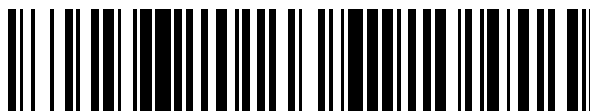


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 738**

51 Int. Cl.:

C22C 38/02 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)
C22C 33/00 (2006.01)
C22C 45/02 (2006.01)
C22C 38/22 (2006.01)
C22C 38/26 (2006.01)
C22C 38/32 (2006.01)
C22C 38/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2006 E 06734457 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 1848837**

54 Título: **Mejora de la estabilidad del vidrio, de la capacidad de formación de cristales y de afinado microestructural**

30 Prioridad:

11.02.2005 US 57400

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2015

73 Titular/es:

**THE NANOSTEEL COMPANY, INC. (100.0%)
272 West Exchange Street, Suite 300
Providence, RI 02903 , US**

72 Inventor/es:

**BRANAGAN, DANIEL, JAMES;
MARSHALL, CRAIG, M. y
MEACHAM, BRIAN**

74 Agente/Representante:

ARPE FERNÁNDEZ, Manuel

ES 2 531 738 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

Mejora de la estabilidad del vidrio, de la capacidad de formación de cristales y de afinado microestructural.

5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a los vidrios metálicos, y más concretamente, a aleaciones de base hierro y Cr-MO-W con base hierro que contienen cristales, y más específicamente, a la adición de Niobio a dichas aleaciones.

10 ANTECEDENTES

[0002] La tecnología convencional del acero se basa en la manipulación de una transformación de estado sólido denominada transformación eutectoide. Mediante este proceso, las aleaciones de acero se calientan en una región monofásica (austenita) refrigerándose o enfriándose posteriormente a diversas velocidades de enfriamiento, a fin de formar estructuras polifásicas (es decir, ferrita y cementita). En función de la forma en que se enfría el acero, puede obtenerse una gran variedad de microestructuras (es decir, perlita, bainita y martensita) que presentan un amplio abanico de propiedades.

[0003] Otro enfoque de la tecnología siderúrgica lo constituye la denominada desvitrificación del vidrio, mediante la cual se obtienen aceros con microestructuras masivas a nanoescala. El material precursor de la solución sólida sobresaturada es un líquido super-refrigerado, denominado vidrio metálico. Al sobrecalentarse, el precursor del vidrio metálico se transforma en múltiples fases sólidas mediante desvitrificación. Los aceros desvitrificados forman microestructuras características específicas a nanoescala, análogas a las que se forman mediante la tecnología del acero convencional, como las descritas en el documento US 4.365.994.

[0004] Durante al menos 30 años, desde el descubrimiento de los vidrios metálicos, se ha sabido que podía hacerse que las aleaciones de base hierro se convirtiesen en vidrios metálicos. No obstante, y salvo contadas excepciones, estas aleaciones vítreas con base hierro han tenido una escasa capacidad de formación de cristales, y el estado amorfo tan sólo podía obtenerse con unas velocidades de enfriamiento muy elevadas ($>10^6$ K/s). De este modo, estas aleaciones sólo pueden procesarse mediante unas técnicas que consiguen un enfriamiento muy rápido, como las técnicas de enfriamiento brusco por colisión y rotación.

[0005] Aunque los aceros convencionales presentan unas velocidades de enfriamiento críticas para la formación de vidrios metálicos, situadas en la banda de 10^9 K/s, se han desarrollado aleaciones especiales para la formación de vidrio metálico de base hierro que presentan una velocidad crítica de enfriamiento con unos órdenes de magnitud inferiores a los de los aceros convencionales. Se han desarrollado algunas aleaciones especiales que permiten producir vidrios metálicos con unas velocidades de enfriamiento del orden de 10^4 a 10^5 K/s. Asimismo, ciertas aleaciones para la formación de vidrio metálico masivo presentan unas velocidades de enfriamiento críticas del orden de 10^0 a 10^2 K/s, si bien dichas aleaciones pueden emplear, por lo general, elementos de la aleación raros o tóxicos a fin de aumentar la capacidad de formación de cristales, como la adición de berilio, que es altamente tóxico, o de galio, que resulta muy costoso. El desarrollo de aleaciones para la formación de vidrio que resulten de bajo coste y no resulten nocivas para el medio ambiente ha demostrado ser mucho más difícil.

[0006] Además de la dificultad que representa el desarrollo de aleaciones rentables y ecológicas, la elevada velocidad de enfriamiento requerida para la obtención del vidrio metálico ha limitado las técnicas de fabricación disponibles para la producción de artículos a partir de vidrio metálico. A su vez, el reducido número de técnicas de fabricación disponibles ha limitado el número de productos que pueden fabricarse a partir de vidrios metálicos, así como las aplicaciones en las que pueden utilizarse los vidrios metálicos. Las técnicas convencionales de procesamiento de aceros a partir de un estado fundido suelen conllevar unas velocidades de enfriamiento del orden de 10^{-2} a 10^0 K/s. Las aleaciones especiales que son más susceptibles de formar vidrios metálicos, es decir, que presentan unas menores velocidades de enfriamiento críticas, situadas en el rango de 10^4 a 10^5 K/s, no pueden procesarse utilizando técnicas convencionales con dichas velocidades de enfriamiento reducidas y seguir produciendo vidrios metálicos. Incluso las aleaciones para la formación de vidrio masivo con unas velocidades de enfriamiento críticas del orden de 10^0 a 10^2 K/s cuentan con limitadas técnicas de procesamiento disponibles, y presentan la desventaja de procesamiento adicional de que no pueden procesarse al aire, sino tan sólo a un vacío muy elevado.

55 RESUMEN DE LA INVENCION

[0007] En un ejemplo de realización resumido, la presente invención se refiere a un compuesto vítreo de aleación con base hierro conforme a la reivindicación 1.

[0008] En otro ejemplo de realización resumido, la presente invención se refiere a un método para aumentar la dureza de un compuesto de aleación de hierro, que comprende el suministro de una aleación de vidrio con base hierro con un grado de dureza determinado, la adición de Niobio a la aleación de vidrio con base hierro, y el aumento de la dureza mediante la adición del Niobio a la aleación de vidrio con base hierro.

[0009] En otro ejemplo de realización resumido, la presente invención se refiere a un método para aumentar la estabilización del vidrio de un compuesto de aleación de base hierro, que comprende el suministro de una aleación de vidrio con base hierro cuya temperatura de cristalización es inferior a 675°C, la adición de Niobio a la aleación de vidrio con base hierro y el aumento de la temperatura de cristalización por encima de 675°C mediante la adición de Niobio a la aleación de vidrio con base hierro.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0010]

FIG. 1 muestra los gráficos correspondientes a un análisis térmico diferencial de la Aleación 1, fundida por centrifugado y atomizada con gas.

FIG. 2 muestra los gráficos correspondientes a un análisis térmico diferencial de la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄, fundida por centrifugado y atomizada con gas.

FIG. 3 muestra los gráficos correspondientes a un análisis térmico diferencial de la Aleación 1 modificada mediante Nb₂, fundida por centrifugado y atomizada con gas.

FIG. 4 muestra una muestra típica de cordón de soldadura lineal correspondiente a la Aleación 1.

FIG. 5 muestra un micrográfico de electrones retrodispersados de la sección transversal de la soldadura de la Aleación 1, depositada con un precalentamiento a 315°C (600°F) con anterioridad a la soldadura.

