



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 369 693**

51 Int. Cl.:

C21D 1/56 (2006.01)

C21D 1/68 (2006.01)

C21D 9/52 (2006.01)

C22C 33/02 (2006.01)

C22C 38/02 (2006.01)

C22C 38/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03760193 .7**

96 Fecha de presentación : **15.01.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1552027**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

54

Título: **Materiales metálicos duros, recubrimientos metálicos duros, métodos de tratamiento de materiales metálicos y métodos de producción de recubrimientos metálicos.**

30

Prioridad: **13.06.2002 US 172095**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.12.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.12.2011

73

Titular/es: **Battelle Energy Alliance, L.L.C.**
P.O. Box 1625
Idaho Falls, Idaho 83415-3899, US

72

Inventor/es: **Branagan, Daniel, J.**

74

Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 369 693 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

Materiales metálicos duros, recubrimientos metálicos duros, métodos de tratamiento de materiales metálicos y métodos de producción de recubrimientos metálicos.

5 Origen contractual de la invención

Esta invención se realizó con el apoyo del Gobierno de los Estados Unidos con el número de contrato DE-AC07-99ID13727 y número de contrato DE-AC07-05ID14517, otorgado por el Departamento de Energía de Estados Unidos. El Gobierno de los Estados Unidos tiene ciertos derechos en la invención.

Campo técnico

15 La invención se refiere a materiales metálicos duros y métodos de formación de materiales metálicos duros.

Antecedentes de la invención

20 El acero es una aleación metálica que puede tener características de resistencia excepcionales, y que en consecuencia es comúnmente utilizado en las estructuras donde la resistencia es necesaria o ventajosa. El acero puede ser utilizado, por ejemplo, en los soportes principales de las estructuras de construcción, herramientas, componentes de motores y blindaje de protección de los armamentos modernos.

25 La composición del acero varía en función de la aplicación de la aleación. A los efectos de la interpretación de esta divulgación y las reivindicaciones que siguen, "acero" se define como cualquier aleación a base de hierro en la que ningún otro elemento único (además de hierro) está presente en más de 30 por ciento en peso, y para la que, los contenidos de hierro suponen al menos un 55 por ciento en peso y el carbono se limita a un máximo de 2 por ciento en peso. Además de hierro, las aleaciones de acero pueden incorporar, por ejemplo, manganeso, níquel, cromo, 30 molibdeno, y/o vanadio. Adecuadamente, el acero contiene normalmente pequeñas cantidades de fósforo, carbono, azufre y silicio.

El acero comprende disposiciones regulares de átomos, con disposiciones de apilamiento periódicas formando retículas en 3 dimensiones que definen la estructura interna de acero. La estructura interna (a veces llamada "micro-estructura") de aleaciones de acero convencionales siempre es metálica y policristalina (compuesta de muchos granos 35 cristalinos). Tanto la composición y métodos de procesamiento son factores importantes que afectan a la estructura y propiedades de un material de acero. En procesamiento convencional de acero, un aumento de dureza puede ser acompañado por una correspondiente disminución de tenacidad. Material de acero producido por métodos convencionales que aumentan la dureza de la composición puede resultar en un material de acero que es muy frágil.

40 El acero es normalmente formado por enfriamiento de una aleación fundida. Para las aleaciones de acero convencionales, la velocidad de enfriamiento determinará si la aleación se enfría para formar una estructura interna que comprende principalmente granos cristalinos, o, en raras ocasiones una estructura que es predominantemente amorfa (un llamado cristal metálico). En general, se comprueba que si la refrigeración tiene lugar lentamente (es decir, a un 45 ritmo menor que alrededor de 10^4 K/s), se producen granos de gran tamaño, mientras que si la refrigeración tiene lugar rápidamente (es decir, a una velocidad mayor o igual a alrededor de 10^4 K/s) se forman estructuras internas de granos microcristalinos, o, en determinados casos raros no encontrados en las composiciones convencionales de aleaciones de acero, se forma un cristal metálico amorfo. La composición particular de una aleación fundida determina en general si la aleación se solidifica para formar estructuras de grano microcristalinas o un cristal amorfo cuando la aleación se 50 enfría rápidamente.

Ambas estructuras internas de granos microcristalinos y estructuras internas de granos metálicos puedan tener propiedades que son deseables en aplicaciones específicas para el acero. En algunos usos, el carácter amorfo de 55 cristal metálico puede proporcionar propiedades deseadas. Por ejemplo, algunos cristales pueden tener resistencia y dureza excepcionalmente altas. En otras aplicaciones, se prefieren las particulares propiedades de las estructuras de grano microcristalino. Con frecuencia, si se prefieren las propiedades de una estructura de grano, tales propiedades se mejoran al disminuir el tamaño de grano. Por ejemplo, con frecuencia se pueden mejorar propiedades deseadas de granos microcristalinos (es decir, granos con un tamaño del orden de 10^{-6} metros) reduciendo el tamaño de grano al de los granos nanocristalinos (es decir, granos con un tamaño del orden de 10^{-9} metros). Es en general más problemático, 60 y no es posible en general utilizando los métodos convencionales, formar granos de tamaño de grano nanocristalino que formar granos de tamaño de grano microcristalino.

Es deseable desarrollar mejores métodos para la formación de materiales de acero de tamaño nanocristalino de grano. Además, es deseable desarrollar métodos de procesamiento de acero que puedan lograr una mayor dureza sin 65 una correspondiente pérdida de tenacidad.

Resumen de la invención

En un aspecto, la invención incluye un método para producir un material duro metálico de conformidad con la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas. Una mezcla de elementos se forma en una aleación y la aleación se enfría a una velocidad de menos que unos 5.000 K/s para formar un material metálico que tiene una dureza de más de aproximadamente 92 GPa. El material de preferencia tiene una composición total de elementos de menos de once elementos, con exclusión de las impurezas, tiene una temperatura de fusión entre alrededor de 1100°C y cerca de 1250°C y tiene una dureza de más de aproximadamente 9,2 GPa.

Material metálico que tiene la composición $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ ha sido divulgado por el solicitante en la US-A-6,258,185. Por lo tanto, todas las partes de la presente especificación concernientes a este material conocido no pertenecen a la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

Realizaciones preferidas de la invención se describen a continuación con referencia a los siguientes dibujos acompañantes.

Fig. 1 es una vista de un diagrama de flujo de bloques de un método comprendido por la presente invención.

Fig. 2 es una vista de un diagrama de flujo de bloques de un método de procesamiento comprendido por la presente invención.

Fig. 3 es una micrografía SEM de un polvo metálico producido por métodos de la presente invención.

Fig. 4 es una vista fragmentaria esquemática en sección transversal de un material metálico en un paso preliminar de procesamiento de un método de la presente invención.

Fig. 5 es una vista del material metálico de la fig. 4 mostrado en un paso de proceso posterior al de la fig. 4.

Fig. 6 es una vista fragmentaria esquemática en sección transversal de un sustrato de material metálico en una etapa de tratamiento de un proceso comprendido por la presente invención.

Fig. 7 muestra ejemplos de recubrimientos que comprenden $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ formados por deposición de oxígeno-gas combustible a alta velocidad en acero de aleación 4340, acero inoxidable 13-8 y sustratos de aluminio 7075.

Fig. 8 muestra una sección transversal indicativa de una porosidad de un recubrimiento de $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ de la fig. 7.

Fig. 9 muestra secciones transversales que demuestran porosidades de recubrimientos que comprenden $(\text{Fe}_{0,8}\text{aCr}_{0,2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$ depositados por deposición de plasma (Panel A), alta velocidad de deposición de oxígeno-gas combustible (Panel B), y deposición por arco con electrodo (Panel C).

Fig. 10 ilustra un barrido por difracción de rayos X de una superficie libre de 330 micras de espesor recubrimiento depositado con oxígeno-gas combustible de alta velocidad que comprende $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$.

Fig. 11 ilustra unos barridos por difracción de rayos X de una superficie libre (Panel A) y una superficie sustrato-interfaz (panela B) de un recubrimiento rociado por plasma de 1650 micras de espesor que comprende $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$.

Fig. 12 ilustra un barrido por difracción de rayos X de una superficie libre de espesor 0,6 cm (0,25 pulgadas) de recubrimiento formado por extendido con arco-electrodo utilizando un alambre que tiene composición $(\text{Fe}_{0,8}\text{aCr}_{0,2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$.

Fig. 13 ilustra los datos obtenidos del análisis térmico diferencial de polvo atomizado (gráfico superior), un recubrimiento oxi-combustible de alta velocidad (gráfico medio) y un recubrimiento distribuidor de plasma de la composición $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$. Las curvas muestran las transiciones cristal a cristalina de las formas probadas de la composición y la temperatura de fusión de las composiciones.

Fig. 14 ilustra datos de calorimetría de barrido diferencial adquiridos de un recubrimiento de 0,6 cm (0,25 pulgadas) de espesor formado por deposición por arco-electrodo de composición $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$. El gráfico muestra la transición cristal a cristalina del revestimiento.

Fig. 15 muestra micrografías SEEM y los correspondientes patrones de difracción de área seleccionada de un material metálico producido a partir de una composición que comprende $(\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_{73}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$ por métodos de la presente invención después de tratamiento térmico durante una hora a 700°C (Panel A), 750°C (Panel B) o 800°C (Panel C).

ES 2 369 693 T3

Fig. 16 muestra micrografías SEM y los correspondientes patrones de difracción de área seleccionada de un material metálico producido a partir de una composición que comprende $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$ por métodos de la presente invención después de tratamiento térmico durante una hora a 800°C (Panel A), 700°C (panel B) o 800°C (Panel C).

Fig. 17 es una micrografía SEM de un recubrimiento que comprende $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ utilizando deposición HVOF seguida por tratamiento durante una hora a 600°C.

Fig. 18 ilustra patrones de difracción de rayos X medidos (Panel A) y refinados de Rietveld (calculado, Panel B) de un recubrimiento de oxígeno-gas combustible de alta velocidad que comprende la composición $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$ después de tratamiento térmico del recubrimiento durante 1 hora a 750°C.

