribución de gauss de los tamaños del polvo desde submicrométrico hasta por encima de 150  $\mu\text{m}$ . El tamaño promedio de las partículas del polvo era de 40  $\mu\text{m}$ .

40

La figura 9 es un gráfico de la intensidad con relación a dos-theta que ilustra los datos obtenidos por un barrido de difracción de rayos X de partículas de polvo de gas pulverizado tamizado en calidad de solidificado de 10-20  $\mu\text{m}$  de la aleación identificada como DNS2C. La falta de picos de difracción de Bragg y la ancha protuberancia amorfa indican el desarrollo de una estructura de cristal metálico.

45

La figura 10 es una micrografía de dispersión inversa de electrones de una partícula de polvo de gas pulverizado de 10-20  $\mu\text{m}$  solidificada de la aleación identificada como DNS2C. La estructura micrométrica homogénea y la falta de grano o límites de fase son coherentes con el desarrollo de una estructura de cristal metálico.

50

La figura 11 es una micrografía de dispersión inversa de electrones de una partícula de polvo de gas pulverizado de 10-20  $\mu\text{m}$  tratada térmicamente (700°C durante 1 hora) de la aleación identificada como DNS2C. El tamaño del grano, el cual es apenas perceptible, está por debajo de 1  $\mu\text{m}$  de tamaño.

55

La figura 12 es una micrografía de dispersión inversa de electrones de una partícula de polvo de gas pulverizado de 75-100  $\mu\text{m}$  tratada térmicamente (700°C durante 1 hora) de la aleación identificada como DNS2C. La estructura compuesta de múltiples fases se puede ver rápidamente y la escala de los granos y las fases es muy fina (por debajo de 1  $\mu\text{m}$ ).

60

La figura 13 es un diagrama de difracción de rayos X del polvo de gas pulverizado de 75-100  $\mu\text{m}$  el cual ha sido tratado térmicamente a 750°C durante 1 hora. Han sido identificadas diversas de las fases compuestas incluyendo  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  y  $\text{AlFe}_3\text{C}_{0.5}$ . Nótese que los picos de difracción de las fases sólo aparecen en los diagramas de rayos X si la fase está presente en más del 5 por ciento en volumen, indicando que también están presentes fases adicionales no identificadas.

65

La figura 14 es una micrografía de microscopio de electrones de transmisión de campo oscuro de una escama de gas pulverizado de una aleación identificada más adelante como DNA6. La escama ha sido tratada térmicamente a 650°C durante una hora. La estructura micrométrica del compuesto nanométrico de escala nanométrica es extremadamente fina con los tamaños de ambos, el grano y la fase, inferiores a 100 nm.

## ES 2 264 068 T3

La figura 15 es un gráfico del módulo elástico con relación a la profundidad de indentación para cuatro muestras de polvo de DNS2C (pulverizado de 10-20  $\mu\text{m}$ , de 10-20  $\mu\text{m}$  tratado térmicamente a 700°C durante 1 hora, pulverizado de 75-100  $\mu\text{m}$ , de 75-100  $\mu\text{m}$  tratado térmicamente a 700°C durante 1 hora). Las partículas de polvo mostraron un módulo de elasticidad muy alto típicamente desde 150 hasta 300 GPa.

La figura 16 es un gráfico de la dureza con relación a la profundidad de indentación para cuatro muestras de polvo de DNS2C (pulverizado de 10-20  $\mu\text{m}$ , de 10-20  $\mu\text{m}$  tratado térmicamente a 700°C durante 1 hora, pulverizado de 75-100  $\mu\text{m}$ , de 75-100  $\mu\text{m}$  tratado térmicamente a 700°C durante 1 hora). Las partículas de polvo mostraron una dureza muy alta típicamente desde 10 hasta 18 GPa.

La figura 17 muestra los resultados de pruebas de la dureza determinada con pirámide de diamante en partículas de gas pulverizado de 75-100 de aleaciones DNS2C, DNA3 y DNA6 en el estado solidificado y como una función de la temperatura del tratamiento térmico a un tiempo constante de recocido de 1 hora. Las partículas de polvo, coherente con la prueba de indentación nanométrica, se encontró que presentaban una dureza extrema. En el recuadro de la figura 15, se pueden ver las indentaciones reales del diamante en las partículas individuales de polvo. No se observó, incluso, agrietamiento desde las esquinas de los cubos indicando que las partículas tienen una ductilidad y una resistencia a la fractura significantes.

La figura 18 ilustra un resultado ejemplar de la profundidad normal de pruebas de penetración utilizando hierros redondos APM2 perforantes de calibre 0,30 grano 165 en una probeta de prueba de aleación DNA3. La bala APM2, la cual apenas penetraba en el bloque de prueba de aluminio se puede ver cerca del centro de la foto micrografía. También, se indica que se puede ver la línea exterior circular en la que se montó la muestra de acero de 2" de diámetro y 1/8" de grueso.

La figura 19 ilustra un resultado ejemplar de la profundidad normal de pruebas de penetración utilizando hierros redondos APM2 perforantes de calibre 0,30 grano 165 en una probeta de prueba de aleación DNCS2. La bala APM2, la cual apenas penetraba en el bloque de prueba de aluminio se puede ver cerca del centro de la foto micrografía. Obsérvese que la bala en el momento del impacto se desvió casi 90°.

### 30 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La invención abarca una metodología para la formación de materiales de acero provistos de estructuras micrométricas compuestas de escala cristalina nanométrica y procedimientos de utilización de materiales de acero de ese tipo. Un proceso abarcado por la presente invención se describe globalmente con referencia al diagrama de bloques de la figura 1. En un paso inicial (A) se forma una aleación fundida. Una aleación de este tipo comprende una composición de acero. Una aleación ejemplar comprende por lo menos el 50% de Fe, por lo menos un elemento seleccionado del grupo que contiene Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Al, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que contiene B, C, N, O, P y S. Composiciones particulares de la aleación se relacionan en la tabla 1. La aleación del paso (A) se puede formar mediante, por ejemplo, fusión de una composición bajo una atmósfera de argón.

TABLA 1

Designación de la aleación	Composición
DNS2C	$\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$
DNA3	$\text{Fe}_{64}\text{Ti}_3\text{Cr}_5\text{Mo}_2\text{B}_{16}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_2\text{Gd}_2$
DNA6	$\text{Fe}_{56}\text{Ni}_8\text{Ti}_3\text{Cr}_5\text{Mo}_2\text{B}_{16}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_2\text{Gd}_2$

En el paso (B) de la figura 1 la aleación se enfría para formar un cristal metálico. Un enfriamiento de este tipo típicamente comprende una velocidad de por lo menos aproximadamente  $10^4$  K/s, con la velocidad variando dependiendo de la composición particular de la aleación fundida. El enfriamiento se puede conseguir mediante una serie de procesos diferentes, incluyendo, por ejemplo, embutición en fundido, pulverización de gas, pulverización centrífuga y templado instantáneo por laminado. El polvo se puede consolidar mediante, por ejemplo, sacudida, presión en caliente, extrusión en caliente, laminación de gránulos metálicos, forjado de gránulos metálicos y compactación dinámica. En un procedimiento ejemplar, el enfriamiento del paso (B) se consigue mediante pulverización centrífuga. Preferiblemente, la corriente fundida deja una vasija centrífuga y es golpeada mediante gas helio a alta presión para facilitar un enfriamiento rápido (superior a  $10^5$  K/s). El gas helio se puede recoger, purificar y volver a utilizar. La velocidad de la vasija centrífuga giratoria es preferiblemente aproximadamente 40.000 revoluciones por minuto y una velocidad de este tipo se puede ajustar para producir un polvo fino con un tamaño medio aproximadamente de 25 micrómetros.

Con referencia al paso (C) de la figura 1, el cristal metálico del paso (B) se desvitrifica para formar un material de acero cristalino provisto de un tamaño de grano cristalino nanométrico. Una desvitrificación de este tipo se puede conseguir calentando el cristal metálico hasta una temperatura desde aproximadamente 600°C hasta menos de la tem-

peratura de fusión del cristal. Un calentamiento de este tipo permite un cambio de fase del estado sólido en el cual la fase amorfa del cristal metálico se convierte en una o más fases sólidas cristalinas. La desvitrificación del estado sólido del precursor amorfo desde el paso (B) permite que ocurra la nucleación uniforme a través del cristal metálico para formar granos cristalinos nanométricos dentro del cristal. La estructura micrométrica de matriz de metal formada a través de la desvitrificación puede comprender una matriz de acero (hierro con átomos intersticiales disueltos), con una mezcla íntima de precipitados de cerámica (carburos de metal de transición, boruros, silicatos, etc.). La estructura de grano compuesto de matriz de metal de escala cristalina nanométrica puede proporcionar una combinación de propiedades mecánicas las cuales son mejores comparadas con las propiedades que existirían con tamaños de grano mayores o con el cristal metálico. Tales propiedades mecánicas mejoradas pueden incluir, por ejemplo, elevada resistencia y elevada dureza junto con una ductilidad significativa.

La temperatura particular empleada para desvitrificar el cristal de metal se puede variar dependiendo de la aleación particular utilizada en el cristal y el tiempo particular de aplicación.

Con referencia al paso (D) de la figura 1, el material metálico desvitrificado del paso (C) se puede tratar a continuación para convertir el material de acero cristalino otra vez en un cristal metálico. El tratamiento posterior del material metálico desvitrificado del paso (C) puede ser un tratamiento superficial utilizado para convertir sólo la superficie del material en un cristal metálico. Técnicas de tratamiento superficial ejemplares son el rociado de plasma a elevada y baja presión, formación de pulverización y vitrificado con láser.