FIG. 6 muestra un micrográfico de electrones retrodispersados de la sección transversal de la soldadura de la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄, depositada con un precalentamiento a 315°C (600°F) con anterioridad a la soldadura.

FIG. 7 muestra una imagen de retrodifusión de un microscopio electrónico de la sección transversal de la soldadura de la Aleación 1 modificada mediante Nb₂, depositada con un precalentamiento a 315°C (600°F) con anterioridad a la soldadura.

FIG. 8 muestra la resistencia a la fractura en función de la dureza correspondiente a diversos materiales de endurecimiento de soldaduras por arco de plasma con base hierro, base níquel y base cobalto, en comparación con la Aleación 1, la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄ y la Aleación 1 modificada mediante Nb₂.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0011] La presente invención se refiere a la adición de niobio a aleaciones para la formación de vidrio con base hierro y vidrios con contenido de Cr-Mo-W con base hierro. Más concretamente, la presente invención se refiere a la modificación de la naturaleza de la cristalización, que tiene como resultado la obtención de vidrios que permanecen estables a unas temperaturas mucho más elevadas, aumenta la capacidad de formación de cristales e incrementa la dureza desvitrificada de la estructura del nanocompuesto. Adicionalmente, y sin atenerse estrictamente a ninguna teoría específica, se cree que el efecto de la sobresaturación derivado de la adición del niobio puede tener como resultado la expulsión del niobio del sólido que está solidificándose, lo que puede ralentizar aún más la cristalización, lo que posiblemente de como resultado unos menores tamaños de grano /fase tras la cristalización.

[0012] En último término, la presente invención consiste en un método para el diseño de aleaciones que puede utilizarse para modificar y mejorar aleaciones de vidrio con base hierro y sus propiedades resultantes, y que puede preferiblemente relacionarse con tres propiedades diferentes. En primer lugar, la presente invención puede relacionarse con la alteración de la naturaleza de la cristalización, permitiendo múltiples situaciones de cristalización y de formación de vidrios que pueden permanecer estables a unas temperaturas mucho más elevadas. En segundo lugar, la presente invención puede permitir el aumento de la capacidad de formación de cristales. En tercer lugar, y conforme a la presente invención, la adición de niobio puede permitir un aumento de la dureza desvitrificada de la estructura del nanocompuesto. Estos efectos pueden darse no solamente durante la fase de diseño de la aleación, sino que también pueden producirse durante el tratamiento industrial de la materia prima mediante atomización con gas y en la soldadura mediante arco de plasma de recargues para superficies duras.

[0013] Asimismo, las mejoras pueden ser en general aplicables a diversos métodos industriales de procesamiento, incluyendo la soldadura de arco de plasma, la formación por pulverización, la soldadura MIG (Soldadura a gas y Arco Metálico), la soldadura láser, lijado y fusión a la cera perdida y la formación de láminas metálicas mediante diversas técnicas de colada continua.

[0014] Ha de tenerse en cuenta, durante el desarrollo de soldaduras nanocristalinas, o incluso amorfas, el desarrollo de aleaciones con bajas velocidades críticas de enfriamiento para la formación de vidrio metálico, dentro de un rango en el que la velocidad de enfriamiento media se produce durante la solidificación. Esto puede permitir que se produzca un elevado subenfriamiento durante la solidificación, lo que puede dar como resultado la prevención de la nucleación, con el resultado de la formación de vidrio, o que se impida la nucleación, de forma que se produzca a bajas temperaturas, en las que la potencia de cristalización sea muy elevada y las difusividades sean mínimas. El

subenfriamiento durante la solidificación también puede tener como resultado unas frecuencias de nucleación muy elevadas con una limitación del tiempo de crecimiento, con el resultado de la obtención de microestructuras nanocristalinas a escala en una sola etapa durante la solidificación.

[0015] A la hora de desarrollar soldaduras de nanoestructura avanzada, el tamaño de grano nanocristalino se mantiene preferiblemente en las mismas condiciones de soldadura, impidiendo o reduciendo el aumento del grano. Preferiblemente, la reducción del tamaño de grano en condiciones de cristalización se lleva a cabo ralentizando el frente de aumento de la cristalización, lo que puede conseguirse mediante la aleación con elementos que posean una elevada solubilidad en estado líquido/cristalino, pero una limitada solubilidad en estado sólido. De este modo, durante la cristalización, el estado sobresaturado de los elementos de la aleación puede tener como resultado la expulsión del soluto en el frente creciente de cristalización, lo que a su vez conlleva un elevado afinado del tamaño de fase cristalizada/solidificada. Esto puede realizarse en múltiples fases, para ralentizar el crecimiento a lo largo del régimen de solidificación.

[0016] De acuerdo con la presente invención, los materiales nanocristalinos consisten en aleaciones para la formación de vidrio con base hierro, y vidrios que contienen Cr-MO-W con base hierro.

[0017] Se añade Niobio a estas aleaciones con base hierro, entre 0,01-6 en % con respecto a las aleaciones.

Ejemplos de realización

[0018] Se prepararon dos aleaciones metálicas conforme a la presente invención, añadiendo Nb a razón de 0,01-6 en % con respecto a las dos aleaciones diferentes, Aleación 1 y Aleación 2. También se incluyeron C y Ni en algunas de las aleaciones modificadas mediante Nb. La composición de estas aleaciones se facilita a continuación en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Composición de las aleaciones

Nomenclatura de la aleación	Estequiometría
Aleación 1	$\text{Fe}_{52.3}\text{Mn}_2\text{Cr}_{19}\text{Mo}_{2.5}\text{W}_{1.7}\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_{2.5}$
Aleación 1 modificada mediante Nb_2	$(\text{Fe}_{52.3}\text{Mn}_2\text{Cr}_{19}\text{Mo}_{2.5}\text{W}_{1.7}\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_{2.5})_{98} + \text{Nb}_2$
Aleación 1 modificada mediante Nb_4	$(\text{Fe}_{52.3}\text{Mn}_2\text{Cr}_{19}\text{Mo}_{2.5}\text{W}_{1.7}\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_{2.5})_{96} + \text{Nb}_4$
Aleación 1 modificada mediante Nb_2C_3	$(\text{Fe}_{52.3}\text{Mn}_2\text{Cr}_{19}\text{Mo}_{2.5}\text{W}_{1.7}\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_{2.5})_{95} + \text{Nb}_2 + \text{C}_3$
Aleación 1 modificada mediante Nb_4C_3	$(\text{Fe}_{52.3}\text{Mn}_2\text{Cr}_{19}\text{Mo}_{2.5}\text{W}_{1.7}\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_{2.5})_{93} + \text{Nb}_4 + \text{C}_3$
Aleación 1 modificada mediante Nb_2Ni_4^*	$(\text{Fe}_{52.3}\text{Mn}_2\text{Cr}_{19}\text{Mo}_{2.5}\text{W}_{1.7}\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_{2.5})_{94} + \text{Nb}_2 + \text{Ni}_4$
Aleación 2	$(\text{Fe}_{54.7}\text{Mn}_{2.1}\text{Cr}_{20.1}\text{Mo}_{2.5}\text{W}_{1.8}\text{B}_{16.3}\text{C}_{0.4}\text{Si}_{2.2})$
Aleación 2 modificada mediante Nb_2	$(\text{Fe}_{54.7}\text{Mn}_{2.1}\text{Cr}_{20.1}\text{Mo}_{2.5}\text{W}_{1.8}\text{B}_{16.3}\text{C}_{0.4}\text{Si}_{2.2})_{98} + \text{Nb}_2$
Aleación 2 modificada mediante Nb_4	$(\text{Fe}_{54.7}\text{Mn}_{2.1}\text{Cr}_{20.1}\text{Mo}_{2.5}\text{W}_{1.8}\text{B}_{16.3}\text{C}_{0.4}\text{Si}_{2.2})_{96} + \text{Nb}_4$
Aleación 2 modificada mediante Nb_6	$(\text{Fe}_{54.7}\text{Mn}_{2.1}\text{Cr}_{20.1}\text{Mo}_{2.5}\text{W}_{1.8}\text{B}_{16.3}\text{C}_{0.4}\text{Si}_{2.2})_{94} + \text{Nb}_6$
* no conforme a la invención	