Fig. 19, panel A muestra un ejemplo de una banda de acero revestida con $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ hasta un espesor de aproximadamente 200 micras. El recubrimiento se aplica mediante alta velocidad de deposición del oxígeno-combustible. Panel B y Panel C muestran los efectos sobre el recubrimiento durante la flexión de la banda revestida.

Fig. 20 muestra una placa plana de metal base con una capa de unos 200 micras de espesor de $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ formada por deposición a alta velocidad de oxígeno-combustible. Placas idénticamente formadas se usaron para mostrar el resultado de una placa tal como formada (Panel A), una placa después de ser repetidamente golpeada en el lado recubierto (Panel B) o en el lado del sustrato (Panel C), y una placa después de deformación plástica importante (Panel D).

Fig. 21 ilustra mediciones tensión real-deformación real obtenidas a partir de cintas metálicas que comprenden cristal metálico de la composición $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$. Las curvas gráficas reflejan datos obtenidos a 20°C a una velocidad de deformación 10^{-3} s^{-1} (Panel A); a 450°C (Panel B) a velocidades de deformación de 10^{-4} s^{-1} (círculos cerrados) y 10^{-2} s^{-1} (círculos abiertos); a 500°C (Panel C) a velocidades de deformación de 10^{-4} s^{-1} (círculos cerrados), 10^{-2} s^{-1} (círculos abiertos) y 10^{-1} s^{-1} (triángulos); y a 550°C (Panel D) a velocidades de deformación de 10^{-1} s^{-1} (círculos abiertos) y 10^{-2} s^{-1} (círculos cerrados).

Fig. 22 ilustra mediciones tensión real-deformación real obtenidas a partir de cintas metálicas de la composición $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$ después de la cristalización. La curva refleja los datos obtenidos a 750°C a una velocidad de deformación de 10^{-4} s^{-1} . La cristalización se logró mediante el calentamiento de la composición por encima de la temperatura de cristalización pero por debajo de la temperatura de fusión de la composición.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Esta divulgación de la invención se presenta en cumplimiento de los fines constitucionales de las Leyes de Patentes de los EE.UU. para "promover el progreso de la ciencia y técnicas útiles" (artículo 1, sección 8).

La invención abarca la metodología para la formación de materiales metálicos de acero cristalino y para la formación de materiales de acero que tienen microestructuras compuestas a escala nanocristalina, los métodos de utilización de estos materiales de acero, y abarca también la composición materna del acero. Un proceso que abarca la presente invención se describe en general en relación con el diagrama de bloques de la fig. 1. En un primer paso (A) una mezcla de elementos se forma. Tal mezcla comprende una composición de acero como se indica en la reivindicación 1.

En aspectos particulares de la presente invención, la mezcla comprenderá por lo menos dos de B, C y Si. La mezcla puede comprender B, C y Si, y en realizaciones particulares la mezcla puede comprender B, C y Si en una relación atómica $\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$. En aspectos particulares de la presente invención, la mezcla puede contener al menos un metal de transición que puede ser, por ejemplo, seleccionado del grupo que consiste de W, Mo, Cr y Mn. Además, la mezcla puede contener Gd.

Las mezclas de la invención presente comprenden preferiblemente menos de once elementos, y pueden preferiblemente comprender menos de nueve elementos. Además, las mezclas puede abarcar tan sólo dos elementos. En realizaciones particulares, la mezcla puede consistir esencialmente o puede consistir en menos de once elementos.

En general, las mezclas de la presente invención se compone de cuatro hasta ocho elementos.

Mezclas ejemplares que se pueden utilizar en la metodología de la presente invención son: $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_a\text{Si}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_a\text{Si}_5$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{Mo}_2\text{B}_{12}\text{C}_5\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{W}_5$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{14}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{72}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Gd}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Gd}_2$, y $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{74}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_4\text{Si}_1$.

En el paso (B) de la fig. 1, la mezcla se puede formar en una aleación. El paso (b) de formación de la aleación puede comprender, por ejemplo, fusión de una composición en una atmósfera de argón.

ES 2 369 693 T3

En el paso (C) de la figura 1, la aleación puede ser enfriada para formar un material duro que comprende una masa sólida. El enfriamiento de aleaciones convencionales de acero para formar los materiales sólidos abarca típicamente enfriar a una velocidad de al menos 5000 K/s, a fin de lograr un acero duro sólido. A los efectos de la presente descripción, el enfriamiento a una velocidad de por lo menos unos 5000 K/s puede ser referido como refrigeración rápida. El enfriamiento rápido se puede lograr por una serie de procesos diferentes, incluyendo, por ejemplo, hilado por fusión, atomización de gas, atomización centrífuga, atomización de agua y temple por impacto. Según el Paso (C) de la invención de la figura 1 comprende un enfriamiento lento (enfriamiento a una velocidad inferior a 5000 K/s) para formar un material sólido duro. El enfriamiento lento de una aleación puede utilizar métodos como fusión por arco, fundición, moldeo en arena, fundición a cera perdida, etc. La velocidad de enfriamiento y la dureza resultante del material metálico duro puede variar en función de la particular composición de la mezcla utilizada para formar la aleación.

Además, a diferencia de composiciones de aceros convencionales que se enfrían rápidamente para lograr alta dureza, composiciones de aleación particular de la presente invención pueden lograr dureza extrema (más de aproximadamente 9,2 GPa) mediante enfriamiento lento.

El material duro sólido formado en el paso (C) de la Fig. 1 puede comprender una temperatura de fusión, por ejemplo, entre alrededor de 1100°C y 1550°C. El material sólido duro formado en el paso (C) de la figura 1 no se limita a una forma específica y puede ser, por ejemplo, un material fundido incluyendo pero no limitado a una forma de lingote. La formación de un material sólido duro por los pasos de proceso mostrados en la fig. 1 puede comprender técnicas estándar de metalurgia, incluyendo pero no limitado a, fusión por arco, fundición a la cera perdida, moldeado en arena, conformado por colada y laminado con colada.

La dureza medida (PAM) para lingotes en bruto de composiciones seleccionadas abarcadas por la presente invención se muestran en la Tabla 1. Los lingotes se cortaron por la mitad con una sierra de diamante, metalo-gráficamente montados y probados para dureza, con cada valor de la dureza obtenido representando un promedio de diez mediciones. Como se muestra en la Tabla 1, los lingotes de fundición resultantes pueden abarcar una dureza tan alta como 14.9 GPa.

A pesar de que la aleación enfriada en forma de masa sólida puede comprender una gran dureza, la dureza puede estar acompañada de tenacidad muy baja. Debido a la baja tenacidad, lingotes formados como se describe anteriormente pueden ser muy frágiles y puede romperse al impacto, como, por ejemplo, cuando se golpean con un martillo. Sin embargo, contrariamente a una disminución observada en tenacidad que acompaña a mayor dureza en los materiales producidos por el procesamiento de acero convencionales, el procesamiento adicional del material en masa sólida por los métodos de la invención (véase más adelante) puede producir materiales teniendo a la vez extrema dureza y tenacidad aumentada en relación a la forma de lingotes.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 369 693 T3

TABLA 1

Dureza de lingotes	
Composición de lingote	Dureza (GPa)
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_3$	10,3
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$	10,8
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_5$	11,1
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$	11,2
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5$	11,9
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5$	12,1
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{78}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{12}\text{C}_5\text{Si}_1$	12,1
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{W}_5$	12,3
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_5$	12,3
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{14}\text{C}_5\text{Si}_1$	12,3
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$	12,3
$\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5$	12,5
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$	12,7
$\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$	13,2
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$	13,4
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$	13,7
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$	14,0
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{72}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Gd}_1$	14,4
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{12}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Gd}_{2,}$	14,7
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{74}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_4\text{Si}_1$	14,9
*fuera de la invención	

El procesamiento adicional y alternativo de la aleación del paso (B) de la figura 1 y el material duro sólido del paso (C) de la fig. 1 se describen de manera general en relación con el diagrama de bloques de la figura 2. Una aleación de acuerdo a los métodos de la presente invención puede comprender una aleación fundida, como se muestra en el paso (D) de la fig. 2 La aleación fundida puede solidificarse en el paso (E) por rápida refrigeración o enfriamiento lento de acuerdo con los métodos descritos anteriormente. El material solidificado se puede someter a un paso más en el proceso (F) para formar un polvo. Por otra parte, la aleación fundida del paso (D) puede ser directamente objeto de etapa (F) de formación de polvo.

El paso de procesar el material sólido de la etapa (E) a forma de polvo puede abarcar, por ejemplo, varias etapas convencionales de molienda o trituración o métodos de atomización, como, por ejemplo, atomización por gas, agua, o centrífuga para producir un polvo metálico.

Puede ser ventajoso procesar un material sólido para formar polvo utilizando técnicas de atomización ya que tal proceso puede producir grandes cantidades de polvo estable, no reactivo de un rango de tamaño deseado en un solo paso. Los métodos de atomización pueden producir polvos esféricos que pueden ser especialmente ventajosos ya que las partículas esféricas pueden fluir fácilmente permitiendo un paso mejorado a través de un dispositivo de deposición térmica (ver más abajo). La naturaleza esférica de partículas de polvo producidas a partir de un lingote de acero duro de composición de aleación se muestra en la fig. 3.

ES 2 369 693 T3

La formación de partículas de polvo por atomización puede formar partículas de polvo que comprenden por lo menos alguna microestructura amorfa. Debido a las altas capacidades de formación de cristal de composiciones de la presente invención, la solidificación rápida durante la atomización permite la producción directa de partículas de cristal amorfo. En realizaciones particulares, puede ser deseable producir partículas amorfas y por lo tanto limitar o eliminar la necesidad de refundición de las partículas durante el depósito posterior. Composiciones particulares procesadas por métodos de la presente invención pueden producir polvos que comprenden hasta 100% de estructura amorfa.