La flecha procedente del paso (C) de la figura 1 al paso (D) se representa con una línea de puntos para indicar que el paso (D) es opcional. Sin embargo, el paso (D) puede ofrecer mejoras en, por ejemplo, resistencia a la corrosión y reducción del coeficiente de fricción de un material de acero. De acuerdo con ello puede ser ventajoso tratar por lo menos la superficie de un material de acero cristalino para convertir tal superficie en un cristal metálico. Se indica que un recubrimiento de cristal metálico también puede ofrecer ventajas sobre los recubrimientos existentes tales como, por ejemplo, los recubrimientos electrolíticos de cromo, níquel y estaño porque el recubrimiento de cristal metálico puede ser más barato y puede proporcionar una unión metalúrgica mejor entre la superficie y el metal de la base (ya que la superficie y el metal de la base tienen la misma composición).

Estudios detallados de microscopía electrónica de transmisión (TEM - Transmission Electron Microscopy) han revelado que el promedio del tamaño de grano de las estructuras de acero desvitrificado formado mediante los procedimientos descritos con referencia a la figura 1 es aproximadamente 80 nanómetros. Además, los estudios de microscopía electrónica de rastreo (SEM - Scanning Electron Microscopy) y de microscopía electrónica de transmisión (TEM - Transmission Electron Microscopy) indican que los materiales metálicos formados mediante los procedimientos de la presente invención tienen mezclas íntimas de diversas fases. A partir de los barridos de difracción de rayos X, la fase de la matriz ha sido identificada como  $\alpha$ -Fe con átomos intersticiales disueltos. También han sido identificadas fases secundarias con carácter de cerámicas incluyendo,  $(\text{TiZr})_1\text{C}_1$ ,  $(\text{CrMo})_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  y  $\text{AlFe}_3\text{C}_{0.5}$ . Las fases secundarias son termodinámicamente estables y todas parecen estar basadas en sistemas cúbicos, los cuales pueden ayudar al desarrollo de la ductilidad de los materiales de acero. Los materiales de acero desvitrificado de la presente invención se ha encontrado que tienen una extrema dureza determinada con pirámide de diamante (DPH - Diamond Pyramid Hardness) con valores por encima de 1600 habiendo sido determinados mediante pruebas de dureza micrométrica. Tales valores están más allá de la escala de medición  $R_C$  y muy alejados de aquellos de cualquier acero existente. Se observará que un valor de DPH de 940 corresponde a un  $R_C$  de 68 que sería la dureza de un acero de herramienta. La prueba de tracción indica que el límite elástico del polvo es aproximadamente 725 ksi (obtenido a partir de una prueba de indentación nanométrica utilizando una máquina de prueba de dureza por indentación Berkovich). Se observará que este valor es mucho más elevado que el de los aceros de resistencia ultra elevada, los cuales se definen porque tienen un límite elástico mayor o igual a 200 ksi.

Con referencia a la figura 2, se ilustra otra aplicación de la realización de la presente invención. Específicamente, la figura 2 ilustra un barril metálico 50 que está siendo rociado con un material de metal fundido 52. El material de metal fundido 52 es rociado desde un dispositivo rociador 54, y puede comprender, por ejemplo,  $\text{Fe}_{69}\text{Zr}_3\text{Mo}_7\text{P}_{16}\text{C}_3\text{Si}_2$ , DNS2C, DNA3 o DNA6. El metal fundido puede estar formado mediante la fusión de una composición de aleación bajo una atmósfera de argón y pulverizando centrífugamente la composición de aleación a continuación. A medida que la corriente de fundido deja la vasija centrífuga, puede ser golpeada por gas helio a alta presión para formar un polvo fino de material de aleación metálica solidificado con tal polvo fino provisto aproximadamente de un tamaño medio de 25 micrómetros. El polvo fino puede ser alimentado en un sistema de plasma (alta o baja presión) en el que es convertido en un rociador líquido el cual es rociado en el interior y el exterior del tambor metálico 50. En aplicaciones particulares, el tambor 50 comprende un tambor de acero, tal como, por ejemplo, un tambor de acero de 55 galones. Se observará que el polvo puede no estar fundido al exponerlo al plasma, sino que en cambio puede estar simplemente calentado y depositado dentro y sobre el barril 50 como un polvo fino. En cualquier caso, el material metálico 52 rociado sobre y en el interior del tambor 50 se enfría rápidamente para formar un cristal metálico. El tambor 50 puede ser tratado térmicamente a continuación a una temperatura igual o superior a  $600^\circ\text{C}$  para desvitrificar el cristal metálico.

La estructura metálica formada sobre y en el interior del tambor 50 a partir del material 52 puede tener una resistencia a la corrosión mayor que el acero inoxidable. El tambor 50 puede ser utilizado, por ejemplo, para almacenar materiales corrosivos o peligrosos de cualquier otra forma, tal como, por ejemplo, combustible nuclear utilizado. Si

## ES 2 264 068 T3

una superficie del material 52 se reconvierte en un cristal metálico, se pueden obtener las propiedades anticorrosivas y de bajo coeficiente de fricción asociadas con el cristal metálico.

5 Las figuras 3-6 ilustran otra aplicación de la realización de la presente invención. Con referencia a la figura 3, está provisto un sustrato metálico 100. Un sustrato de este tipo puede comprender, por ejemplo, uno o más materiales seleccionados del grupo que contiene  $\text{Fe}_{69}\text{Zr}_3\text{Mo}_7\text{P}_{16}\text{C}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{71}\text{Ti}_3\text{Cr}_7\text{B}_{14}\text{C}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_4\text{Mo}_7\text{P}_{12}\text{B}_6\text{C}_3$ , DNS2C, DNA3 y DNA6.

10 Con referencia a la figura 4 una fusión metálica 102 se rocía sobre el sustrato 100 utilizando un rociador 104. La fusión 102 puede comprender, por ejemplo, una aleación fundida de  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_4\text{Mo}_7\text{P}_{12}\text{B}_6\text{C}_3$ . Alternativamente, el material 102 puede comprender un material en polvo calentado hasta una temperatura suficiente como para unirlo con el metal de la capa 100.

15 El material 102 se deposita en el sustrato 100 para formar una capa 106. El material 102 también calienta una superficie expuesta del material 100 para formar una parte tratada térmicamente 108 del material 100. Si el material 100 comprende un cristal metálico, la parte tratada térmicamente 108 puede comprender un material desvitrificado. Específicamente, si la capa 106 está formada a una temperatura que calienta una superficie de la capa 100 a más de  $600^\circ\text{C}$ , un calentamiento de este tipo puede desvitrificar una parte del material 100 expuesto a temperaturas de ese tipo. En aplicaciones particulares, temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$  pueden impregnar completamente a través del sustrato 20 100 para tratar térmicamente el grosor entero del material 100. La boquilla rociadora 104 preferiblemente es resistente a la temperatura y a la composición del material 102.

Con referencia a la figura 5 se ilustra el sustrato 100 después de que se haya formado la capa 106 a través de una superficie entera del sustrato 100. La parte tratada térmicamente 108 también se extiende a través de la superficie entera del sustrato 100. En realizaciones particulares, la capa 106 puede estar formada como un cristal metálico.

Con referencia a la figura 6, se pueden utilizar tratamientos subsiguientes del tipo ilustrado en la figura 4 para formar múltiples capas tratadas térmicamente 120 y una capa superficial exterior expuesta 124. Obsérvese que una de las capas inferiores térmicamente tratadas 120 es la capa anterior 106. La formación subsiguiente de otra capa de cristal metálico sobre la capa 106 ha tratado térmicamente la capa 106 entera. En realizaciones particulares en las que la capa 106 comprende un cristal metálico, un tratamiento térmico de este tipo puede desvitrificar la capa 106. De acuerdo con ello, las capas térmicamente tratadas 120 pueden comprender capas de metal desvitrificadas.

La capa más exterior 124 no está térmicamente tratada y puede comprender un cristal metálico. De acuerdo con ello, el procedimiento de la presente invención permite que sea formado un recubrimiento exterior sobre la capa 100, con dicho recubrimiento exterior comprendiendo capas de metal desvitrificado 120 y una superficie más exterior de cristal metálico 124.

El procedimiento descrito con referencia a las figuras 3-6 puede tener aplicación en una serie de usos, incluyendo usos militares. Específicamente, se puede formar una armadura fuera del material 100. Si se perfora o agrieta la armadura, el procedimiento de las figuras 3-6 se puede utilizar para reparar la armadura y construir eficazmente una cáscara metálica sobre las áreas debilitadas de la armadura. El dispositivo de rociado 104 se puede adaptar para poderlo utilizar en situaciones de campo de batalla.

Además de las utilizaciones descritas antes para los materiales de la presente invención, los materiales también se pueden utilizar como polvos para acabados superficiales (es decir, chorro mecánico) y tratamientos superficiales tales como, por ejemplo, granallado.

Más adelante se establecen ejemplos para ilustrar aspectos de la presente invención. Debe entenderse, sin embargo, que la invención no está limitada a tales ejemplos excepto hasta el punto en el que las aplicaciones ejemplares están específicamente mencionadas en las reivindicaciones que siguen.

### Ejemplo 1

55 Se formó una aleación de acero modificada cargando en un horno de arco eléctrico cantidades adecuadas de hierro, titanio, cromo, molibdeno, boro, carbono, silicio, aluminio y gadolinio. La composición de 15 g de aleación (DNA3 - véase la tabla 1) era (porcentaje en peso): 74,47 Fe, 2,99 Ti, 5,42 Cr, 4,00 Mo, 3,60 B, 1,25 C, 0,59 Si, 1,12 Al y 6,55 Gd. Las cargas sólidas se realizaron dentro de una aleación mediante un fundido por arco eléctrico en argón en horno de fusión para menas de cobre enfriado con agua. La mezcla se homogeneizó sometiéndola a diversos ciclos de inversión y refundido.

La aleación fundida por arco eléctrico estaba contenida en un crisol de cuarzo con un diámetro del agujero de salida de 0,81 mm. El fundido se calentó mediante inducción de radiofrecuencia Rf hasta que se fundió a  $1375^\circ\text{C}$  y entonces se expulsó con una presión de gas de 150 torr sobre una rueda móvil de enfriamiento de cobre (5 milímetros de caída fundida). La velocidad tangencial de la rueda de embutición en fundido se redujo a 15 m/s para reducir la velocidad de enfriamiento promedio por debajo de  $10^5$  K/s. El fundido después de una solidificación rápida, debido a las diferencias de contracción térmica, se arrojó fuera de la rueda de cobre en forma de una cinta tubular en forma de escama (longitud de 1 a 100 cm, anchura 1 cm y grosor de 20 a  $80\ \mu\text{m}$ ).