[0019] Las densidades de las aleaciones se indican en la **Tabla 2**, habiéndose medido utilizando el método de Arquímedes. Cualquier persona versada en la materia sabrá que el método de Arquímedes utiliza el principio de que el peso aparente de un objeto sumergido en un líquido disminuye en una proporción equivalente al volumen de líquido que desaloja.

Tabla 2. Densidades de la aleación

Designación de la Aleación	Densidad (g/cm ³)
Aleación 1	7,59
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂	7,62
Aleación 1 modificada mediante Nb ₄	7,65
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ C ₃	7,58
Aleación 1 modificada mediante Nb ₄ C ₃	7,63
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ Ni ₄ *	7,69
Aleación 2	7,63
Aleación 2 modificada mediante Nb ₂	7,65
Aleación 2 modificada mediante Nb ₄	7,68
Aleación 2 modificada mediante Nb ₆	7,71

[0020] Cada una de las aleaciones descritas en la **Tabla 1** se fundió por centrifugado con unas velocidades tangenciales de rueda equivalentes a 15m/s y 5m/s. Cada muestra de material de cinta fundido por centrifugado correspondiente a cada aleación se sometió a análisis térmico diferencial (DTA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC), con unas velocidades de calentamiento de 10°C/minuto. Cualquier persona versada en la materia reconocerá que el análisis DTA implica medir la diferencia de temperatura que se desarrolla entre una muestra y un material de referencia inerte, cuando tanto la muestra como la referencia se someten al mismo perfil de temperatura. Cualquier persona versada en la materia reconocería que el análisis DSC constituye un método de medición de la diferencia en la cantidad de energía necesaria para el calentamiento de una muestra y una referencia a la misma velocidad. En la **Tabla 3** se muestran las temperaturas inicial y pico correspondientes a cada proceso de cristalización exotérmico.

Tabla 3. Análisis Térmico Diferencial de la Cristalización

Designación de la Aleación	Velocidad de la rueda (m/s)	Pico 1 Inicial (°C)	Pico 1 Pico (°C)	Pico 2 Inicial (°C)	Pico 2 Pico (°C)	Pico 3 Inicial (°C)	Pico 3 Pico (°C)	Pico 4 Inicial (°C)	Pico 4 Pico (°C)
Aleación 1	15	618	627						

(continuación)

Designación de la Aleación	Velocidad de la rueda (m/s)	Pico 1 Inicial (°C)	Pico 1 Pico (°C)	Pico 2 Inicial (°C)	Pico 2 Pico (°C)	Pico 3 Inicial (°C)	Pico 3 Pico (°C)	Pico 4 Inicial (°C)	Pico 4 Pico (°C)
Aleación 1	5	--	--						
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂	15	621	631	660	677	718	735	769	784
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂	5	623	632	656	673	718	734	767	783
Aleación 1 modificada mediante Nb ₄	15	630	641	697	708	733	741	847	862
Aleación 1 modificada mediante Nb ₄	5	628	638	685	698	727	741	812	825
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ C ₃	15	644	654	706	716	730	752		
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ C ₃	5	651	660	710	724	773	786		
Aleación 1 modificada mediante Nb ₄ C ₃	15	654	662	738	750	785	799		
Aleación 1 modificada mediante Nb ₄ C ₃	5	553	661	739	749	783	796		
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ Ni ₄	15	590	602	664	674	742	762		
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ Ni ₄	5	593	604	668	678	747	765		
Aleación 2	15	576	587	622	631				
Aleación 2	5	--	--						
Aleación 2 modificada mediante Nb ₂	15	596	608	691	699	813	827		
Aleación 2 modificada mediante Nb ₂	5	839	859						
Aleación 2 modificada mediante Nb ₄	15	615	630	725	733	785	799		
Aleación 2 modificada mediante Nb ₄	5	727	735	794	807				
Aleación 2 modificada mediante Nb ₆	15	623	649	743	754	782	790		
Aleación 2 modificada mediante Nb ₆	5	740	751	777	786				

5 [0021] En lo que respecta a la **Aleación 1**, como puede apreciarse en la **Tabla 3**, la adición del Nb provoca la desvitrificación del vidrio en tres de las cuatro fases, como puede apreciarse a través de los múltiples casos de

cristalización. La estabilidad del primer caso de cristalización también se incrementa, salvo en lo que se refiere a las aleaciones modificadas mediante Nb/Ni. Asimismo, se observan múltiples picos de cristalización del vidrio en todos los casos en los que se ha añadido Nb a la Aleación 1.

[0022] En lo que se refiere a la **Aleación 2**, se observó un aumento de la estabilidad del vidrio con múltiples casos de cristalización al añadirse Nb, salvo en el caso de la aleación modificada mediante Nb₂ a una velocidad de enfriamiento de 5 m/s. Con unas velocidades de enfriamiento de 15 m/s, las aleaciones muestran tres casos de cristalización. Además, la temperatura de cristalización aumenta con la adición de Nb.

[0023] Todos los compuestos de aleación se sometieron a fusión por centrifugado a 15 m/s y 5 m/s, y se midió la entalpía de cristalización utilizando el método de calorimetría de barrido diferencial. En la **Tabla 4** se muestra la entalpía de cristalización total para cada aleación fundida mediante centrifugado a 15 m/s y 5 m/s. Suponiendo que las muestras a 15 m/s son 100% vidrio, puede calcularse el porcentaje de vidrio hallado a la velocidad de enfriamiento inferior correspondiente al enfriamiento a 5 m/s si se toma la proporción de entalpías de cristalización, mostradas en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Entalpía de Cristalización Total liberada y % de vidrio a 5 m/s

Designación de la Aleación	Entalpía a 15 m/s (-J/g)	Entalpía a 5 m/s (-J/g)	Vidrio a 5 m/s
Aleación 1	104,5	0	0
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂	77,8	56,3	72,4
Aleación 1 modificada mediante Nb ₄	84,1	83,5	99,3
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ C ₃	108,8	91,4	84,0
Aleación 1 modificada mediante Nb ₄ C ₃	113,2	72,8	64,3
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ Ni ₄	95,5	74,7	78,2
Aleación 2	89,1	0	0
Aleación 2 modificada mediante Nb ₂	90,9	10,3	11,3
Aleación 2 modificada mediante Nb ₄	100,9	83,2	82,5
Aleación 2 modificada mediante Nb ₆	113,8	56,9	50,0

[0024] En lo que respecta a la **Aleación 1**, se observó que la aleación base (Aleación 1) no se vitrificaba al procesarse a bajas velocidades de enfriamiento equivalentes a la del enfriamiento por rotación a una velocidad tangencial de 5 m/s. No obstante, se observó que la adición de niobio mejora enormemente la capacidad de formación de cristales en la totalidad de las aleaciones modificadas, con la excepción de la aleación modificada mediante Nb₄C₃. En el mejor de los casos, la Aleación 1 modificada mediante Nb₄, se observó que el 99,3% del vidrio se formó al procesarse a 5 m/s.