Como se muestra en la fig. 2, polvo metálico de la etapa (F) se puede formar a partir de una aleación fundida de la etapa (D) sin la inclusión de la etapa de solidificación (E). Esta formación directa de polvo se puede lograr mediante la utilización de métodos rápidos de solidificación tales como el enfriamiento por radiación, el enfriamiento por convección, o enfriamiento por conducción, o bien por cualquiera de los métodos de atomización discutidos anteriormente con respecto al procesamiento de un material sólido metálico a forma de polvo. Las ventajas discutidas anteriormente con respecto a la atomización del material sólido se aplican por igual a la atomización de una aleación fundida según los métodos de la presente invención.

Antes de una etapa de aplicación superficial (H) de la fig. 2, el polvo metálico de la etapa F puede ser adicionalmente procesado por clasificación (clasificando el polvo en función del tamaño de partícula (no se muestra)). Esta clasificación puede abarcar, por ejemplo, cribado secuencial y etapas de clasificación por aire. Los tamaños de partículas de polvo producidas por métodos de la presente invención pueden comprender tamaños de entre cerca de 10 μm a unos 450 μm . La clasificación de las partículas del polvo se puede utilizar para obtener un determinado tamaño de partícula o una gama de tamaños de utilidad para una técnica de deposición de material elegida. En realizaciones particulares, la clasificación puede ser utilizada para producir un polvo que comprende un tamaño de partícula de unas 10 a unas 100 micras.

Aún en la fig. 2, un polvo producido por los métodos descritos puede opcionalmente utilizarse para la producción de un alambre en el paso (G), que a su vez puede ser utilizado para su aplicación a una superficie en el paso (H). La etapa de formación de alambre (G) de la fig. 2 se analiza con más detalle con referencia a las figs. 4 y 5.

Con referencia en primer lugar a la fig. 4, la formación de alambre puede comprender proveer una banda de metal 20 que puede tener una primera composición, y proporcionar un polvo producido por métodos de la presente invención. La composición de la banda metálica 20 y la composición del polvo 22 se pueden combinar para formar una composición de alambre deseada para la deposición posterior u otras aplicaciones. El polvo 22 comprende un polvo producido por los métodos de la presente invención discutidos arriba. La composición de la banda de metal 20 no se limita a cualquier composición específica y puede ser elegida para completar la composición de polvo de 22 para formar la composición de alambre deseada.

La banda de metal 20 puede combinarse con el polvo 22 y procesarse ulteriormente para formar alambre 24 como se muestra en la fig. 5. La combinación de la banda de metal y el polvo puede abarcar, por ejemplo, la formación de un alambre con núcleo utilizando técnicas convencionales de laminado/extrusión en donde el material en polvo forma un núcleo 28 y la banda de metal forma una envoltura alrededor del núcleo 28. El alambre 24 no está limitado a un diámetro específico y puede incluir, por ejemplo, un diámetro de cerca de 0.089 cm (0,035 pulgadas) a cerca de 0.478 cm (0,188 pulgadas). En realizaciones particulares, un diámetro de alambre preferido puede ser 0.159 cm (1/16 pulgadas).

Una composición total del alambre 24 que comprende las composiciones combinadas de núcleo 28 y envoltura 26, puede incluir al menos 55% de hierro en peso, y puede comprender boro. La composición total de 24 hilos puede de preferencia comprender menos de once elementos. En realizaciones particulares, la composición total de alambre de 24 puede consistir esencialmente de menos de 11 elementos. Preferiblemente, la composición total del alambre 24 puede comprender o puede consistir esencialmente en 2-7 elementos además de hierro. Otros elementos distintos del hierro presentes en la composición total comprenden B y pueden incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de C, P y Si. En realizaciones particulares el alambre 24 puede comprender 2,3 o todos de C, B, P y Si. El alambre 24 puede, por ejemplo, comprender C, Si y B presentes en la composición total en una proporción atómica de $\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$. La composición total puede además contener uno o más de W, Mo, Cr, Mn, Al y Gd.

Composiciones totales ejemplares que pueden ser comprendidas por el alambre 24 incluyen: $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_3$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_5$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_8$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{12}\text{C}_5\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{W}_5$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{14}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{72}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Gd}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Gd}_2$, y $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{74}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_4\text{Si}_1$.

El polvo utilizado para la formación de alambre no se limita a una microestructura específica y puede comprender desde cerca de 0 a cerca de 100% de estructura amorfa (cristal metálico). Preferiblemente, el polvo utilizado para la formación de alambre comprenderá una composición que, cuando aleado con la envoltura metálica del alambre, producirá una composición de aleación capaz de formación de cristal metálico. La composición final del alambre producido por la presente invención puede preferiblemente comprender una fracción de volumen aportado por el polvo de cerca de 10% a cerca de 60%.

ES 2 369 693 T3

El rango de tamaño de las partículas de polvo utilizadas en la formación de alambre de acuerdo con los métodos descritos no se limita a un valor específico. Ya que la formación de alambre no requiere un tamaño específico de polvo, la formación de alambre de acuerdo a los métodos descritos puede utilizar cualquier polvo no clasificado o clasificación de polvo que incluya tamaños que estén fuera de los rangos preferidos de tamaño de partículas para diferentes técnicas de deposición de polvo.

Volviendo a la fig. 2, el polvo de la etapa (F) o el alambre de la etapa (G) puede ser utilizado para tratar una superficie en el paso (H). El material metálico en forma de polvo o en forma de alambre se puede aplicar a una superficie en el paso (H) para formar una capa o recubrimiento sobre la superficie. La aplicación de una materia prima en polvo o alambre se describe con más detalle con referencia a la fig. 6.

Como se muestra en la fig. 6, se proporciona un sustrato 50 para el tratamiento de una superficie 51. La superficie 51 puede abarcar una superficie metálica, como, por ejemplo, una superficie de acero convencional, una superficie de aluminio, una superficie de acero inoxidable, una superficie de acero para herramientas o cualquier otra superficie metálica. Alternativamente, la superficie 51 puede comprender un material no metálico como, por ejemplo, un material cerámico. Polvo o alambre, por ejemplo polvo o alambre producidos por los métodos descritos anteriormente, se puede utilizar como materia prima para la deposición sobre la superficie de 51. Técnicas de tratamiento de superficies ejemplares para deposición de materia prima sobre la superficie 51 incluyen las técnicas de deposición térmica donde la materia prima se alimenta a un dispositivo de deposición 52. La materia prima se puede convertir en un aerosol 54 y rociada sobre la superficie 51 para formar una capa de material 56. La deposición térmica no se limita a una técnica específica, y puede incluir, por ejemplo, un sistema de plasma de alta presión, un sistema de plasma de baja presión, un sistema de pistola de detonación, un sistema de recubrimiento de diamante, un sistema de oxígeno-gas combustible de alta velocidad (HVOF), un sistema de arco-electrodo de rodillo doble o rodillo simple, o un sistema arco-electrodo de alta velocidad. Ejemplos de recubrimientos HVOF de la composición $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5Si_1Al_4$ rociada se muestran en la fig. 7.

Antes de cualquier tratamiento posterior, la capa rociada 56 puede abarcar una microestructura que incluye por lo menos algún cristal metálico. La cantidad de estructura amorfa en la capa 56 dependerá del método de la deposición, las condiciones de la deposición, y la composición de la materia prima. Aplicada, la capa 56 comprende una dureza mayor que aproximadamente 9,2 GPa. Normalmente, la capa 56 comprenderá una dureza de entre alrededor de 9,2 GPa y cerca de 15.0 GPa.

La dureza de una capa como depositada puede verse afectada por la porosidad. Puede ser ventajoso producir una capa o recubrimiento que comprende una porosidad baja, ya que la porosidad aumentada de un material puede dar lugar a una disminución correspondiente en la dureza del material. Como se muestra en la fig. 8, la capa 56 puede tener una porosidad tan baja como 0.06%. Normalmente, la capa 56 comprenderá una porosidad inferior o igual a 5% (correspondiente a una densidad de capa superior o igual a cerca de 95%). La fig. 9 muestra porosidades de recubrimientos $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{16}C_4Si_1Mn_2$ formados por tres técnicas diferentes de deposición de recubrimiento. El recubrimiento por plasma mostrado en el panel A tiene una porosidad de 0,9%, el recubrimiento HVOF en el Panel B tiene una porosidad del 0,7%, y el revestimiento de arco-electrodo mostrado en el Panel C tiene una porosidad de 3,3%. La Tabla 2 muestra la dureza determinada para cada una de las tres capas mostradas en la fig. 9. Como se comprenderá por los expertos en el arte, la porosidad de la capa 56 se puede aumentar si se desea mediante la incorporación de oxígeno durante la deposición del recubrimiento, o por recubrimiento con parámetros de recubrimiento no optimizado.

A veces es deseable tener una capa de mayor porosidad, por ejemplo, para absorber aceite.

TABLA 2

Propiedades recubrimientos producidos por varias técnicas de deposición			
PROPIEDAD	Recubrimiento HVOF	Recubrimiento Plasma	Recubrimiento arco-electrodo
Porosidad (%)	0,7	0,9	3,3
Dureza cuando depositado	10,0 GPa	11,0 GPa	12,7 GPa
Dureza tras 1 h a 700°C	14,5 GPa	13,5 GPa	135 GPa

ES 2 369 693 T3

Los estudios de difracción de rayos X realizados en el lado de superficie libre de una capa única cuando depositada de 330 micrómetros de espesor muestran una falta de microestructura ordenada de gran alcance, como se muestra en la fig. 10, lo que indica una estructura amorfa del recubrimiento. La capa depositada 56 puede comprender alguna estructura amorfa medible, puede comprender estructura principalmente amorfa (más del 50% de la microestructura), o puede comprender hasta 100% de estructuras amorfas.

Debido a la falta de microestructura ordenada de largo alcance en el cristal metálico, la presencia de una capa 56 de botones de cristal metálico a formarse en la ausencia de cualquier capa interfacial (como capa de unión), entre la capa de recubrimiento 66 y la superficie 51 como se muestra en la fig. 6. Una capa interfacial no es necesaria ya que hay poco o ningún desajuste de estructura cristalina entre el material de la superficie 51 y la capa de recubrimiento 56, debido a la presencia de microestructura amorfa dentro de la capa 56. Aunque la Fig. 6 muestra la ausencia de una capa de interfase, es de entenderse que la invención abarca realizaciones en donde se proporciona una capa interfacial (no mostrado).