## ES 2 264 068 T3

En la figura 7 se muestra un barrido del análisis térmico diferencial (DTA - Differential Thermal Analysis) de la cinta de DNA3 solidificada de ese modo. Puesto que un cristal metálico está en un estado metaestable, la entalpía de cristalización se liberará al calentarlo. Las transiciones de cristal exotérmico a cristalino metaestable y de cristalino metaestable a cristalino se pueden ver a 525°C y 600°C respectivamente. La presencia de los picos de cristalización muestra que la aleación de acero ha sido diseñada con éxito y que su elevado nivel de capacidad de formación de cristal permitirá la producción de cristal metálico a velocidades de enfriamiento que se pueden conseguir en procesos de pulverización.

### Ejemplo 2

Se formó una aleación de acero modificada pesando cantidades adecuadas de hierro, cromo, molibdeno, boro, carbono, silicio y aluminio. La composición de 8 libras de aleación (aleación DNS2C - véase la tabla 1) en porcentaje en peso era: 78,08 Fe, 9,23 Cr, 4,26 Mo, 4,08 B, 1,33 C, 0,62 Si y 2,40 Al. Los elementos se colocaron dentro de un crisol de circonio recubierto con BN y el crisol se colocó en un sistema de pulverización de gas anular de acoplamiento compacto. El crisol tenía un tubo de vertido con un diámetro interior del agujero de salida de 0,100" (pulgadas). El fundido se calentó mediante inducción de radiofrecuencia Rf hasta que se obtuvo una temperatura de fusión líquida de 1550°C a una presión de argón de 1 atmósfera. La fusión líquida se pulverizó con gas helio a 350 psi para formar partículas esféricas con un diámetro promedio de aproximadamente 40 μm. La determinación granulométrica del proceso de pulverización se representa en la figura 8.

En la figura 9 se representa un barrido de difracción de rayos X de partículas pasadas por la criba de 10-20 μm. La falta de picos agudos de difracción de Bragg y la presencia de la ancha protuberancia amorfa indican que la aleación se produjo en una condición amorfa. El análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC - Differential Scanning Calorimetry) verificaron que se produjo una estructura de cristal completa o parcialmente amorfo en el polvo pulverizado hasta 150 μm de tamaño de partículas de polvo (véase la tabla 2). Una micrografía de dispersión inversa de electrones tomada en el microscopio electrónico de barrido muestra que la estructura micrométrica solidificada no tiene rasgos característicos lo cual es coherente con la estructura amorfa (figura 10). Después del tratamiento térmico del polvo en vacío durante una hora al vacío a 700°C el polvo cristaliza a una estructura micrométrica de múltiples fases. El polvo de 10-20 μm tratado térmicamente tiene una estructura micrométrica extremadamente fina apenas resoluble con las capacidades de la microscopía electrónica de rastreo (SEM - Scanning Electron Microscopy) (figura 11). El polvo tratado térmicamente de 75-100 μm tiene una estructura micrométrica fina de múltiples fases con tamaños de grano y de las fases por debajo de 1 μm (figura 12). En los diagramas de la difracción de rayos X, se identificaron diversas de las fases que producen el compuesto incluyendo α-Fe, Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, y AlFe<sub>3</sub>C<sub>0,5</sub> (véase la figura 13).

TABLA 2

Aleación	DNS2C		DNA3		DNA6	
	Tamaño de partícula (μm)	Temperatura máxima (°C)	Entalpía (-J/g)	Temperatura máxima (°C)	Entalpía (-J/g)	Temperatura máxima (°C)
<10	580	146	588	89	547	93
10-20	581	146	588	95	547	95
20-30	580	143	588	90	547	91
30-50	581	95	588	91	542	57
50-75	580	0,3	586	72	536	5
75-100	580	0,2	579	37	542	2
100-150	581	0,1	579	6	542	3
Escama		50		88,2		

### Ejemplo 3

Se formó una aleación de acero modificada pesando cantidades adecuadas de hierro, níquel, titanio, cromo, molibdeno, boro, carbono, silicio, aluminio y gadolinio. La composición de 8 libras de aleación (aleación DNA6 - véase la tabla 1) en porcentaje en peso era: 64,86 Fe, 9,74 Ni, 2,98 Ti, 5,39 Cr, 3,98 Mo, 3,59 B, 1,25 C, 0,58 Si, 1,12 Al y 6,52 Gd. Los elementos se colocaron dentro de un crisol de circonio recubierto con BN y el crisol se colocó en un sistema de pulverización de gas anular de acoplamiento compacto. El crisol tenía un tubo de vertido con un diámetro

## ES 2 264 068 T3

interior del agujero de salida de 0,090" (pulgadas). El fundido se calentó mediante inducción de radiofrecuencia Rf hasta que se obtuvo una temperatura de fusión líquida de 1650°C a una presión de argón de 1 atmósfera. La fusión líquida se pulverizó con gas helio a 300 psi para formar partículas esféricas desde submicrométricas hasta 150  $\mu\text{m}$  de diámetro. Adicionalmente, se formó aproximadamente 1 libra de escamas de gas pulverizado durante el proceso de pulverización. La escama formada a partir de las partículas fundidas que golpeaban contra la pared del pulverizador, solidificaban en la pared del pulverizador de acero inoxidable refrigerado con agua y caían fuera, dentro de la cámara de recolección.

Los análisis térmico diferencial/análisis de calorimetría de barrido diferencial DTA/DSC (DTA - Differential Thermal Analysis/DSC - Differential Scanning Calorimetry) de las partículas de polvo de gas pulverizado mostraron que desarrollaban una estructura amorfa al solidificarse (véase la tabla 2). Puesto que es difícil fabricar probetas de microscopía electrónica de transmisión (TEM - Transmission Electron Microscopy) de las partículas de polvo de gas pulverizado, las probetas TEM se fabricaron de escamas de gas pulverizado tratado térmicamente. Después del tratamiento térmico de la escama a 650°C durante 1 hora, el precursor amorfo cristalizó en una estructura micrométrica de compuesto nanométrico de escala nanométrica de múltiples fases íntimamente mezcladas (figura 14). Los tamaños de ambos, del grano y de la fase eran inferiores a 100 nm de tamaño.

### Ejemplo 4

Cuatro muestras de polvo de DNS2C (de pulverizado de 10-20  $\mu\text{m}$ , de 10-20  $\mu\text{m}$  tratado térmicamente a 700°C durante 1 hora, pulverizado de 75-100  $\mu\text{m}$ , de 75-100  $\mu\text{m}$  tratado térmicamente a 700°C durante 1 hora) se montaron en epoxi y se pulieron para desvelar las secciones transversales del polvo (utilizando prácticas metalográficas normales). Las partículas montadas se probaron entonces mediante un instrumento nanométrico utilizando una máquina de prueba de dureza por indentación nanométrica Berkovich. Se midió el módulo elástico con relación a la distancia en las cuatro muestras y mostraron un módulo de elasticidad muy alto típicamente desde 150 hasta 300 GPa (figura 15). En estas mismas muestras, se comprobó la dureza con relación a la profundidad y mostraron una dureza extrema desde 10 hasta 18 GPa (figura 16). Puesto que la plasticidad se desarrollo completamente, el límite elástico se puede estimar que es igual a 1/3 de la dureza o 725 ksi.

Se realizaron pruebas de la dureza determinada con pirámide de diamante (DPH) en las secciones transversales de las partículas de gas pulverizado a 75-100 para las aleaciones de DNS2C, DNA3 y DNA6 montadas en el mismo procedimiento que antes. Se estudió la dureza del polvo en estado solidificado y como una función de la temperatura del tratamiento térmico a un tiempo de recocido constante de 1 hora (figura 17). Obsérvese que los datos de la dureza se informaron como un porcentaje de diez mediciones independientes utilizando 10 partículas de polvo diferentes. Se encontró que las partículas de polvo, coherente con las pruebas del instrumento de indentación nanométrica, mostraban una dureza extrema desde 1000 hasta 1600 DPH. En el recuadro de la figura 17, se pueden ver las indentaciones reales del diamante en las partículas individuales de polvo. No se observó incluso agrietamiento desde las esquinas de los cubos indicando que las partículas tienen una ductilidad y una resistencia a la fractura significantes.

### Ejemplo 5

Una muestra de 4 libras de aleación DNS2C (tamizada por debajo de 50  $\mu\text{m}$ ) y una muestra de 4 libras de DNA3 (tamizada por debajo de 75  $\mu\text{m}$ ) se cerraron herméticamente en una vasija de acero dulce en la que se hizo el vacío. Las vasijas herméticamente cerradas se calentaron hasta 950°C y se aplicó una fuerza de 275 toneladas para forzar una reducción de 16 a 1 de la vasija a través de una matriz de 0,5 pulgadas de diámetro. Las extrusiones calientes no tuvieron éxito debido al elevado límite elástico del polvo. Las probetas defectuosas, menos que completamente densas, se cortaron a continuación en secciones transversales circulares de 1/8" de grueso. Se llevaron a cabo pruebas de profundidad de penetración normal utilizando hierros redondos APM2 de calibre 0,30 de grano 165 después de adherir las muestras de prueba a bloques testigos de aluminio 6061 de tres pulgadas de grueso. Los resultados de las pruebas balísticas se pueden ver en la figura 18 (aleación DNA3) y en la figura 19 (aleación DNS2C). La bala de perforación se puede ver cerca del centro de cada una de estas fotos. Por lo tanto, aunque la probeta de acero defectuosa se agrietaba, sin embargo se evitaba eficazmente que la bala de perforación penetrara a través del bloque de aluminio de prueba.