[0025] Igualmente, en el caso de la **Aleación 2**, se observó que la Aleación no se vitrificaba al procesarse a bajas velocidades de enfriamiento, equivalentes a la del enfriamiento por rotación a una velocidad tangencial de 5 m/s. No obstante, se observó que la adición de niobio mejora enormemente la capacidad de formación de cristales. En el caso más favorable, la Aleación 2 modificada mediante Nb₄, se observó que la cantidad de vidrio a 5 m/s era del 82,5%.

[0026] Los casos de fusión correspondientes a cada compuesto de aleación fundido mediante centrifugado a 15 m/s se muestran en la **Tabla 5**. Los picos de fusión representan las curvas de solidificación, ya que se midieron durante el calentamiento, de forma que las temperaturas de licuefacción o las temperaturas de fusión finales serían ligeramente superiores. No obstante, los picos de fusión demuestran cómo la temperatura de fusión experimentará variaciones en función de la adición de la aleación. El pico de fusión de temperatura más elevada correspondiente a la Aleación 1 se detectó a 1164°C. Se observó que la adición de niobio elevaba la temperatura de fusión, pero el cambio era muy ligero, observándose el máximo a 43°C para la Aleación 1 modificada mediante Nb₄. Se observó que el pico de fusión superior correspondiente a la Aleación 2 se situaba en 1232°C. Por lo general, la adición de niobio a esta aleación no provocó cambios significativos del punto de fusión, ya que todas las temperaturas pico de fusión de las aleaciones se encontraban en un rango de 6°C.

Tabla 5. Análisis Térmico Diferencial de la Fusión

Designación de la Aleación	Velocidad de la rueda (m/s)	Pico 1 Inicial (°C)	Pico 1 Pico (°C)	Pico 2 Inicial (°C)	Pico 2 Pico (°C)	Pico 3 Inicial (°C)	Pico 3 Pico (°C)
Aleación 1	15	1127	1133	1157	1164		
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂	15	1156	1162	1166	1167	1170	1174
Aleación 1 modificada mediante Nb ₄	15	1160	1168	1194	1199	1205	1207
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ C ₃	15	1122	1126	1130	1135	1172	1180
Aleación 1 modificada mediante Nb ₄ C ₃	15	1140	1146	1150	1156	1169	1180
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ Ni ₄	15	1152	1159	1163	1165	1171	1174
Aleación 2	15	1171	1182	1218	1224	1229	1232
Aleación 2 modificada mediante Nb ₂	15	1199	1211	1218	1219	1222	1226
Aleación 2 modificada mediante Nb ₄	15	1205	1208	1223	1226		
Aleación 2 modificada mediante Nb ₆	15	1213	1224	1232	1234		

- 5 **[0027]** La dureza de las Aleaciones 1 y 2 y de las aleaciones modificadas mediante Nb se midió en muestras tratadas mediante calentamiento a 750°C durante 10 minutos, facilitándose los resultados en la Tabla 6. La dureza se midió utilizando el Ensayo de Dureza de Vickers, aplicándose una carga de 100kg conforme a los protocolos estándar de ensayos ASTM E384-99. Cualquier persona versada en la materia reconocería que en el caso del Ensayo de Dureza de Vickers, se presiona un diamante piramidal sobre el metal que está sometándose al ensayo.
- 10 El Número de Dureza Vickers es la proporción de carga aplicada a la superficie de la indentación. Como puede apreciarse, todas la aleaciones presentaron una dureza a HV100 superior a 1500 kg/mm². Como puede apreciarse, se observó que la dureza de la Aleación 1 era de 1650 kg/mm² y que en todas las aleaciones de niobio, el efecto del niobio fue el aumentar la dureza, excepto en el caso de la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄. La mayor dureza se observó en la Aleación 1 modificada mediante Nb₂C₃, que era de 1912 kg/mm². Aparentemente, esta puede ser la mayor dureza jamás observada en ningún material vítreo nanocompuesto con base hierro. Se cree que la menor dureza observada en la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄ se compensa con la adición de níquel, que disminuye la dureza, y que no se encuentra en la presente invención.

- 20 **[0028]** En el caso de la Aleación 2, se observó una menor variación en la dureza como resultado de la adición de niobio. Esto puede deberse a las casi perfectas nanoestructuras que pueden obtenerse con facilidad mediante las elevadas velocidades de enfriamiento conseguidas con el enfriamiento por rotación de la Aleación 2. Se cree que, en el caso de las aleaciones de soldadura, la adición de niobio puede tener como resultado una elevada dureza, ya que puede ayudar a obtener una fina estructura acorde con el aumento de la capacidad de formación de cristales, la estabilidad del vidrio, y la inhibición del aumento del grano mediante múltiples vías de cristalización. También se muestra un ejemplo práctico en el Ejemplo Práctico 3.

- 25 **[0029]** El límite elástico de las estructuras desvitrificadas puede calcularse utilizando la ecuación: límite elástico (σ_y) = 1/3VH (Dureza de Vickers). Los resultados oscilaron entre 5,2 y 6.3 GPa.

Tabla 6. resumen de los Resultados de Dureza en Cinta de 15 m/s

Designación de la Aleación	Condiciones	HV100 (kg/mm ²)	HV100 (GPa)
Aleación 1	750°C -10 min	1650	16,18
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂	750°C - 10 min	1779	17,45
Aleación 1 modificada mediante Nb ₄	750°C - 10 min	1786	17,51
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ C ₃	750°C - 10 min	1912	18,75
Aleación 1 modificada mediante Nb ₄ C ₃	750°C - 10 min	1789	17,55
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ Ni ₄	750°C - 10 min	1595	15,64
Aleación 2	750°C - 10 min	1567	15,37
Aleación 2 modificada mediante Nb ₂	750°C - 10 min	1574	15,44
Aleación 2 modificada mediante Nb ₄	750°C - 10 min	1544	15,14
Aleación 2 modificada mediante Nb ₆	750°C - 10 min	1540	15,10

EJEMPLO 1: Tratamiento industrial mediante atomización de gas para obtener materia prima en polvo

5 **[0030]** A fin de producir materia prima en polvo para los ensayos de soldadura por arco de plasma (PTAW), la Aleación 1, la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄ y la Aleación 1 modificada mediante Nb₂ se atomizaron utilizando un sistema de atomización a base de argón. El polvo atomizado se filtró para obtener un corte de +50mm a -150 mm o de +75 mm a -150 mm, en función de la fluidez del polvo. Se llevó a cabo un Análisis Térmico Diferencial en cada aleación atomizada por gas, comparándose con los resultados obtenidos para las aleaciones mediante el enfriamiento por rotación, como se muestra en la **FIG. 1-3**.