A pesar de la fig. 6 muestra una sola capa 56, ha de entenderse que el recubrimiento puede abarcar un espesor multicapa de (no se muestra). La capa depositada 56 puede abarcar un espesor multicapa de cerca de 25 micras a cerca de 6500 micras. Si se utiliza materia prima en polvo, la capa 56 de preferencia puede abarcar un espesor de varias capas de cerca de 250 micras a unas 350 micras. Si se utiliza alambre como materia prima, la capa 56 de preferencia puede abarcar un espesor multicapa de unos 750 micras a cerca de 1500 micras.

Un recubrimiento que comprende un espesor de múltiples capas se puede formar, por ejemplo, depositando secuencialmente capas individuales de acuerdo con los métodos descritos anteriormente. Exploraciones por difracción de rayos X del lado de la superficie libre (Fig. 11A) y el lado del sustrato de la superficie (después de deslaminación, fig. 11 B) de un recubrimiento multicapa de espesor 1650 micras muestran, que se mantuvo una estructura amorfa durante un proceso de deposición de plasma multicapa. La Fig. 12 muestra una exploración por rayos X que indica la estructura amorfa de un recubrimiento multicapa de 0,635 cm (1/4 pulgada) de espesor formado por la deposición por arco electrodo de doble rodillo.

Se realizó análisis térmico diferencial (DTA) para mostrar la transformación cristal a cristalino de una materia prima en polvo atomizado, un recubrimiento HVOF y un recubrimiento de deposición por plasma, de la composición $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$. Las exploraciones DTA mostradas en la Fig. 13, en combinación con mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC), indican que la materia prima en polvo comprendía 46% de estructura de cristal, el recubrimiento HVOF comprendía 41% estructura de cristal y el recubrimiento por plasma contenía 86% estructura de cristal. La traza DSC mostrada en la fig. 14 se obtuvo de un revestimiento arco-electrodo de 0,635 cm (1/4 de pulgada) de espesor de la composición $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$, además de comprender una dureza considerable de por lo menos unos 9.2 GPa, la capa depositada 56 puede comprender una tenacidad sustancial que se incrementa en relación con una tenacidad de la masa sólida aleada refrigerada de la composición correspondiente (descrito anteriormente). Por ejemplo, cuando se alcanza una densidad máxima la capa como depositada 56 puede comprender un alargamiento de rotura de hasta un 60%.

Volviendo a la fig. 2, una vez que un material metálico se ha aplicado a una superficie en el paso (H), el material metálico puede tratarse adicionalmente en la etapa (I) para desvitrificar parte o la totalidad del cristal metálico presente en el material metálico para formar cristalino que tiene tamaño de grano nanocristalino. La etapa de desvitrificación (I) puede dar lugar a una mayor dureza de la capa desvitrificada en relación con la capa como depositada.

El paso de desvitrificación (I) puede comprender tratamiento térmico de la capa como depositada que abarca calentar a una temperatura desde por encima de la temperatura de cristalización de la aleación particular a menos que la temperatura de fusión de la composición de aleación de la capa, y puede comprender calentar desde entre 1 minuto a cerca de 1000 horas. El paso de desvitrificación (I) comprenderá normalmente calentar desde cerca de 550°C a alrededor de 850° 0 entre unos 10 minutos y alrededor de 1 hora.

El tratamiento térmico de material de cristal metálico permite un cambio de fase de estado sólido en donde el cristal amorfo metálico se puede convertir en una o más fases sólidas cristalinas. La desvitrificación de estado sólido de la estructura de cristal amorfo permite que se produzca la nucleación uniforme en todo el material amorfo para formar granos nanocristalinos en el cristal. La microestructura de matriz metálica formada por la desvitrificación puede abarcar una matriz de acero (hierro con intersticiales disueltos) o una matriz multi-fase compleja que comprende varias fases, una de las cuales es ferrita. La estructura de grano compuesto de la matriz metálica a escala nanocristalina puede lograr una combinación de propiedades mecánicas que se han mejorado en comparación con las propiedades que existirían con tamaños de grano más grande o con el cristal metálico. Estas propiedades mecánicas mejoradas pueden incluir, por ejemplo, alta resistencia y alta dureza y para composiciones particulares pueden incluir una tenacidad mantenida o incluso aumentada respecto a materiales que comprenden mayores tamaños de grano o que comprenden cristal metálico.

La estructura resultante de material desvitrificado puede comprender granos a nanoescala que comprenden de 50 a 150 nanómetros de tamaño de grano. Además, el material desvitrificado puede comprender precipitados de segunda fase en los límites de grano que tienen un tamaño de precipitado del orden de 20 nanómetros. Fig. 15, fig. 16 y la fig. 8 muestran micrografías TEM de la microestructura compuesta por materiales sometidos a tratamiento térmico formados por los métodos descritos. Refiriéndonos a la fig. 15, la microestructura nanocristalina de un material desvitrificado

ES 2 369 693 T3

(Fe_{0,8}Cr_{0,2})₇₉B₁₇W₂C₂ se muestra después de tratamiento a varias temperaturas durante una hora. Fig. 15. también muestra un patrón de difracción de área seleccionado para cada una de las tres condiciones de tratamiento. La Fig. 16 muestra la microestructura nanocristalina y patrones de difracción de área seleccionados de un material desvitrificado que comprende (Fe_{0,8}Cr_{0,2})₇₃Mo₂W₂B₁₆C₄Si₁Mn₂ después de tratamiento a diferentes temperaturas durante una hora.

La fig. 17 muestra una micrografía TEM de la microestructura nanocristalina de una capa desvitrificada que comprende Fe₆₃Cr₈Mo₂B₁₇C₅Si₁Al₄ que se formó mediante la deposición HVOF seguida de tratamiento térmico durante 1 hora a 750°C. La TEM indica una estructura a nanoescala con granos desde cerca de 75 nanómetros a cerca de 125 nm con precipitados de segunda fase de 20 nm en los límites de grano. La muestra que se ilustra en la fig. 17 se utilizó para obtener el barrido de datos de difracción de rayos X mostrado en la fig. 18, Panel A que fue a su vez refinado como se muestra en la fig. 18, Panel B para identificar la estructura de nanocompuestos resumida en la Tabla 3.

TABLA 3

Información de fase para (Fe _{0,8} Cr _{0,2}) ₇₃ Mo ₂ W ₂ B ₁₅ C ₄ Si ₁ Mn ₂ desvitrificado			
Fase	Sistema cristal	Grupo de espacio	Parámetros de retícula (Å)
α-Fe	Cúbico	Im3m	a = 2,902
Fe ₂ B	Tetragonal	14/mcm	a = 5,179, c = 4,299
Cr ₂₃ C ₆	Cúbico	Fm3m	a = 10,713

Como se muestra en la Tabla 4, un material nanocompuesto desvitrificado puede tener una dureza que se incrementa tanto como 5.2 GPa en relación con el material de cristal correspondiente (antes de la desvitrificación). Como la tabla 4 indica, métodos de la presente invención pueden ser utilizados para la producción de materiales de cristal duro o materiales nanocompuestos duros que tienen dureza aumentada sobre la forma de lingote correspondiente incluso para composiciones que tienen una dureza de menos de 9,2 GPa cuando producidos en forma de lingote.

TABLA 4

Dureza de aleaciones en lingote, de cristal, y condiciones de nanocompuestos			
Composición de aleación	Dureza (GPa)		
	Lingote	Cristal	Nanocompuestp
(Fe _{0,8} Cr _{0,2}) ₈₁ B ₁₇ W ₂	4,6	10,3	15,3
(Fe _{0,8} Mo _{0,2}) ₈₃ B ₁₇	5,1	10,5	15,0
(Fe _{0,8} Cr _{0,2}) ₇₉ B ₁₇ W ₂ C ₂	10,8	11,0	16,2
(Fe _{0,8} Cr _{0,2}) ₇₃ Mo ₂ W ₂ B ₁₅ C ₄ Si ₁ Mn ₂	12,3	11,3	15,2
Fe ₆₃ Cr ₈ Mo ₂ B ₁₇ C ₅ Si ₁ Al ₄	13,2	12,1	15,5

Varios métodos se utilizaron para medir las propiedades de los materiales desvitrificada producidos por métodos de la presente invención. La capacidad de adherirse a un material subyacente fue probado por métodos convencionales de ensayo, incluyendo ensayo de impacto de caída, ensayo de flexión y ensayo de erosión por impacto de partículas. Los recubrimientos fueron capaces de pasar estas tres pruebas. La Figura 19 ilustra la ductilidad elástica y plástica (resiliencia) de un recubrimiento que comprende Fe₆₃Cr₈Mo₂B₁₇C₅Si₁Al₄. Una banda de acero que ha sido recubierta con un espesor de aproximadamente 200 micras de material de recubrimiento por deposición HVOF se muestra en la Panel A. El Panel B y Panel C muestran la falta de astillado agrietamiento o desprendimiento de la capa del metal base tras la deformación de la banda de revestimiento.

Fig. 20, el Panel A muestra una capa de unos 200 micras de espesor de Fe₆₃Cr₈Mo₂B₁₇C₅Si₁Al₄ sobre una placa plana. Como se muestra, el recubrimiento muestra gran ductilidad y tenacidad, ya que es capaz de deformarse con el metal base, durante repetido martilleo en la parte de revestimiento (Panel B) o repetido martilleo en el lado del sustrato (Panel C). Además, no se detectaron grietas observables, desconchados o recubrimiento quitado tras la deformación severa de la placa (Panel D).

Las propiedades de tracción de la capa producida por métodos de la presente invención se midieron mediante la formación de cintas de metal de la composición a ensayar. Ambas cintas de cristal metálico (fig. 21) y cintas desvitrificadas (Fig. 22) se sometieron a varias velocidades de deformación en una serie de temperaturas. Las curvas tensión/deformación para de cristal metálico mostraron que un alargamiento hasta el 60% es posible (Fig. 21, panel A). La cinta desvitrificada puede exhibir superplasticidad, teniendo un elongación máxima hasta de cerca de 180% (Fig. 22).