# ES 2 264 068 T3

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la formación de acero comprendiendo:

- proporcionar un primer sustrato de acero de cristal metálico

- formar una aleación fundida sobre el primer sustrato de acero de cristal metálico para calentar y desvitrificar por lo menos algo del cristal metálico subyacente del sustrato de acero.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la aleación fundida solidifica como un segundo sustrato de cristal metálico y adicionalmente comprendiendo la formación de una segunda aleación fundida sobre el segundo sustrato de acero de cristal metálico para calentar y desvitrificar el segundo sustrato de acero de cristal metálico.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la aleación fundida comprende:

- por lo menos un 50% de Fe;

- por lo menos un elemento seleccionado del grupo que contiene Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Al, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu; y

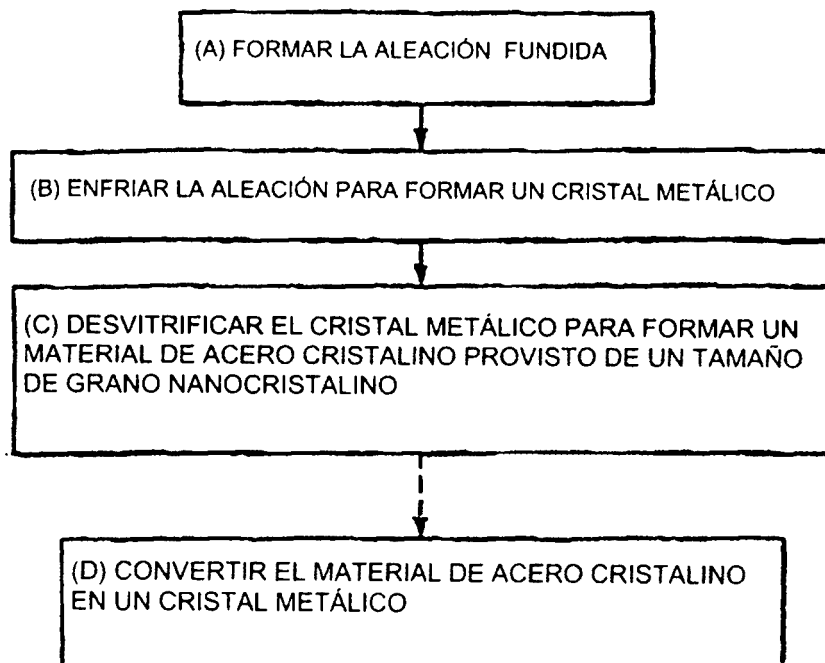
- por lo menos un elemento seleccionado del grupo que contiene B, C, N, O, P y S.

4. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la formación de la aleación fundida sobre el primer sustrato de acero de cristal metálico comprende el rociado de la aleación fundida.

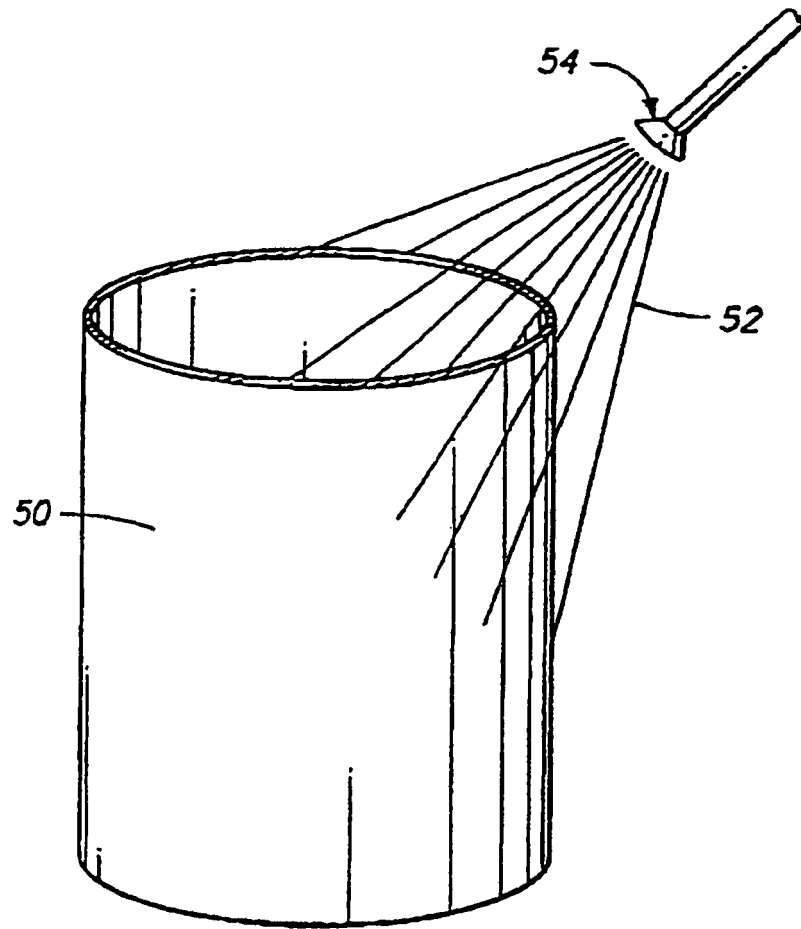
5. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la aleación fundida comprende un material seleccionado del grupo que contiene  $\text{Fe}_{69}\text{Zr}_3\text{Mo}_7\text{P}_{16}\text{C}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{71}\text{Ti}_3\text{Cr}_7\text{B}_{14}\text{C}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_4\text{Mo}_7\text{P}_{12}\text{B}_6\text{C}_3$ , DNA3, DNS2C y DNA6.

6. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el primer sustrato de cristal metálico comprende un material seleccionado del grupo que contiene  $\text{Fe}_{69}\text{Zr}_3\text{Mo}_7\text{P}_{16}\text{C}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{71}\text{Ti}_3\text{Cr}_7\text{B}_{14}\text{C}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_4\text{Mo}_7\text{P}_{12}\text{B}_6\text{C}_3$ , DNA3, DNS2C y DNA6.

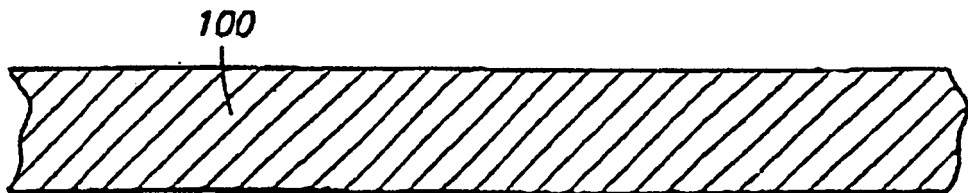
7. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el primer sustrato de cristal metálico comprende una aleación seleccionada del grupo que contiene  $\text{Fe}_{69}\text{Zr}_3\text{Mo}_7\text{P}_{16}\text{C}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{71}\text{Ti}_3\text{Cr}_7\text{B}_{14}\text{C}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_4\text{Mo}_7\text{P}_{12}\text{B}_6\text{C}_3$ , DNA3, DNS2C y DNA6 y en el que la aleación fundida comprende una aleación seleccionada del grupo que contiene  $\text{Fe}_{69}\text{Zr}_3\text{Mo}_7\text{P}_{16}\text{C}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{71}\text{Ti}_3\text{Cr}_7\text{B}_{14}\text{C}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_4\text{Mo}_7\text{P}_{12}\text{B}_6\text{C}_3$ , DNA3, DNS2C y DNA6.



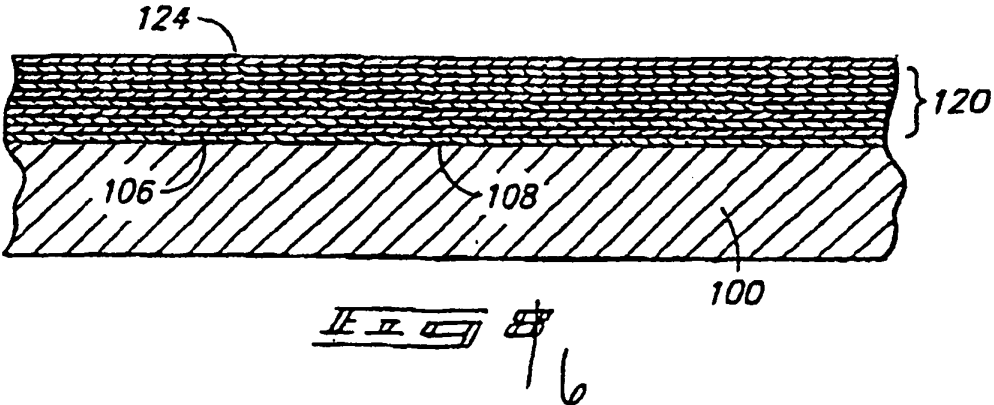
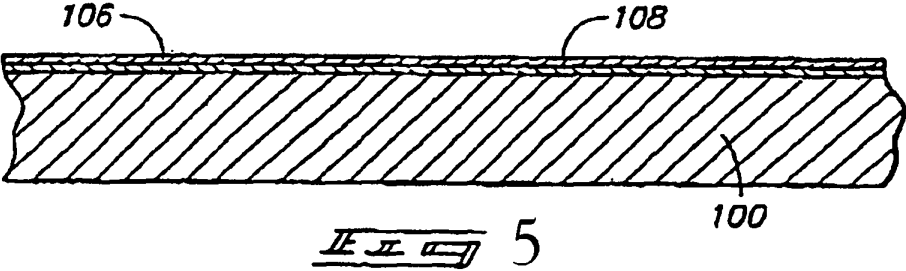
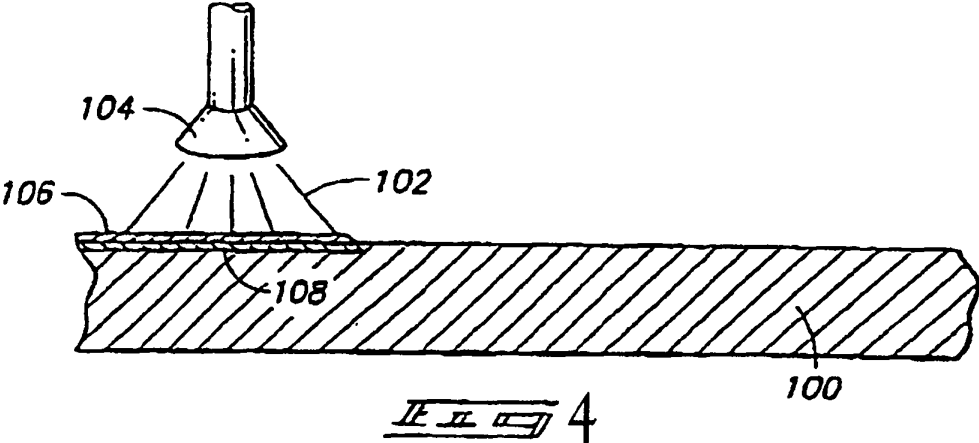
*II II II - II*