[0031] La **FIG. 1** muestra las gráficas DTA para la Aleación 1. El Perfil 1 representa la Aleación 1 procesada en un listón mediante enfriamiento por rotación a 15 m/s. El Perfil 2 representa la Aleación 1 atomizada por gas en polvo y tamizada a continuación a menos de 53 µm.

15 **[0032]** La **FIG. 2** muestra las gráficas DTA para la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄. El Perfil 1 representa la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄ tratada en listón mediante enfriamiento por rotación a 15 m/s. El Perfil 2 representa la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄ atomizada por gas en polvo y tamizada a continuación a menos de 53 µm.

20 **[0033]** La **FIG. 3** muestra las gráficas DTA para la Aleación 1 modificada mediante Nb₂. El Perfil 1 representa la Aleación 1 modificada mediante Nb₂ tratada en listón mediante enfriamiento por rotación a 15 m/s. El Perfil 2 representa la Aleación 1 modificada mediante Nb₂ atomizada por gas en polvo y tamizada a continuación a menos de 53 µm.

EJEMPLO 2: Depósitos de endurecimiento para soldadura mediante arco de plasma

25 **[0034]** Se llevaron a cabo ensayos de soldadura mediante arco de plasma (PTAW) utilizando un sistema PTAW Stellite Coatings Starweld con una lanza Modelo 600 con carro lateral integrado. Cualquier persona versada en la materia sabrá que la soldadura por arco de plasma consiste en el calentamiento de un gas a unas temperaturas extraordinariamente elevadas y la ionización del gas para que se convierta en un material conductivo. El plasma transfiere el arco eléctrico a la pieza en la que se está trabajando, fundiendo el metal.

30 **[0035]** Todas las soldaduras se realizaron en modo automático, utilizando oscilación transversal, y también se utilizó un plato giratorio para producir el movimiento necesario para los ensayos de cordón en placa. En todos los ensayos de soldadura realizados, el gas de protección utilizado fue el argón. Se utilizó la oscilación transversal para obtener un cordón con una anchura nominal de 3/4 de pulgada, utilizándose los cortes practicados en los bordes para obtener un contorno más uniforme. Se efectuaron soldaduras de una sola pasada en barras de 6 pulgadas por 3 pulgadas por 1 pulgada, precalentadas a 315°C (600°F), como se muestra en el caso de la soldadura PA correspondiente a la Aleación 1 en la **FIG. 4**.

40 **[0036]** Se efectuaron mediciones de la dureza, mediante el método de Rockwell, en la superficie exterior de las probetas con fisuras lineales. Dado que las medidas Rockwell C son representativas de las mediciones de macrodureza, pueden tomarse estas medidas en la superficie exterior de la soldadura. Adicionalmente se efectuaron mediciones de dureza con el método de Vickers en la sección transversal de las soldaduras, y se tabularon en la Sección de Medición de la Resistencia a la Fractura. Dado que las medidas de dureza Vickers son medidas de

microdureza, estas medidas pueden tomarse en la sección transversal de las soldaduras, lo que conlleva la ventaja adicional de poder medir la dureza desde la superficie exterior a la capa de disolución de la soldadura. En la Tabla 7 se muestran los parámetros de soldadura de cada muestra, la altura del cordón y los resultados de los ensayos de dureza Rockwell para las probetas del ensayo de dureza de soldadura por arco de plasma del cordón lineal.

5

Tabla 7. Probetas del Ensayo de Dureza

Designación de la Aleación	Pre-calentamiento (°F)	Amps	Volts	Caudal de gas	Proporción FD polvo (g/min)	Velocidad de desplazamiento IPM	Altura de cordón (pulgadas)	Rc Medio
Aleación 1	600	200	30.5	120	29	2.0	0.130	65
Aleación 1	600	200	30.5	120	29	2.0	0.130	66
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂	600	175	27.8	120	29	1.84	0.097	64
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂	600	175	27.8	120	29	1.84	0.093	64
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ Ni ₄	600	174	27.8	120	29	1.8	0.127	57
Aleación 1 modificada mediante Nb ₂ Ni ₄	600	174	27.8	120	29	1.8	0.131	56

[0037] Se tomó una imagen de retrodifusión de un microscopio electrónico correspondiente a la sección transversal de la Aleación 1, de la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄ y de la Aleación 1 modificada mediante Nb₂, como se aprecia en las FIGS. 5-7, respectivamente. Se observó una fase matricial, considerada como α -Fe, en la Aleación 1, y se encontraron dos fases matriciales, consideradas como α -Fe + borocarburos en la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄ y en la Aleación 1 modificada mediante Nb₂. Obsérvese que la estructura en dos fases observada en estas últimas aleaciones se considera representativa de un mallazo eutectoide, en cierto modo análogo a la formación de bainita inferior en aleaciones de acero convencionales. Las siguientes fases parecen ser fases de carburos y boruros, que se forman a altas temperaturas en la mezcla fundida líquida o que forman precipitados discretos a partir de la precipitación secundaria durante la solidificación. El examen de las microestructuras revela que la escala microestructural de la Aleación 1 se encuentra situada en el rango de 3 a 5 micras. En ambas aleaciones modificadas mediante Nb, la escala microestructural se afina significativamente, alcanzando un tamaño de menos de una micra. Obsérvese asimismo que se detectaron fases cúbicas en la aleación modificada mediante Nb₂Ni₄.

[0038] Se realizaron nueve barridos de difracción por rayos X de una hora de duración de las muestras de soldadura por arco de plasma. Los barridos se llevaron a cabo utilizando radiación Cu K α , incorporando silicio por norma. A continuación se analizaron en detalle los patrones de difracción utilizando el método de Rietveld para el afinado de los patrones experimentales. Las fases identificadas, las estructuras y los parámetros de red de la Aleación 1, la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄ y de la Aleación 1 modificada mediante Nb₂ se muestran en las **Tablas 8, 9, y 10** respectivamente.

Tabla 8 Fases identificadas en la soldadura por arco de plasma de la Aleación 1

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parámetros de la red (Å)
α -Fe	Cúbico	Im3m	2,894
M ₂₃ (BC) ₆	Cúbico	Fm3m	10,690
M ₇ (CB) ₃	Ortorrómico	Pmcm	a= 7,010, b= 12,142, c= 4,556

30

Tabla 9 Fases identificadas en la soldadura por arco de plasma de la Aleación 1 modificada mediante Nb₂Ni₄

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parámetros de la red (Å)
α-Fe	Cúbico	Im3m	2,886
γ-Fe	Cúbico	Fm-3m	3,607
M ₂₃ (BC) ₆	Cúbico	Fm3m	10,788
M ₇ (CB) ₃	Ortorrómbico	Pmcm	a= 6,994, b= 12,232, c= 4,432

Tabla 10 Fases identificadas en la soldadura por arco de plasma de la Aleación 1 modificada mediante Nb₂

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parámetros de la red (Å)
α-Fe	Cúbico	Im3m	2,877
γ-Fe	Cúbico	Fm-3m	3,602
M ₂₃ (BC) ₆	Cúbico	Fm3m	10,818
M ₇ (CB) ₃	Ortorrómbico	Pmcm	a= 7,014, b= 12,182, c= 4,463

[0039] A partir de los resultados de los datos de difracción por rayos X se observa que la adición de niobio provocó la formación de hierro cúbico centrado en la cara (es decir, austenita) junto con el α-Fe encontrado en la Aleación 1. Para todas las muestras, la principal fase de carburo presente es M₇C₃ mientras que la principal fase de boruro en todas las muestras de soldadura por arco de plasma se identificó como M₂₃B₆. Asimismo, los análisis limitados EDS (espectroscopia de rayos X de dispersión de energías) demostraron que la fase de carburo contiene una cantidad considerable de boro, y que la fase de boruro contiene una cantidad considerable de carbono. De este modo, la totalidad de estas fases también pueden considerarse borocarburos. Asimismo, debe observarse que cuando se encuentran fases similares en varias de estas aleaciones de soldadura de arco de plasma, los parámetros de red de las fases cambian en función de las condiciones de la soldadura y de la Aleación, y en la **Tabla 7** se indica la redistribución de los elementos de la aleación disueltos en las fases. Las microestructuras de soldadura por arco de plasma con base hierro pueden caracterizarse generalmente como una matriz formada por dendritas dúctiles α-Fe y/o γ-Fe o mallazos eutectoides entremezcladas con fases duras de boruro y carburo cerámicos.