La metodología descrita en este documento puede tener aplicación para una serie de usos, incluyendo pero no limitado a, usos tales como revestimientos de protección y de endurecimiento de cara. En estas aplicaciones, recubrimientos metálicos producidos por los métodos de la presente invención se pueden utilizar en superficies de piezas, dispositivos y máquinas para proteger tales superficies de uno o más de corrosión, erosión y desgaste. Estas aplicaciones pueden utilizar ya sea recubrimientos como depositados comprendiendo cristales metálicos o material desvitrificado comprendiendo estructura de nanocompuesto. Además, dichas aplicaciones pueden utilizar revestimientos que tienen alguna estructura de cristal metálico y estructura de nanocompuestos. Estas capas parcialmente cristal/parcialmente nanocompuesto se pueden formar, por ejemplo, formando de forma secuencial capas individuales y tratando térmicamente sólo capas específicas, o formando de forma secuencial una o más capas y individuales y tratando térmicamente sólo una parte de la una o varias capas.

Debido a la dureza de los materiales de cristal metálico como depositado formado por métodos de la presente invención, los recubrimientos pueden utilizar el material como depositado sin desvitrificación adicional. En otras aplicaciones donde se desea una mayor deseado, la desvitrificación completa puede llevarse a cabo y puede alcanzar hasta el 100% de la microestructura de nanocompuestos comprendiendo dureza extrema. El aumento en la dureza producido por métodos de la presente invención se puede lograr sin una pérdida acompañante de dureza, e incluso puede ir acompañada de una mayor tenacidad.

Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citadas por el solicitante tiene como único fin la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza cualquier responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

- US 6258185 A [0010]

REIVINDICACIONES

1. Un método de producir un material metálico duro, que comprende:

5 proporcionar una mezcla de elementos, donde la mezcla consiste en una composición seleccionada del grupo que consiste de $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_3$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_5$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_8$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{78}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{12}\text{C}_5\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{W}_5$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{14}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{I}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{72}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Gd}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Gd}_2$, y $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{74}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_4\text{Si}_1$

10 fundir la mezcla para formar la mezcla en una aleación; y

enfriar la aleación desde una temperatura a la que se formó a una velocidad inferior a 5000 K por segundo para formar un material metálico que tiene una dureza superior a 9,2 GPa.

2. El método de la reivindicación 1 en donde el material metálico está en forma de lingote.

20 3. El método de la reivindicación 1 en donde la aleación exhibe una temperatura de fusión de desde 1100°C a 1550°C.

4. Un material metálico producido de acuerdo con el método de la reivindicación 1 que muestra una temperatura de fusión de desde 1100°C a 1250°C.

25 5. El material metálico de la reivindicación 4 en donde el material es un material fundido.

6. Un método de formar una superficie endurecida en un sustrato, comprendiendo:

30 proporcionar una masa sólida que exhibe una primera dureza, la masa sólida estando formada por el método de la reivindicación 1;

procesar la masa sólida para formar un polvo;

35 aplicar el polvo a una superficie de un sustrato para formar inicialmente una capa teniendo una segunda dureza, por lo menos algo de la capa comprendiendo cristal metálico; y

40 convertir por lo menos algo del cristal metálico a un material cristalino que tiene un tamaño de grano nanocristalino, el convertir endureciendo la capa para formar una capa endurecida que tiene una tercera dureza que es mayor que la primera dureza y mayor que la segunda dureza.

7. El método de la reivindicación 6 en donde el polvo comprende una estructura amorfa.

45 8. El método de la reivindicación 6 en donde la conversión comprende el calentamiento de la capa a una temperatura entre 600°C y una temperatura de fusión del cristal metálico.

9. El método de la reivindicación 6 en donde la capa endurecida comprende una microestructura de nanocompuesto teniendo un tamaño de grano de 75 nm a 125 nm y teniendo precipitados de segunda fase de alrededor de 20 nm en los límites de grano.

50 10. El método de la reivindicación 6 en donde la capa se forma en la superficie de un sustrato en la ausencia de una capa interfacial.

55 11. El método de la reivindicación 6 en donde la aplicación del polvo a la superficie comprende al menos uno de una deposición térmica por rociado de plasma, deposición térmica por chorro de diamante y deposición térmica de oxígeno-gas combustible a alta velocidad.

12. El método de la reivindicación 6 comprendiendo además:

60 antes de la aplicación del polvo a la superficie, combinar el polvo con una banda de metal para formar un alambre, el alambre teniendo una composición final comprendiendo al menos 55% de hierro en peso y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de Si, C, P y B, y

65 en donde la aplicación del polvo de la superficie comprende por lo menos uno de deposición por arco-electrodo de doble rodillo, deposición por arco-electrodo de simple rodillo y deposición por arco-electrodo de alta velocidad.

ES 2 369 693 T3

13. Un método de protección de una superficie, que comprende:

proporcionar una superficie, y

5 aplicar una capa inicialmente formada de un material formado por el método de la reivindicación 1; en la superficie, la capa inicialmente formada exhibiendo una dureza inicial de al menos 9,2 GPa y un alargamiento a tracción de 0,5% a 60%.

10 14. El método de la reivindicación 13 en donde la superficie es una superficie metálica.

15. El método de la reivindicación 13 en donde la capa formada inicialmente comprende una estructura amorfa.

16. El método de la reivindicación 13 comprendiendo además:

15 convertir la capa inicialmente formada en una capa endurecida que comprende una dureza aumentada, la dureza aumentada siendo mayor que la dureza inicial.

20 17. El método de la reivindicación 16 en donde la capa endurecida comprende una microestructura de nanocompuestos teniendo un tamaño de grano de 75 nm a 125 nm, y teniendo precipitados de segunda fase de 20 nm en los límites de grano.

25 18. Un material de recubrimiento duro que comprende un material metálico producido por el método de la reivindicación 1 y que tiene por lo menos alguna estructura desvitrificada que comprende un tamaño de grano nanocristalino, el material de recubrimiento duro teniendo un alargamiento de tracción de 5% a 180%.

19. El material de recubrimiento duro de la reivindicación 18 que comprende una porosidad inferior o igual a 5%.

30 20. El material de recubrimiento duro de la reivindicación 18 que comprende una porosidad inferior o igual a 1%.