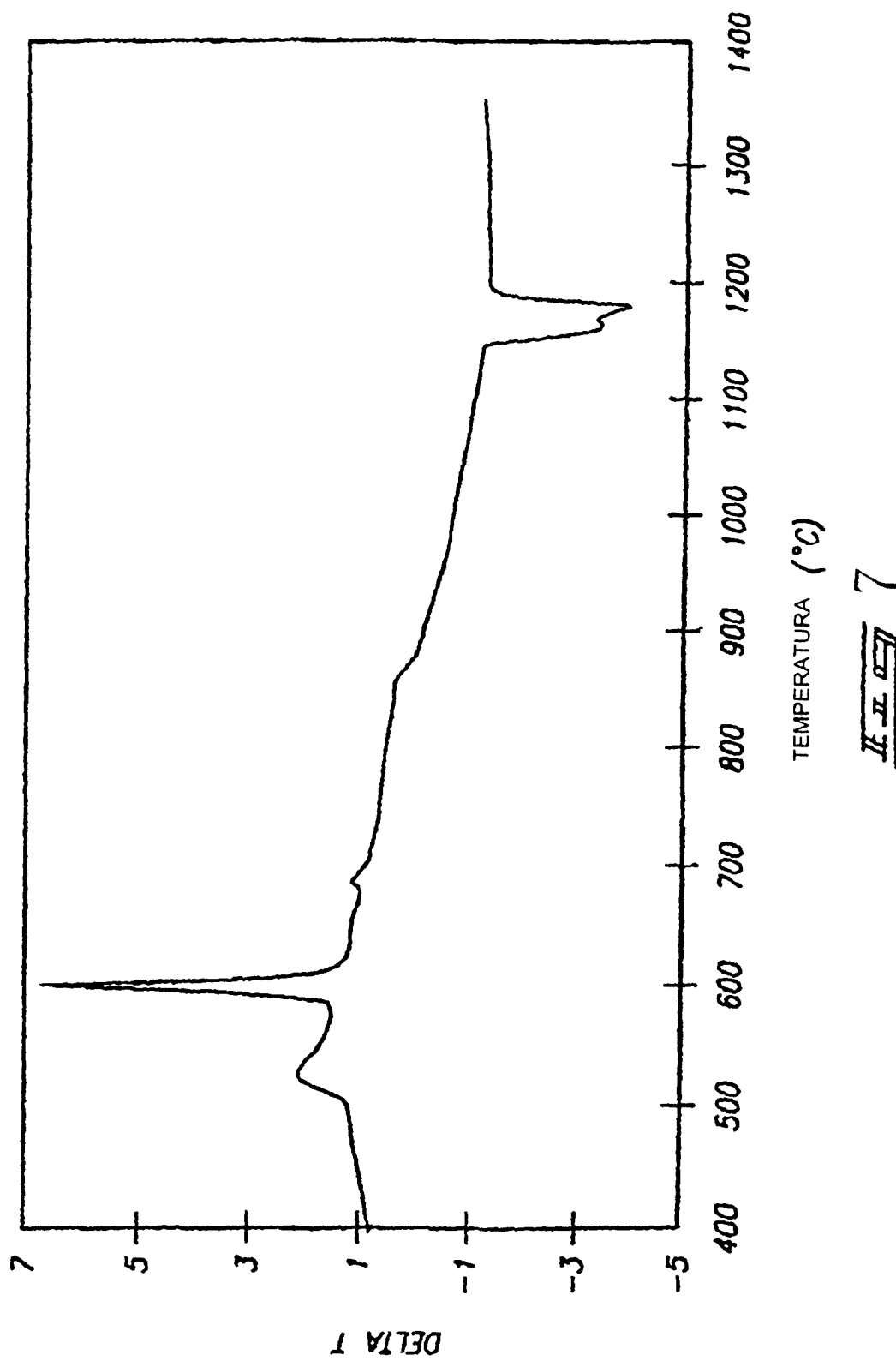


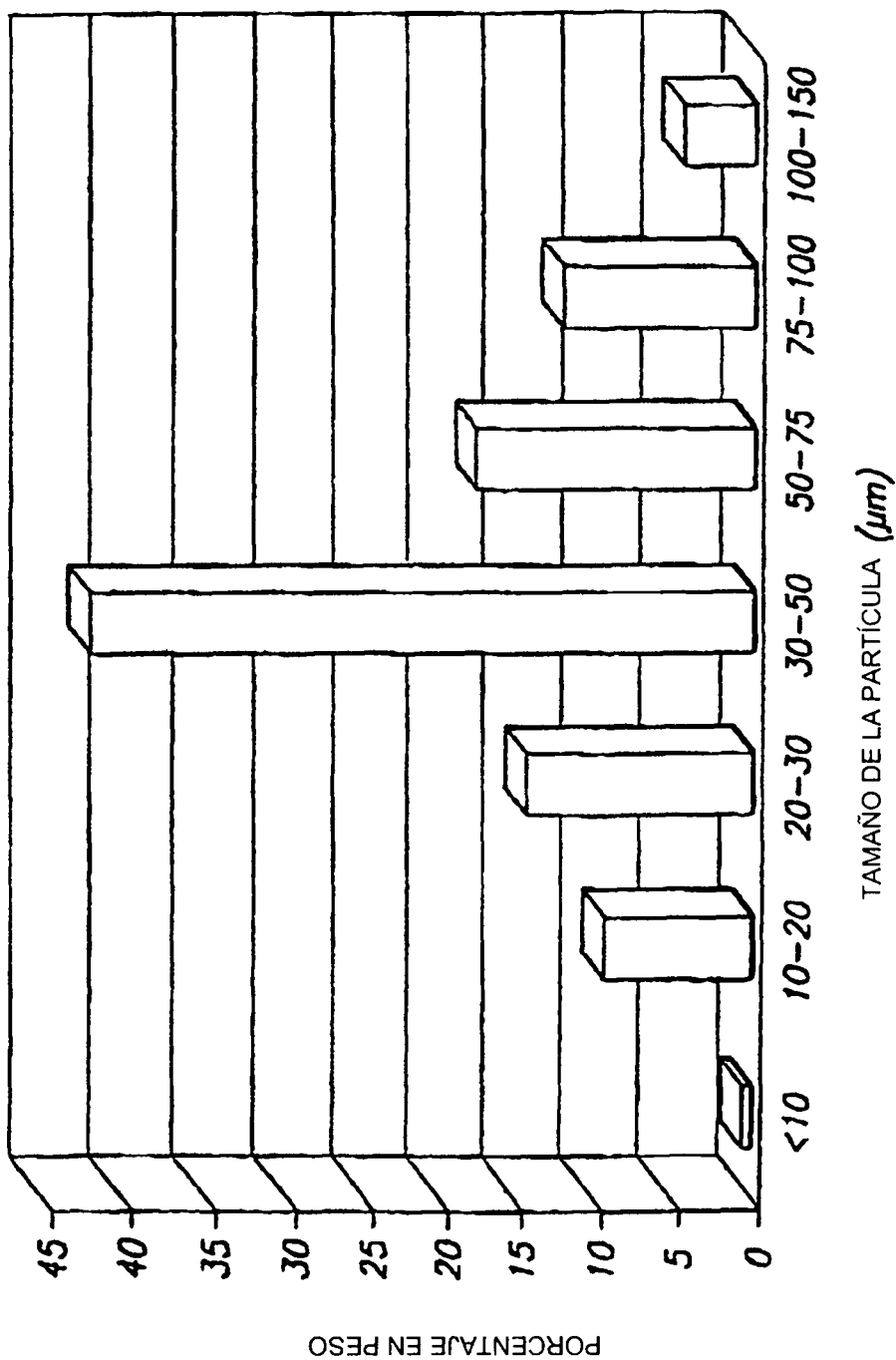
II II II 2



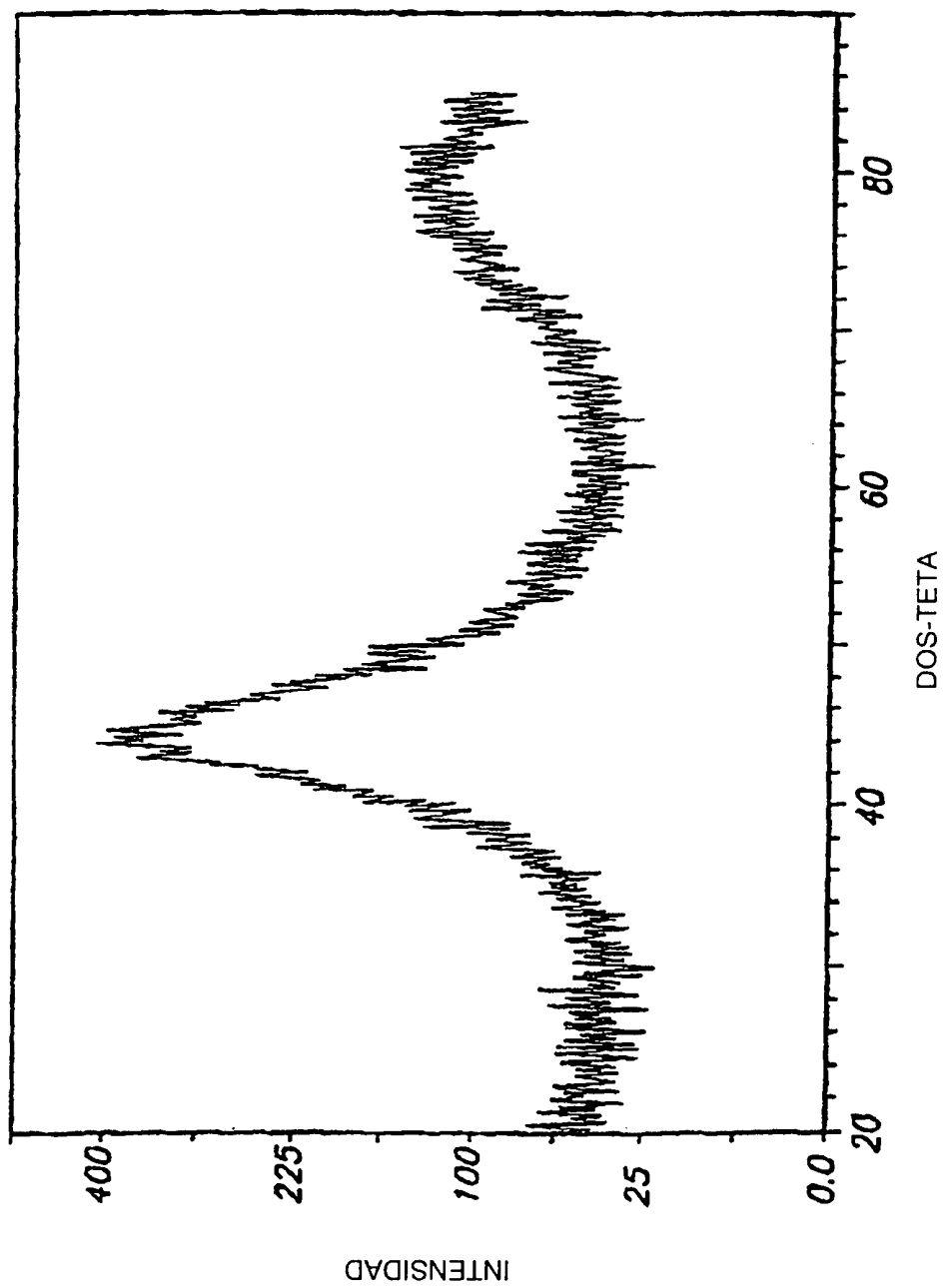
II II II 3