[0040] La resistencia a la fractura se midió utilizando el método de Palmqvist. Cualquier persona versada en la materia sabrá que el método de Palmqvist consiste en la aplicación de una carga conocida a un indentador Vickers en forma de pirámide, con lo que se produce una indentación por impacto en la superficie de la probeta. La carga aplicada debe superar un umbral de carga crítico para causar fisuras en la superficie, en o cerca de las esquinas de la indentación. Se comprende que las fisuras se nuclean y propagan mediante la descarga de las tensiones residuales generadas por el proceso de indentación. El método es aplicable a un nivel al cual se caracteriza una relación lineal entre la longitud total de la fisura y la carga.

[0041] la resistencia a la fractura puede calcularse utilizando la ecuación de Shetty, como se aprecia en la Ecuación 1.

Ecuación 1. Ecuación de Shetty

$$K_{IC} = \left(\frac{1}{3(1-\nu^2)\sqrt{\pi^3}\sqrt{2\pi \tan \psi}} \right) \sqrt{H} \sqrt{\frac{P}{4a}}$$

[0042] Cuando ν es el coeficiente de Poisson, que adopta el valor de 0,29 para el Fe, ψ es el semi-ángulo del indentador, en este caso, 68°, H es la dureza, P es la carga y 4a es la longitud total de la grieta lineal. Se utilizó el promedio de cinco mediciones de datos de microdureza a lo largo del espesor de la soldadura, a fin de determinar la resistencia a la fractura notificada. El parámetro de resistencia a las fisuras, W, es la pendiente inversa de la relación lineal entre la longitud de la fisura y la carga, y se representa mediante P/4a.

[0043] Para la evaluación se seleccionaron dos convenciones de medición de la longitud. La primera convención se denomina Longitud de la Fisura (CL) y es la longitud segmentada de la fisura real, incluyendo curvas y serpenteados que comienzan en el borde de la indentación y discurren hasta la punta de la fisura. La segunda convención se denomina Longitud Lineal (LL) y es la longitud de fisura desde su raíz en el límite de la indentación hasta la punta de la fisura. Las indentaciones iniciales se realizaron con unas cargas nominales de 50 kg y 100 kg y, en función del aspecto de estas indentaciones, se seleccionó un rango de cargas.

[0044] Las longitudes de las fisuras correspondientes a las dos convenciones se midieron mediante la importación de las micrografías digitales a un programa gráfico que utilizaba la escala de la imagen para calibrar las distancias entre pixels, de forma que pudiesen medirse con precisión las longitudes de las fisuras. Se utilizó una hoja de cálculo para reducir los datos utilizados para el cálculo de la resistencia a la fractura. Estos datos se graficaron y se calculó un ajuste mínimo cuadrado lineal para determinar la pendiente y el correspondiente valor de R^2 para cada convención de longitud de la fisura, mostrándose en la **Tabla 11**. Estos datos, junto con los datos de dureza, se introdujeron en la ecuación de Shetty y se calculó la resistencia a la fractura, mostrándose los resultados en la **Tabla 12**. Pueden observarse que la Aleación 1, al soldarse mediante arco de plasma, arrojó unos valores de resistencia moderados. Al añadirse niobio a las aleaciones modificadas, se consiguieron enormes mejoras en la dureza de la Aleación 1 modificada mediante Nb_2Ni_4 y en la Aleación 1 modificada mediante Nb_2 .

Tabla 11 Datos de pendiente

Muestra	Pendiente CL	Pendiente LL	CL R^2	LL R^2
Aleación 1 soldada al arco de plasma	0,2769	0,2807	0,95	0,96
Aleación 1 modificada mediante Nb_2Ni_4	0,0261	0,0244	0,98	0,92
Aleación 1 modificada mediante Nb_2	0,0152	0,0136	0,85	0,85

Tabla 12 Resistencia a la Fractura por el método de Palmqvist ($MPa\ m^{1/2}$)

Muestra	CL K_{IC}	LL K_{IC}
Aleación 1 soldada al arco de plasma	17.4	17.3
Aleación 1 modificada mediante Nb_2Ni_4	48.2	49.9
Aleación 1 modificada mediante Nb_2	73.3	77.5

[0045] Aunque ello no limita el alcance de esta solicitud, se cree que las mejoras en la dureza detectadas en las aleaciones de niobio pueden estar relacionadas con mejoras microestructurales consistentes con el modelo de Puenteo de Fisuras para la descripción de la resistencia en aleaciones de endurecimiento. En relación con el Puenteo de Fisuras, la matriz quebradiza puede endurecerse mediante la incorporación de fases dúctiles que se estiran, estrechan y deforman plásticamente en presencia de una punta de fisura que está propagándose. El endurecimiento del puenteo de fisuras (ΔK_{cb}) se ha cuantificado en materiales de endurecimiento conforme a la siguiente relación: $\Delta K_{cb} = E_d [\chi V_f (\sigma_0 / E_d) a_0]^{1/2}$ donde E_d es el módulo de la fase dúctil, χ es el trabajo de rotura correspondiente a la fase dúctil, σ_0 es el límite elástico de la fase dúctil, a_0 es el radio de la fase dúctil, y V_f es la fracción volumétrica de la fase dúctil.

[0046] La reducción de la escala microestructural, tal y como muestra la relación de Hall-Petch ($\sigma_y \approx kd^{1/2}$) y el aumento de la microdureza detectado tras la adición de niobio, están en línea con el aumento del límite elástico. Al aumentar el límite elástico se aumenta el trabajo de rotura, lo que conlleva el aumento en la resistencia observado. El incremento en las cantidades de metales de transición, como el niobio disuelto en la dendrita /células incrementaría el módulo, lo que a su vez incrementaría la resistencia conforme al modelo de puenteado de fisuras. Por último, la distribución uniforme de precipitados cerámicos finos (de 0,5 a 1 micra) de $M_{23}(BC)_6$ y $M_7(BC)_3$ rodeados por una distribución uniforme de dendritas dúctiles o mallazos eutectoides γ -Fe and α -Fe con un tamaño de micras también es de esperar que resulte especialmente potente para el Puenteado de Fisuras.