35

40

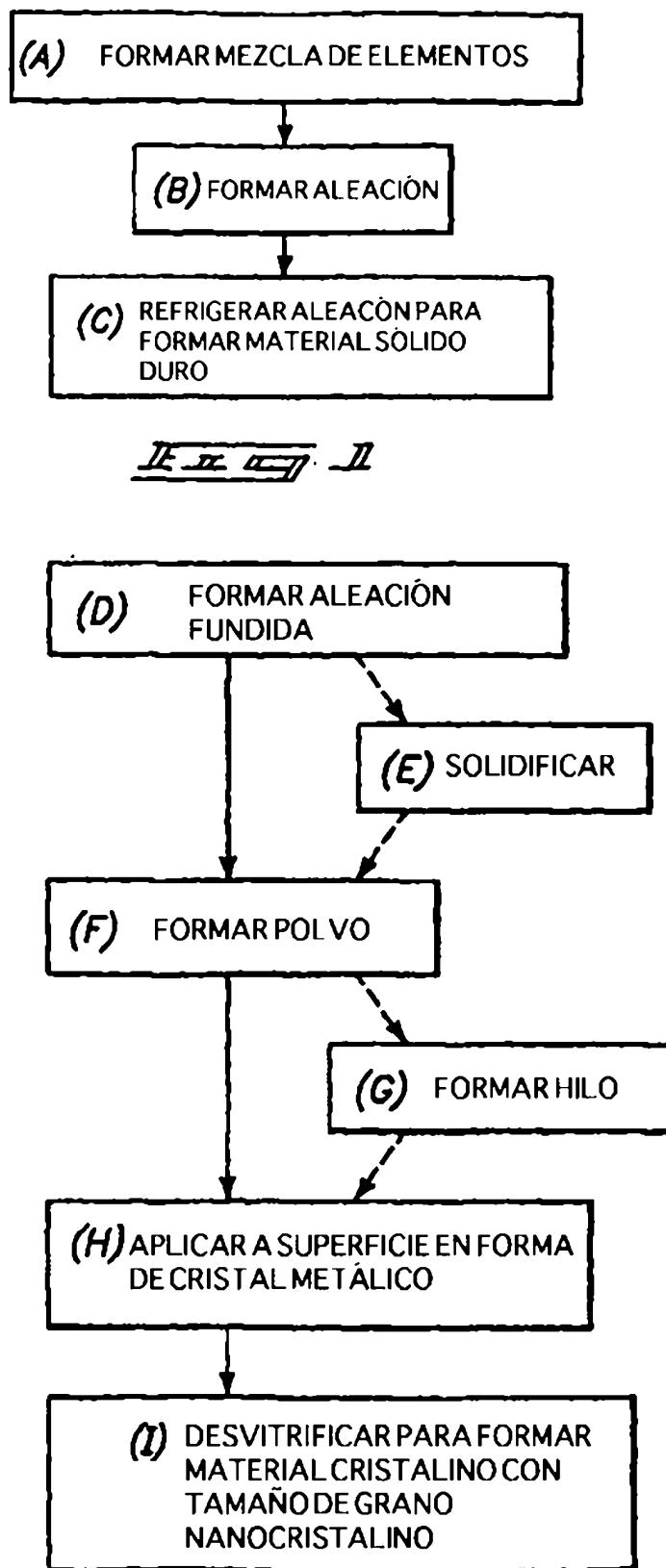
45

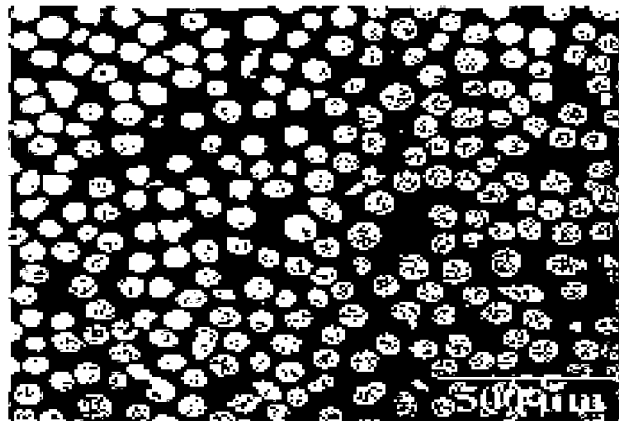
50

55

60

65





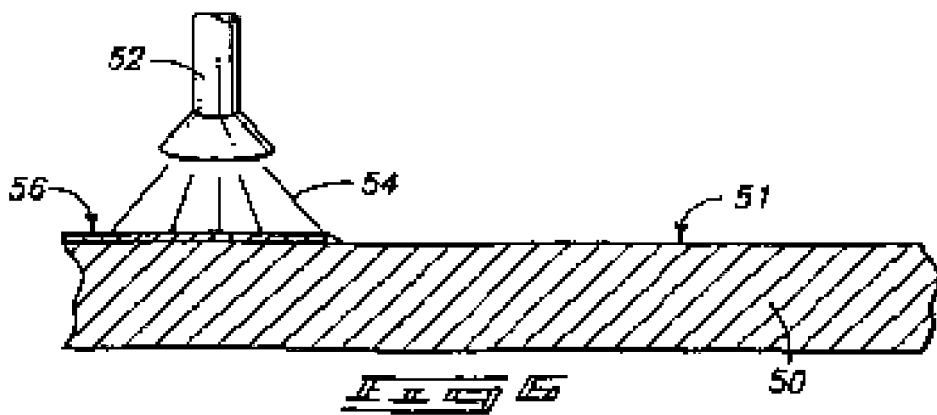
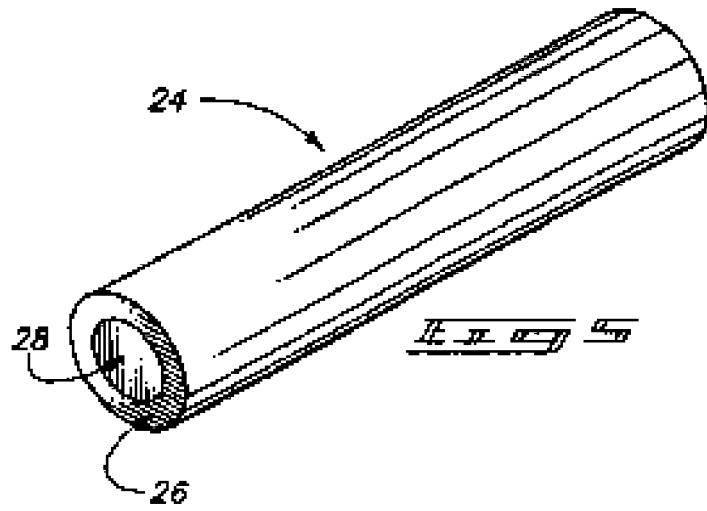
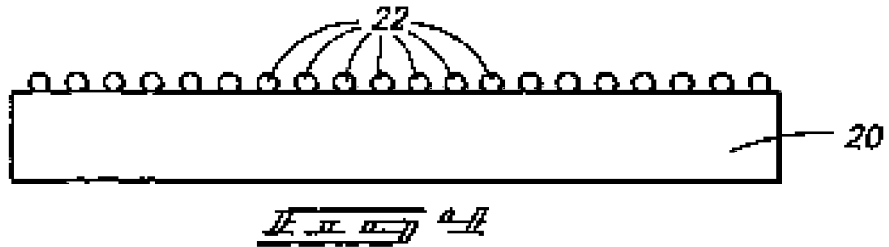




Fig. 1

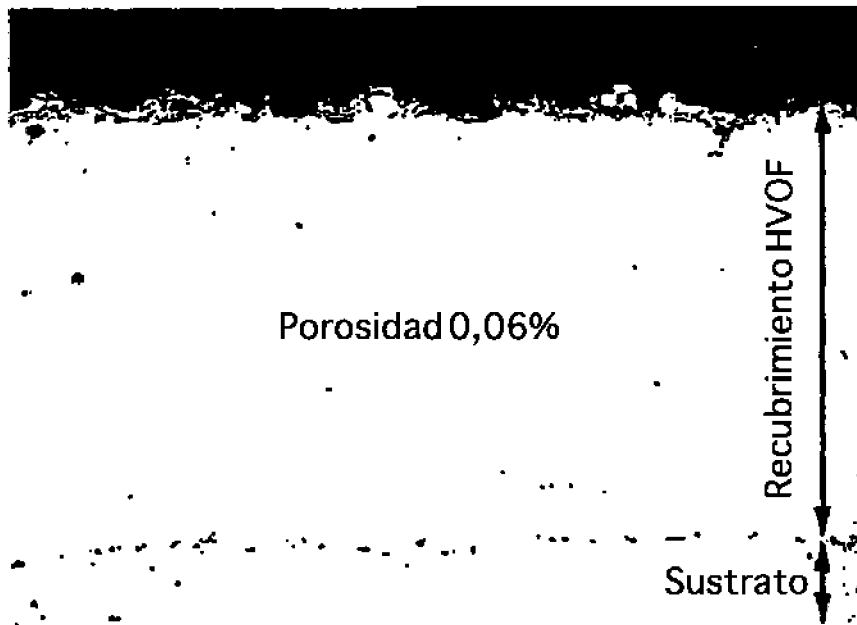
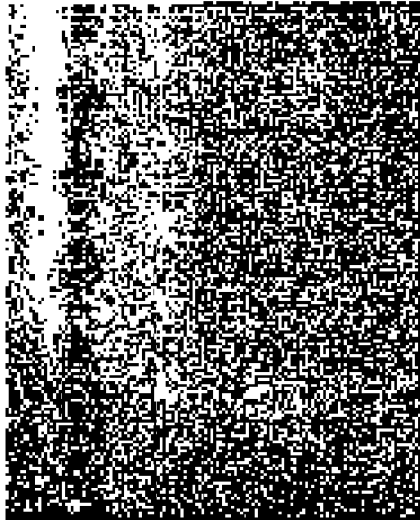