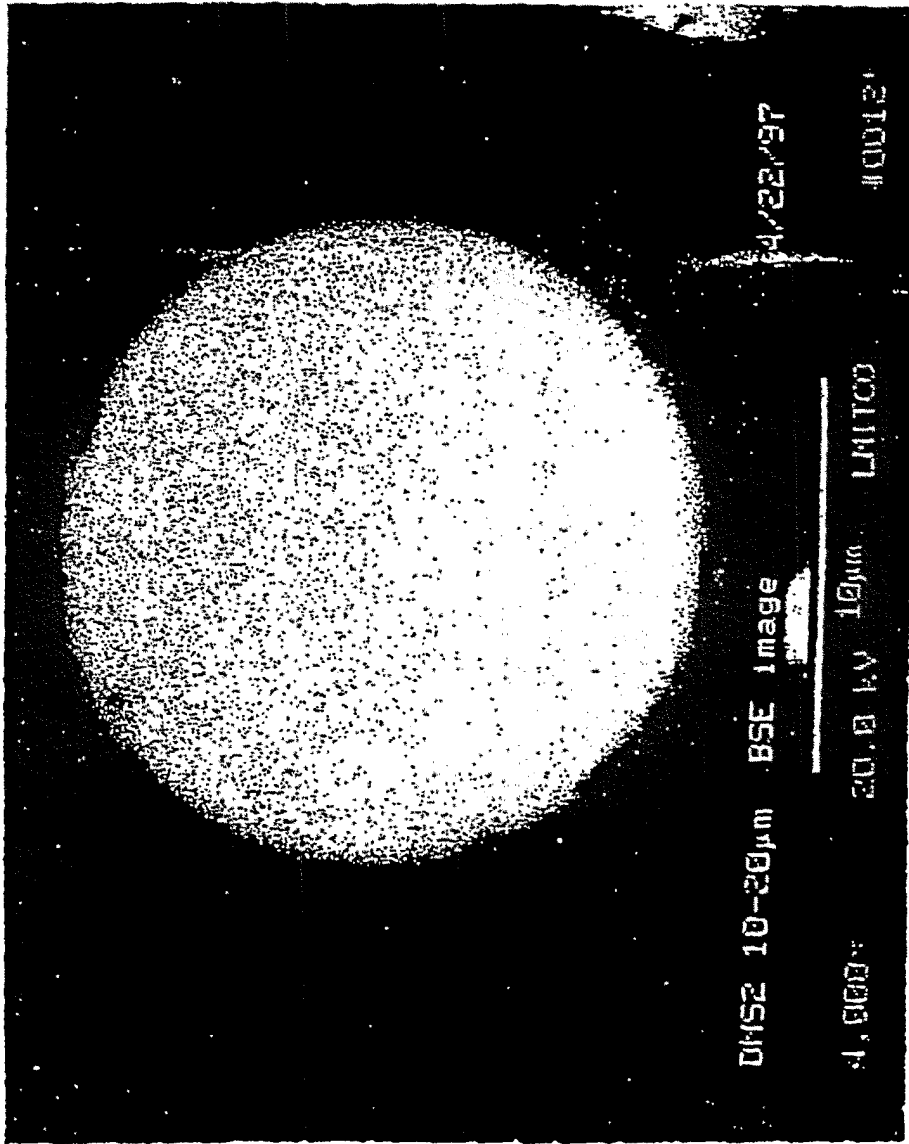




II II 8

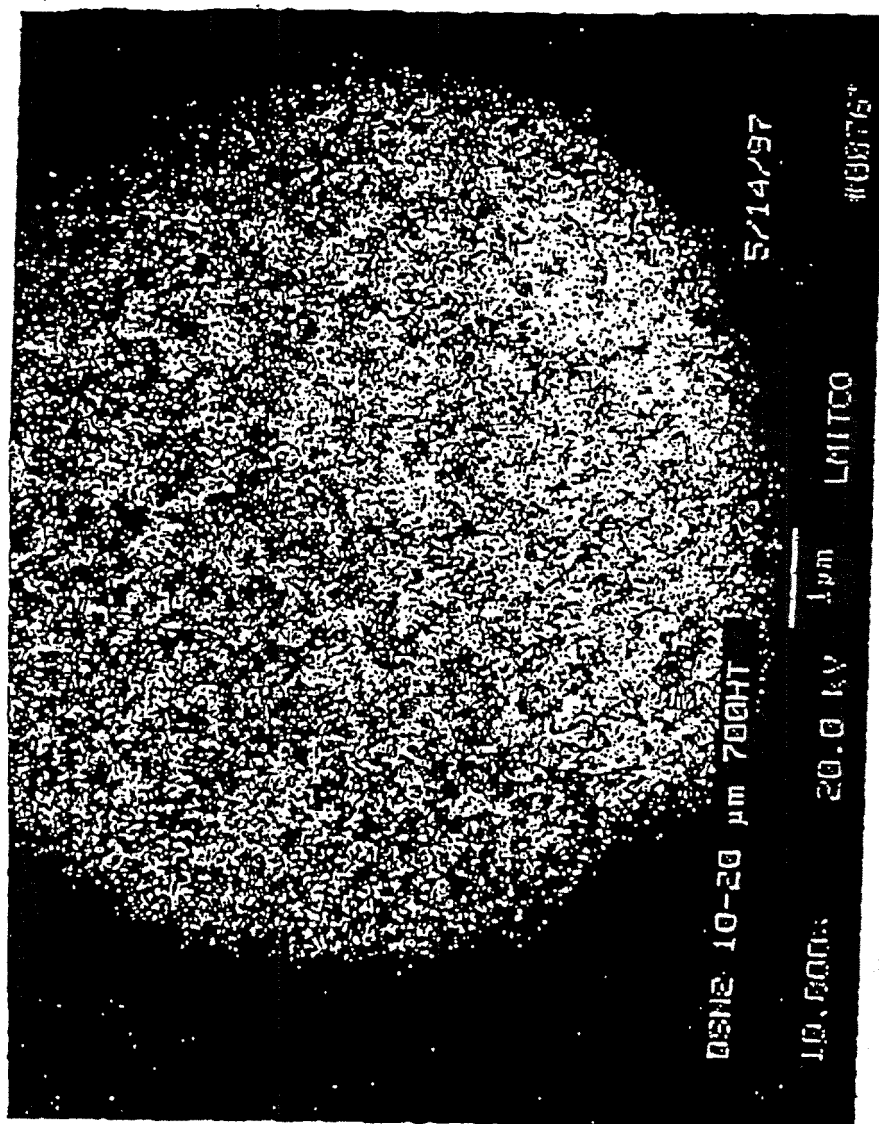


II 9

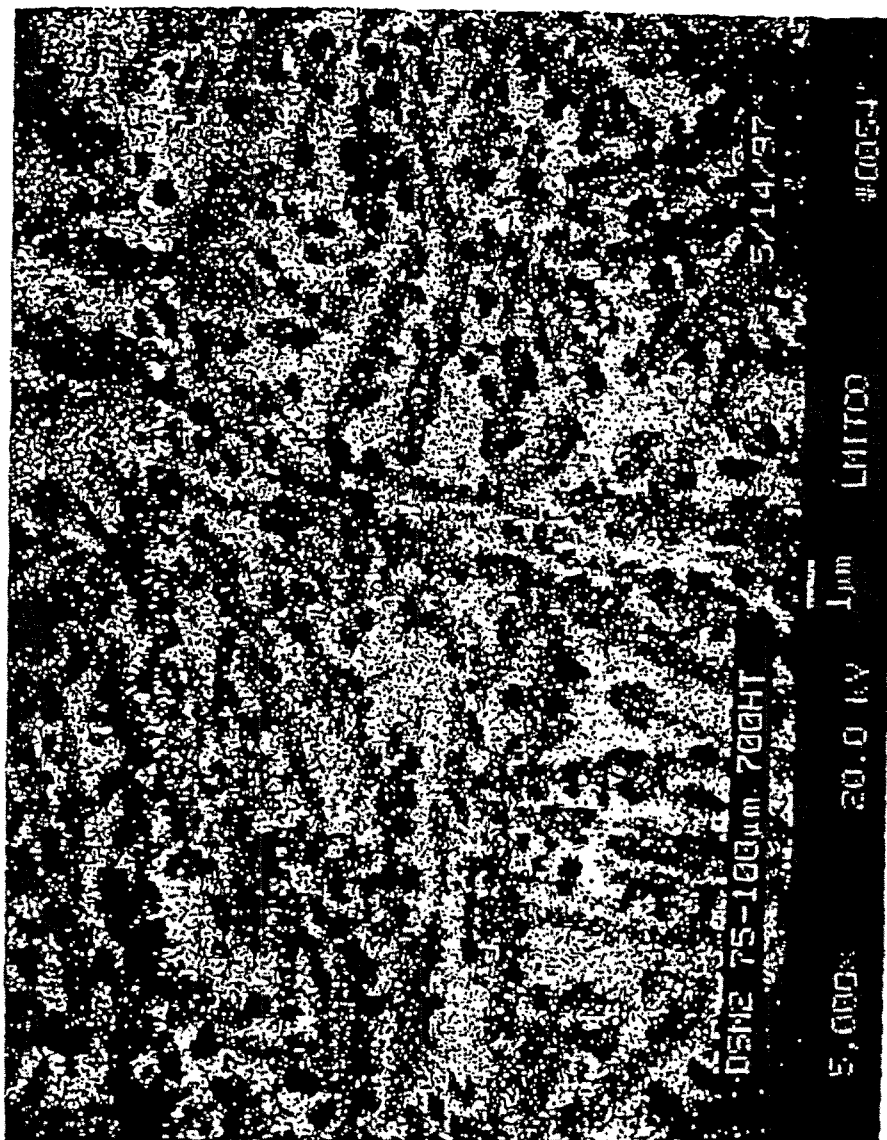


LEITZ 10