[0047] La **FIG. 8** muestra la relación entre resistencia a la rotura y dureza para una serie de materiales de endurecimiento para soldaduras de arco de plasma con base de hierro, con base de níquel y con base de cobalto, en comparación con la Aleación 1, la Aleación 1 modificada mediante Nb_2Ni_4 y la Aleación 1 modificada mediante Nb_2 . No obstante, cabría señalar que los estudios basados en el hierro, níquel y cobalto se realizaron sobre probetas prefisuradas y se midieron en soldaduras de 5 pases. Las medidas efectuadas en la Aleación 1, la Aleación 1 modificada mediante Nb_2Ni_4 y la Aleación 1 modificada mediante Nb_2 se realizaron en soldaduras de un pase.

Ejemplo 3: Mejora de la dureza en lingotes soldados por arco.

[0048] Se llevó a cabo un estudio para verificar la mejora obtenida en la dureza de unas muestras de lingotes soldados añadiendo niobio a la Aleación 2. La Aleación identificada como Aleación 2 modificada mediante Nb_6 en la **Tabla 1** se efectuó en una carga de 12 lb utilizando una materia prima de pureza comercial. A continuación, esta Aleación se atomizó hasta convertirla en polvo mediante un sistema de atomización de gas inerte acoplado, utilizando argón como gas de atomización. El polvo resultante se tamizó posteriormente para obtener un producto soldable mediante arco de plasma con unas dimensiones nominales de +53 a -150 mm. Para reproducir el proceso

de soldadura por arco de plasma, se soldó al arco un lingote de polvo de 15 gramos formando un lingote. A continuación se midió la dureza del lingote con el método de Vickers a una carga de 300 gramos. Como se aprecia en la **Tabla 13**, la dureza del lingote de muestra soldado al arco era muy elevada, del orden de 1179 kg/mm² (11,56 GPa). Obsérvese que este nivel de dureza corresponde a una dureza superior a la escala Rockwell C (es decir, R_c>68). También puede apreciarse que esta dureza es superior a la conseguida en la **Tabla 7** y la mostrada en la **FIG. 8**. De este modo, estos resultados muestran que en el caso de la soldadura por arco, en la que la velocidad de enfriamiento es muy inferior a la del enfriamiento por rotación, que la adición de niobio consigue unos grandes incrementos en la dureza.

Tabla 13 Resumen de los datos de Dureza con Soldadura al Arco

Dureza con soldadura al arco	(kg/mm ²)	GPa
HV300 Indentación N°1	1185	11,62
HV300 Indentación N°2	1179	11,56
HV300 Indentación N°3	1080	10,59
HV300 Indentación N°4	1027	10,07
HV300 Indentación N°5	1458	14,30
HV300 Indentación N°6	961	9,42
HV300 Indentación N°7	1295	12,70
HV300 Indentación N°8	1183	11,60
HV300 Indentación N°9	1225	12,01
HV300 Indentación N°10	1194	11,71
Promedio HV300	1179	11,56

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de aleación de hierro, que comprende:

5 Un porcentaje atómico de Mn del 1-5 %, un porcentaje atómico de Cr del 15-25 %, un porcentaje atómico de Mo del 1-10 %, un porcentaje atómico de W del 1-5 %, un porcentaje atómico de B del 10-20 %, un porcentaje atómico de C del 0,1-10 %; un porcentaje atómico de Si del 1-5 %; un porcentaje atómico de Nb del 0,01-6 % y un porcentaje atómico de Fe del 40-65 %, donde los porcentajes son relativos con respecto a la composición total de la aleación;

10 Presentando dicho compuesto de aleación de hierro una temperatura de cristalización superior a 553°C y mostrando una imagen de retrodifusión de un microscopio electrónico que contiene tan sólo una estructura a escala microestructural que comprende las fases definidas por la difracción de rayos x como

- 15 1. α -Fe y/o γ -Fe, y
 2. fases de carburo de boro que comprenden $M_{23}(BC)_6$ o $M_7(BC)_3$.

2. El Compuesto de aleación de hierro de la reivindicación 1, que presenta una temperatura de cristalización superior a 675°C.