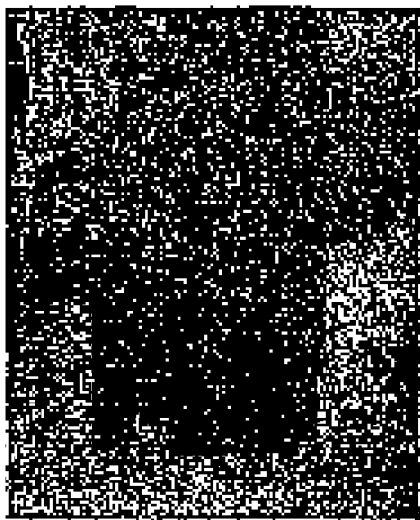
Fig. 2



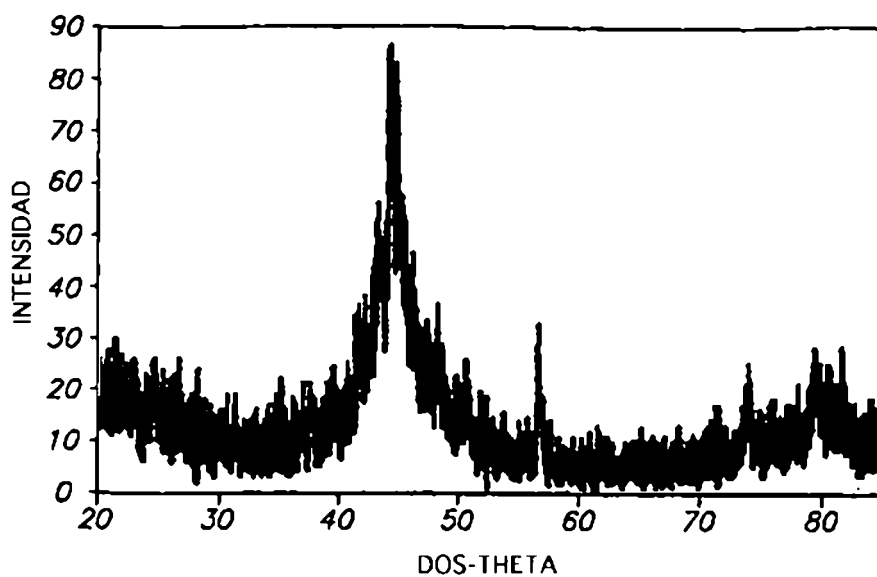
250x



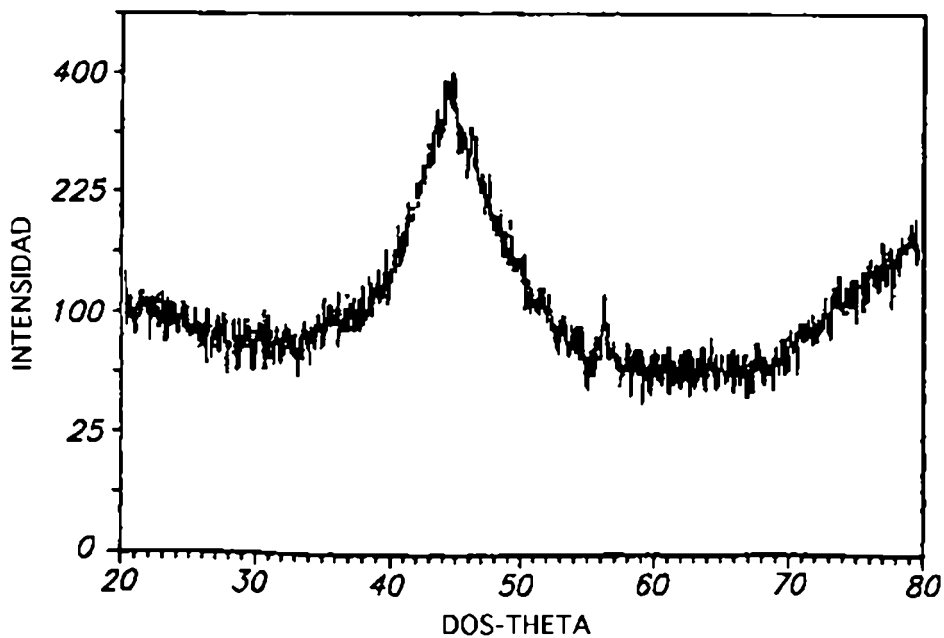
250x



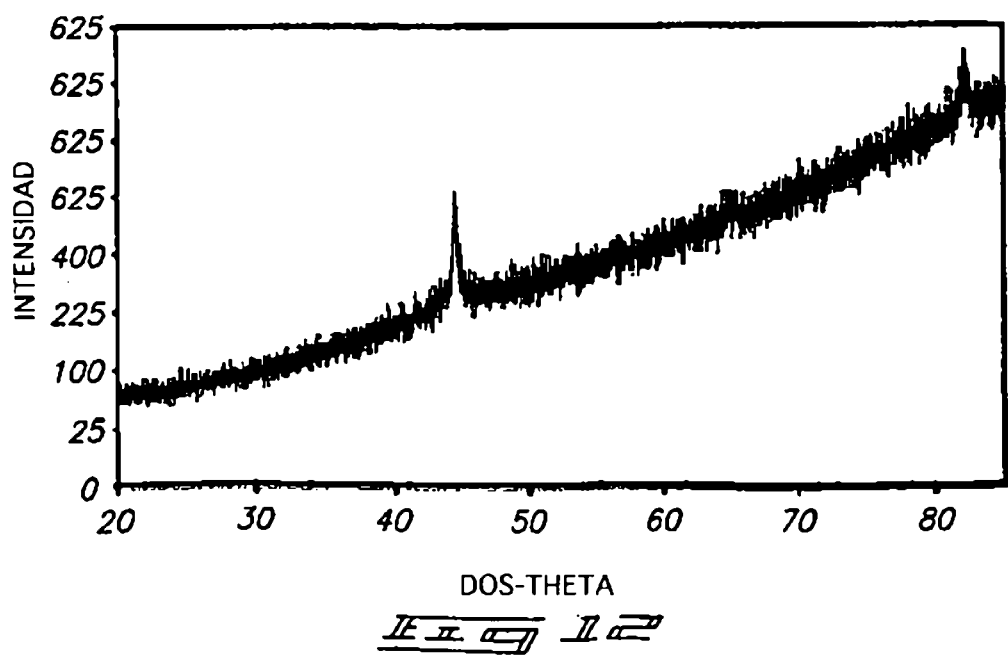
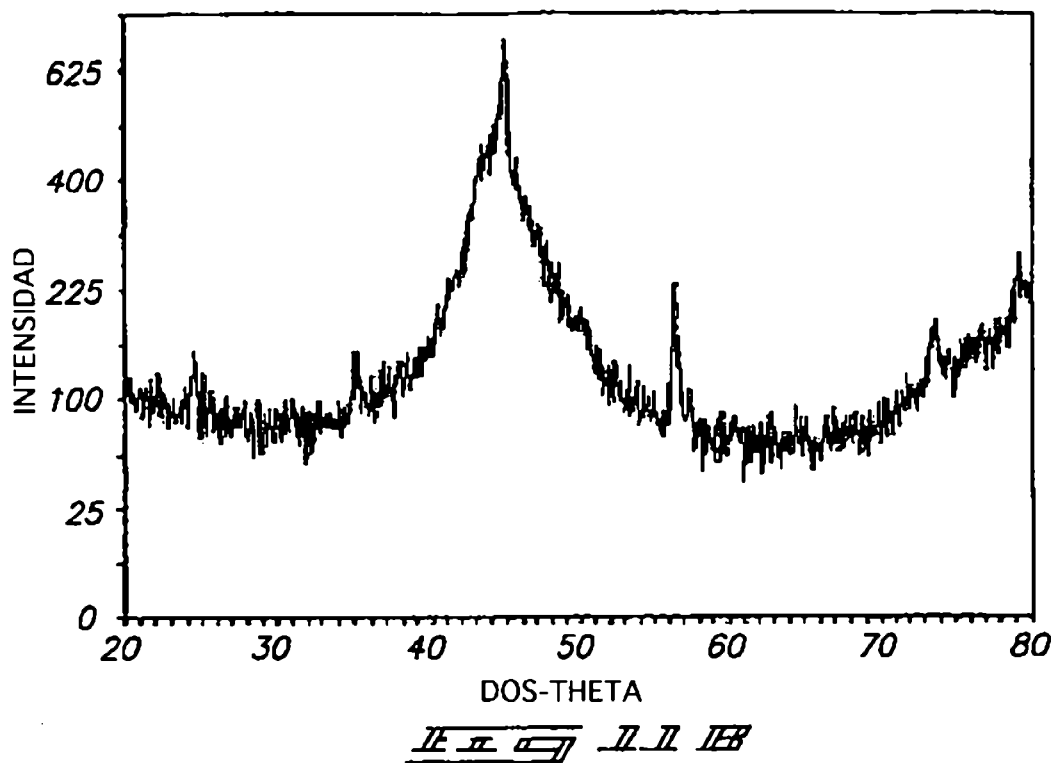
250x

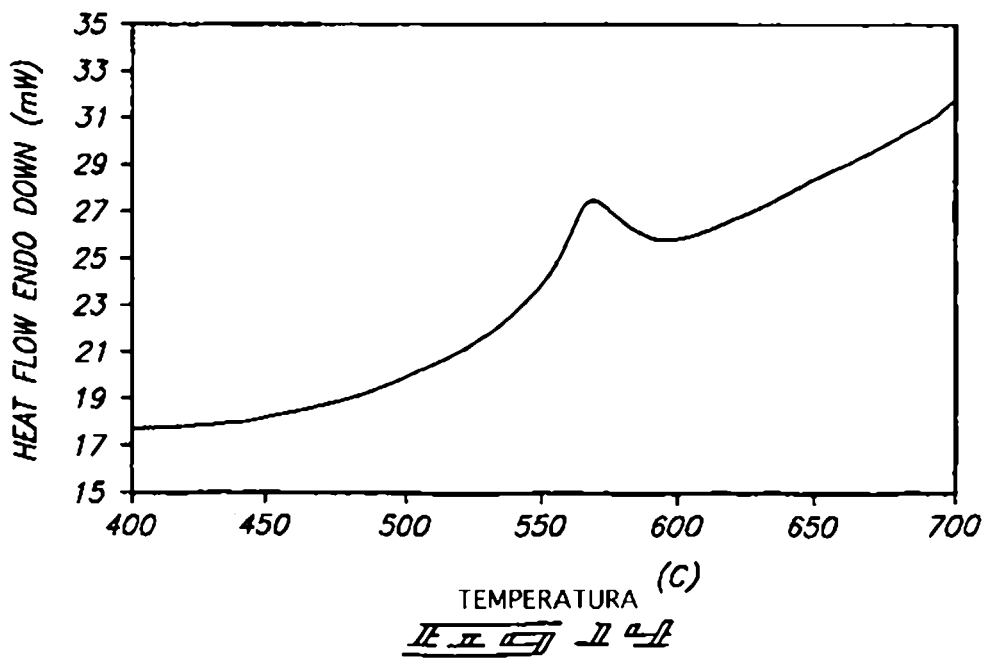
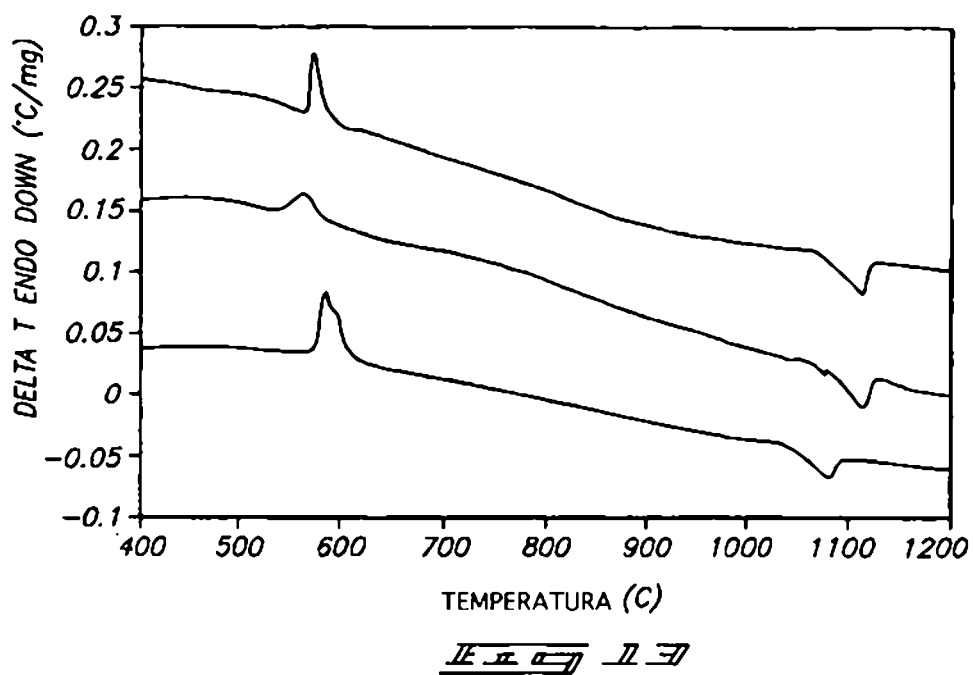