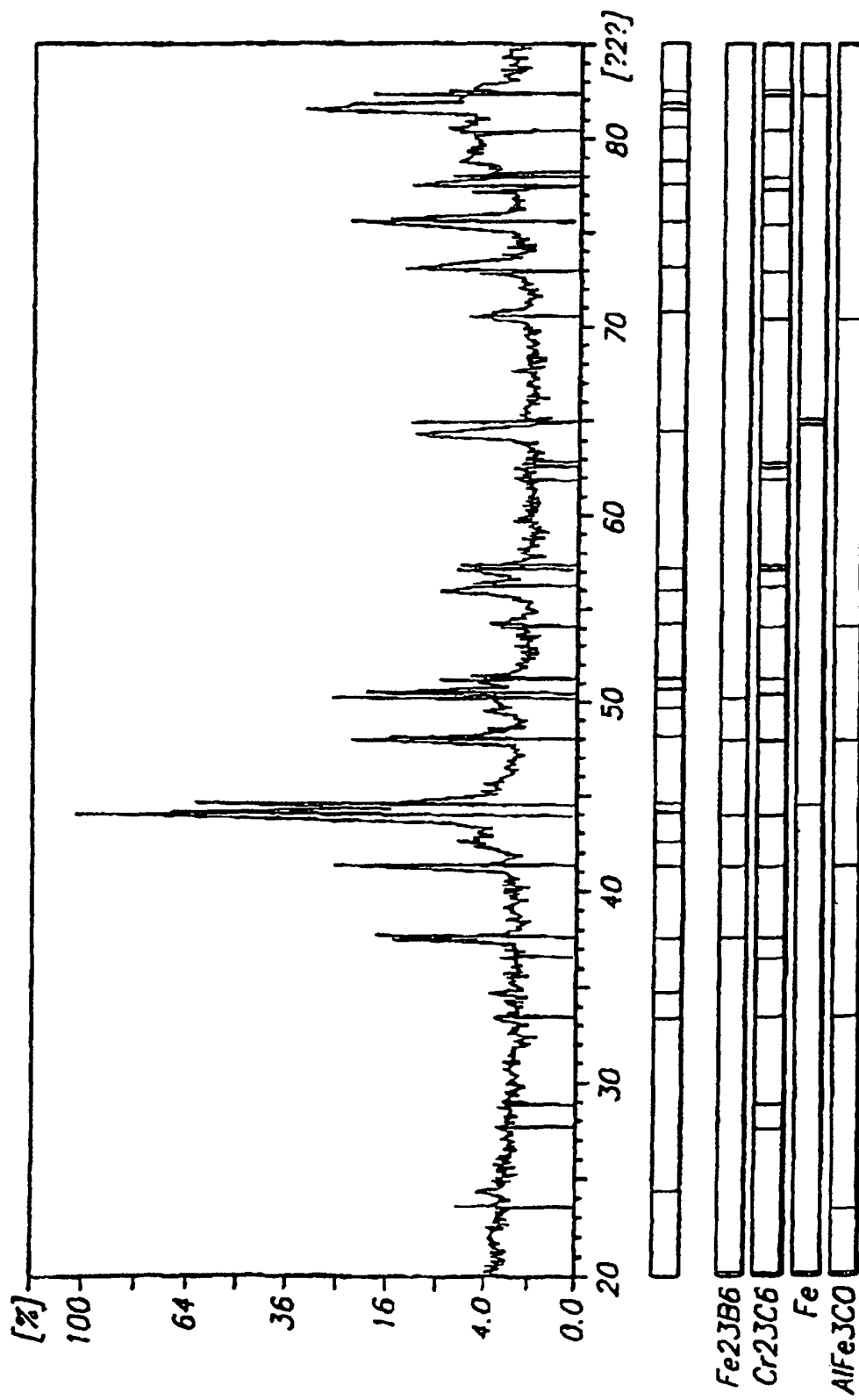




LEIS 11

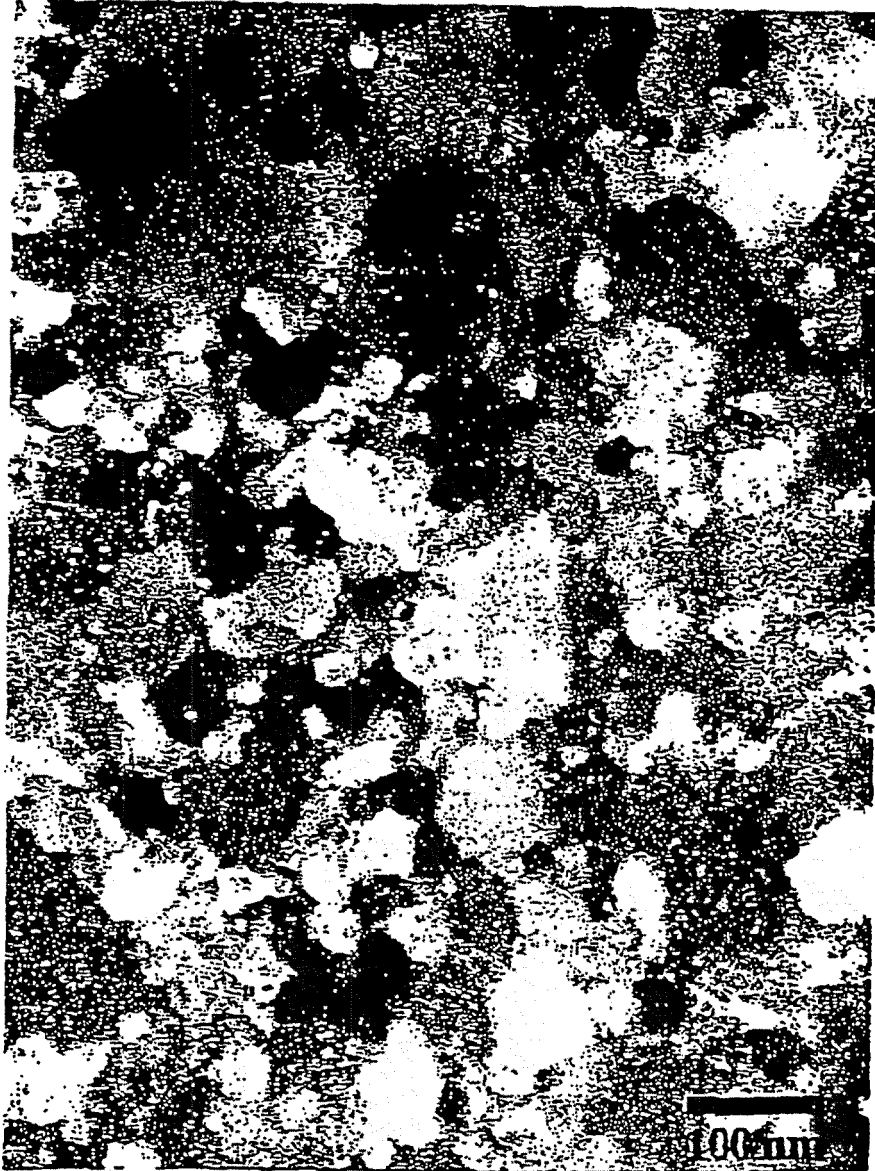


12



13

ES 2 264 068 T3



11 11 07 14