II II II II



II II II II







ES 15C



ES 15B



ES 15A



1150 1150 1150



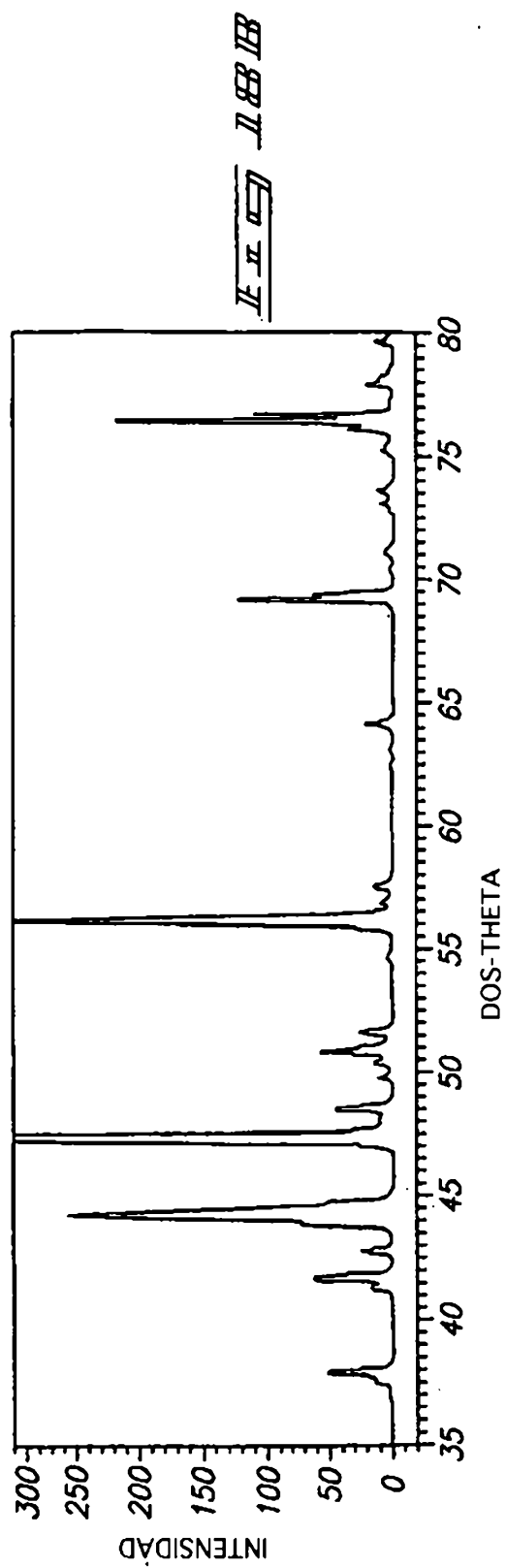
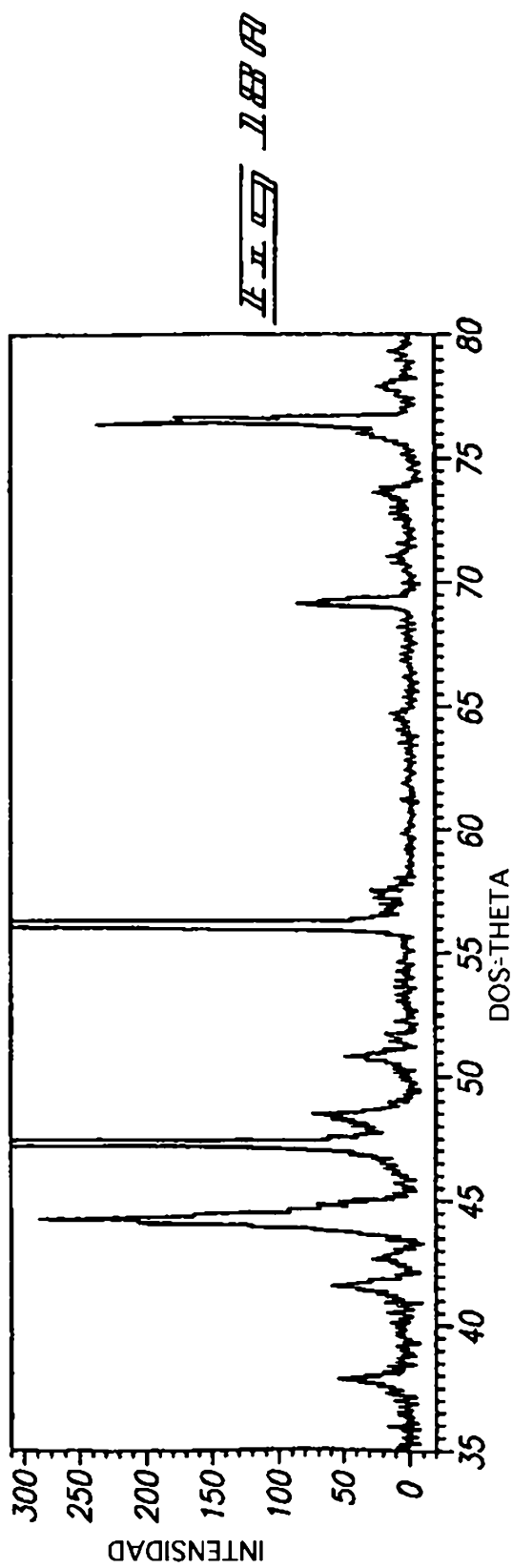
1150 1150 1150



1150 1150 1150



Il. 11. 11. 11. 11.





ES 2 369 693 T3

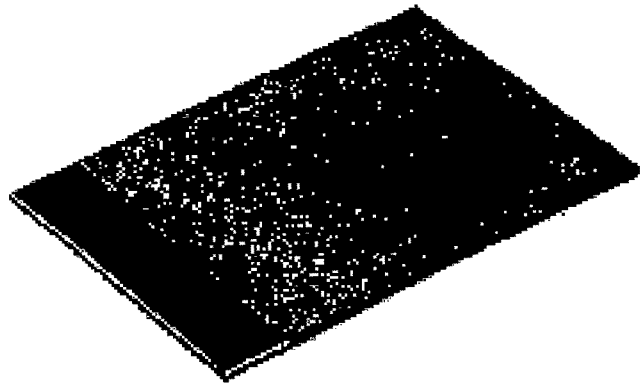


ES 2 369 693 T3

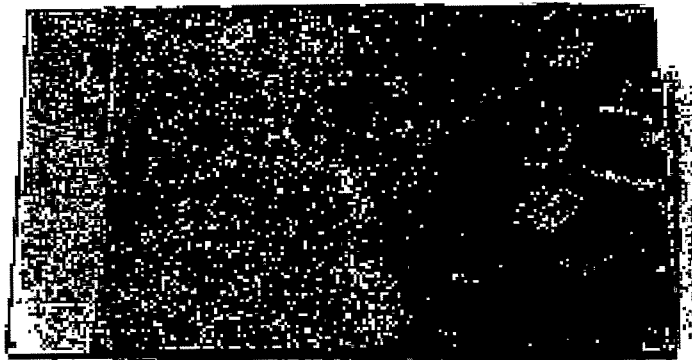


ES 2 369 693 T3

ES 2 369 693 T3



ES 20A



ES 20B



ES 20C

ES 2 369 693 T3

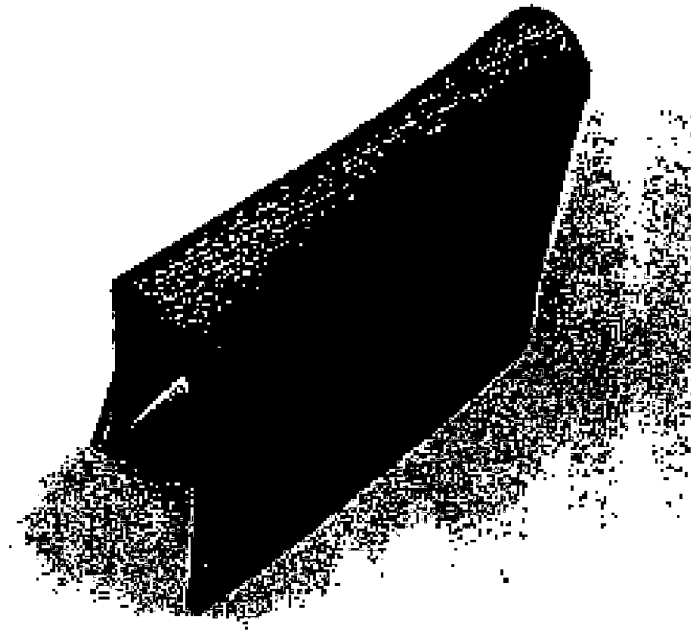


FIG 20 D

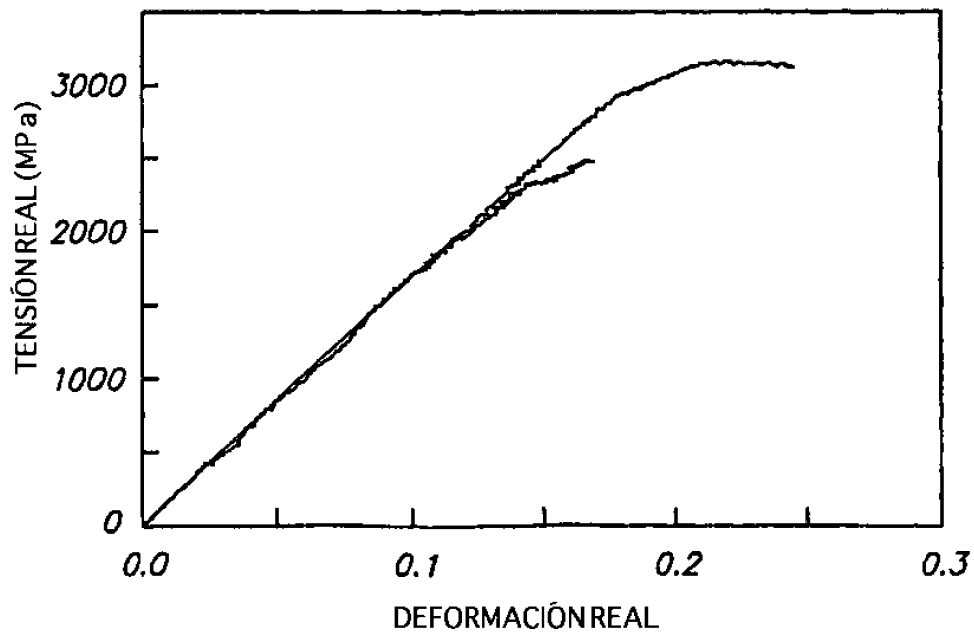


FIG 21 A