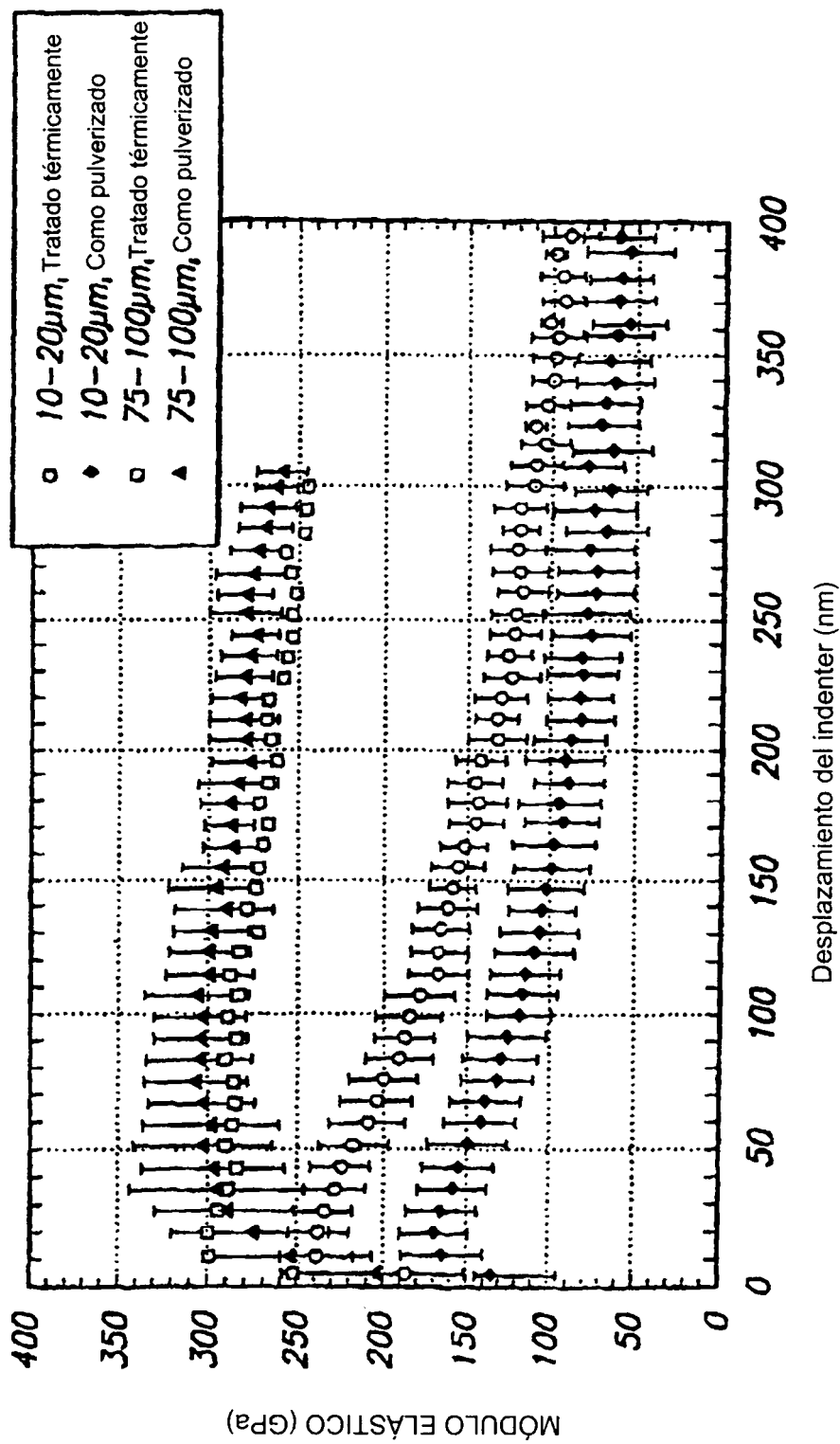
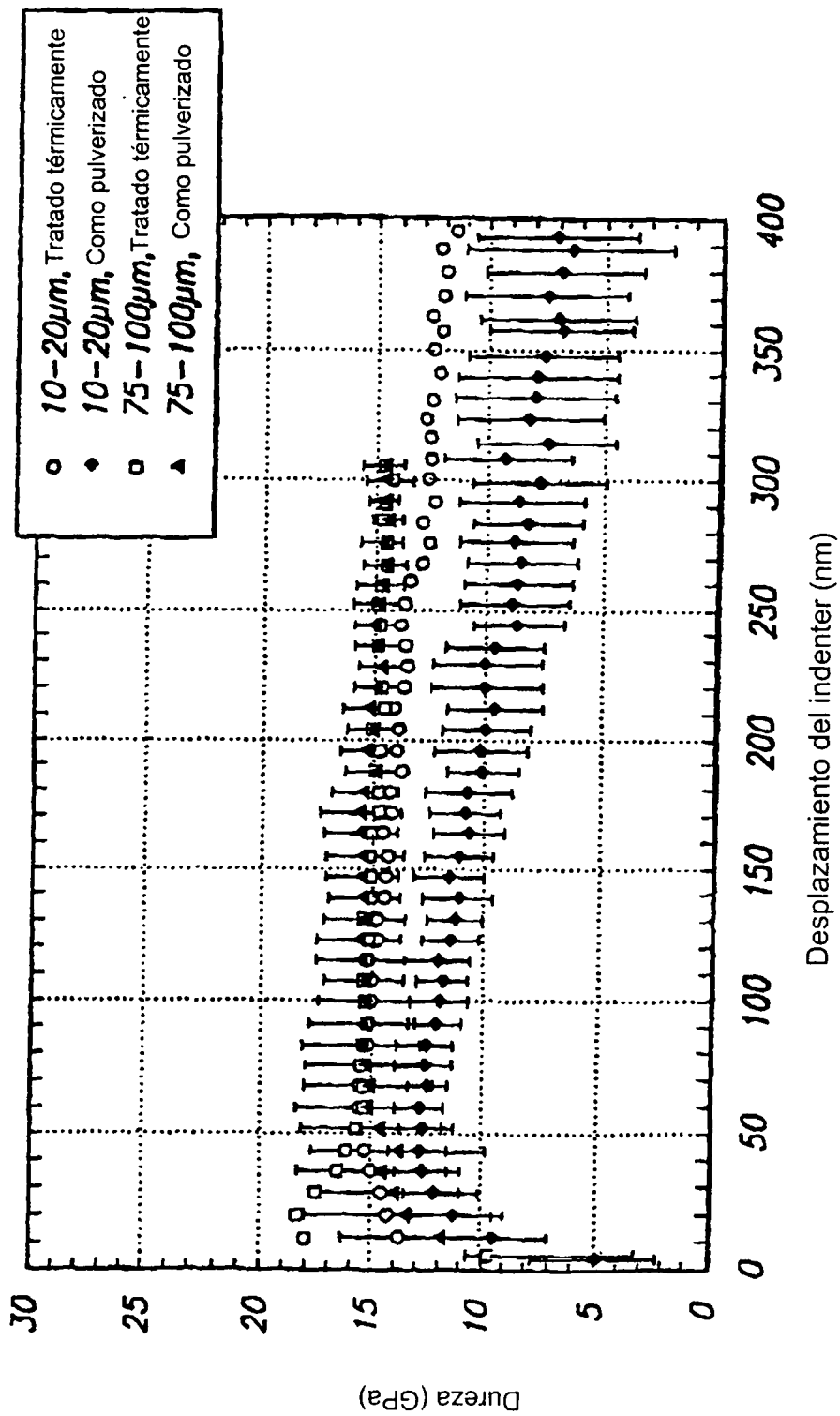
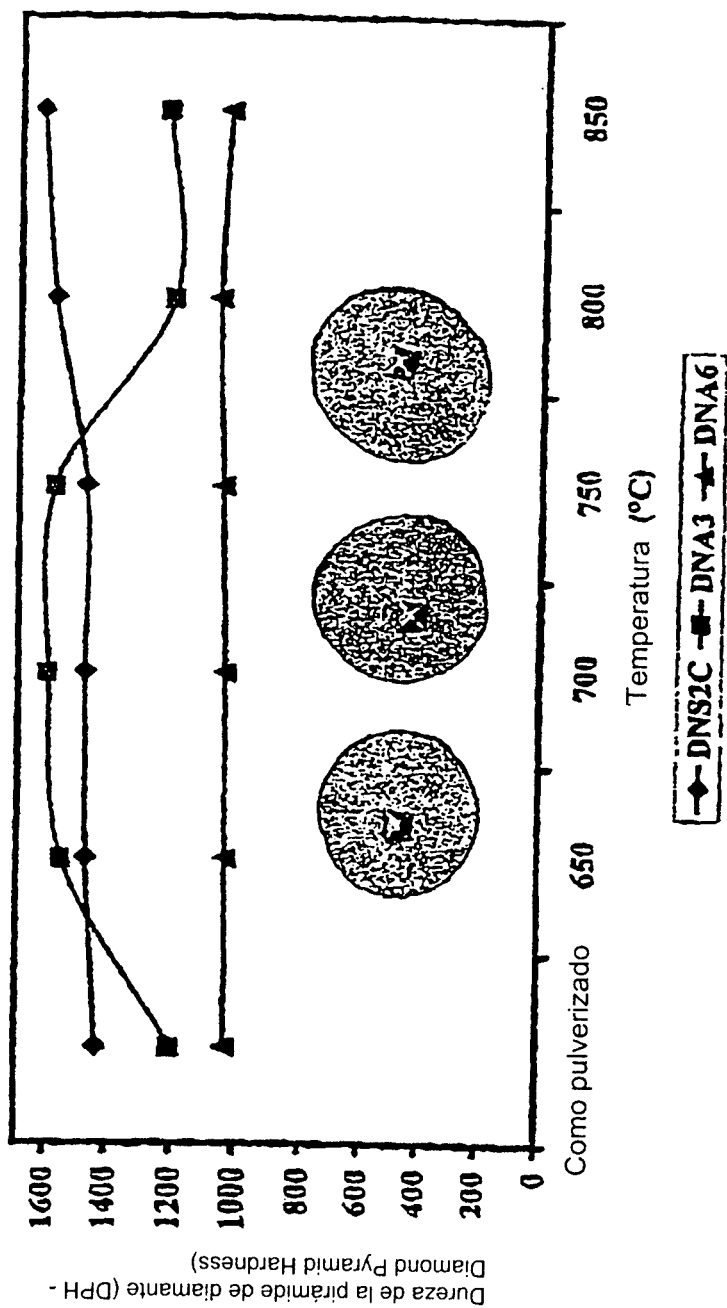


Fig 15



II 16



17



II II 07 18





II II 19