20

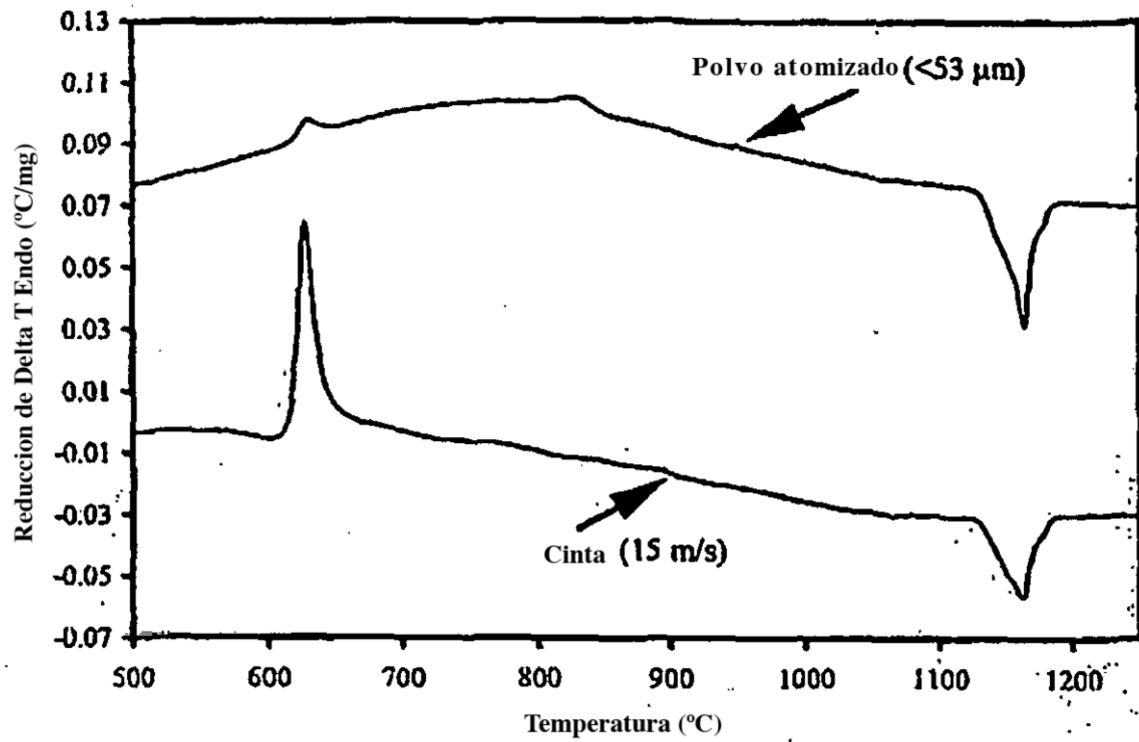


Figura 1

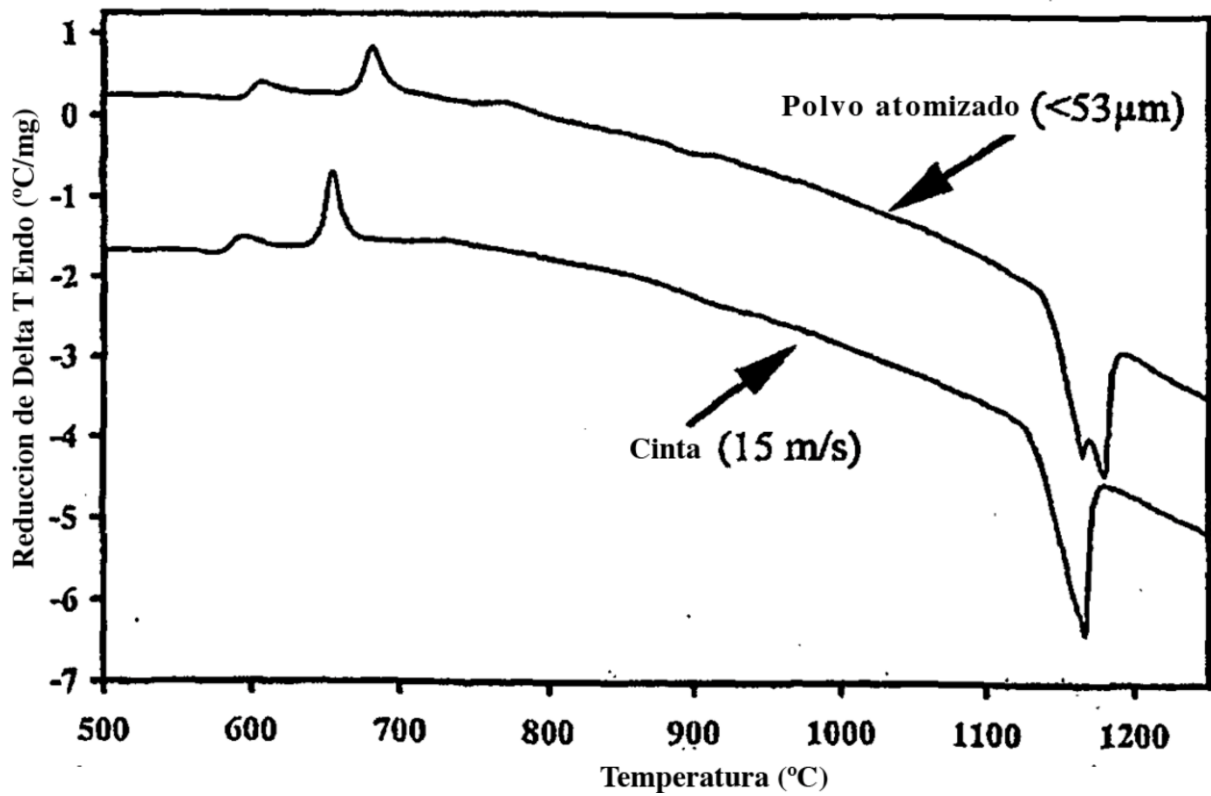


Figura 2

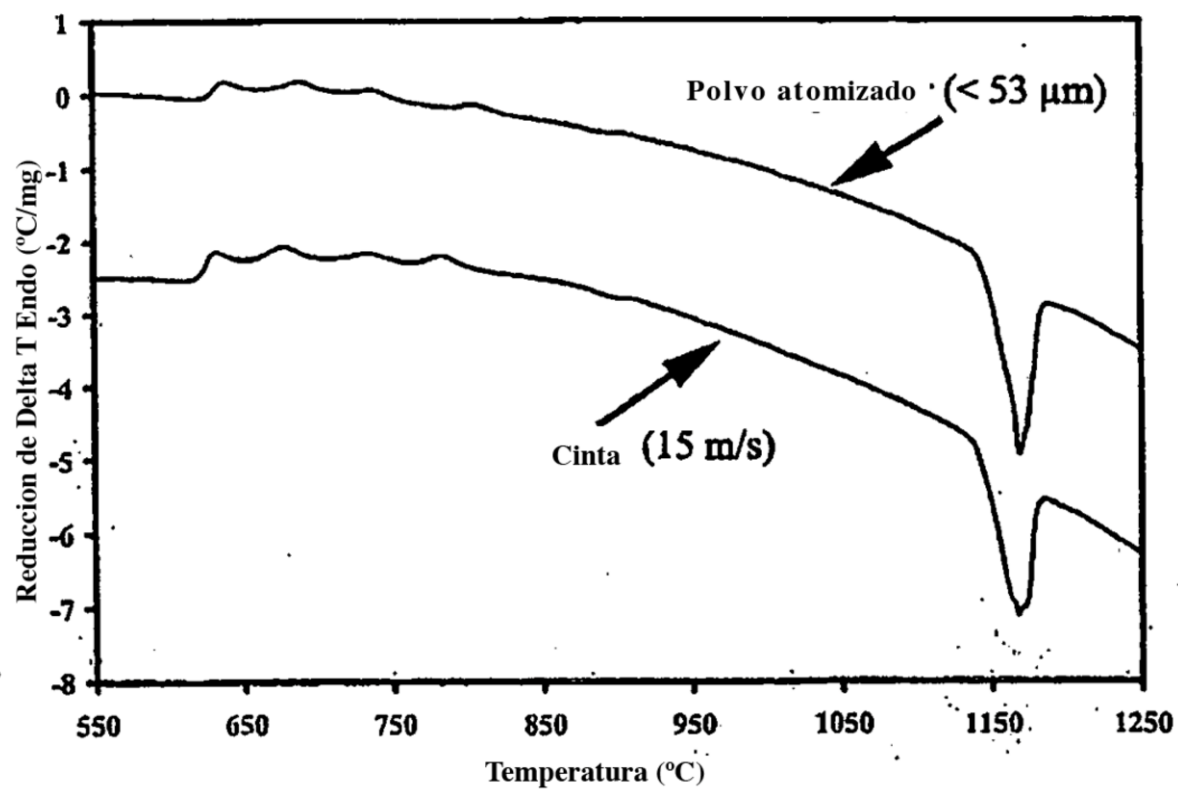


Figura 3

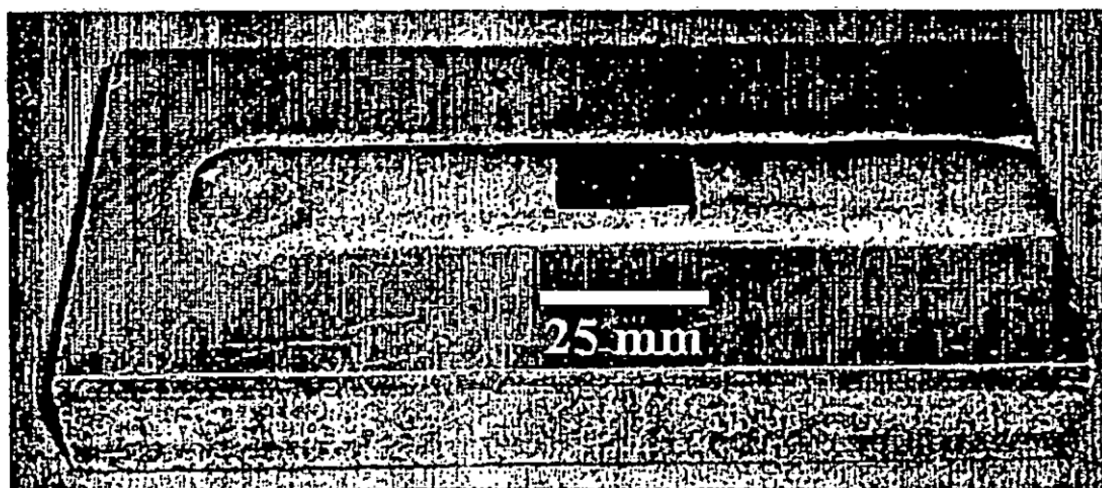


Figura 4



Figura 5



Figura 6

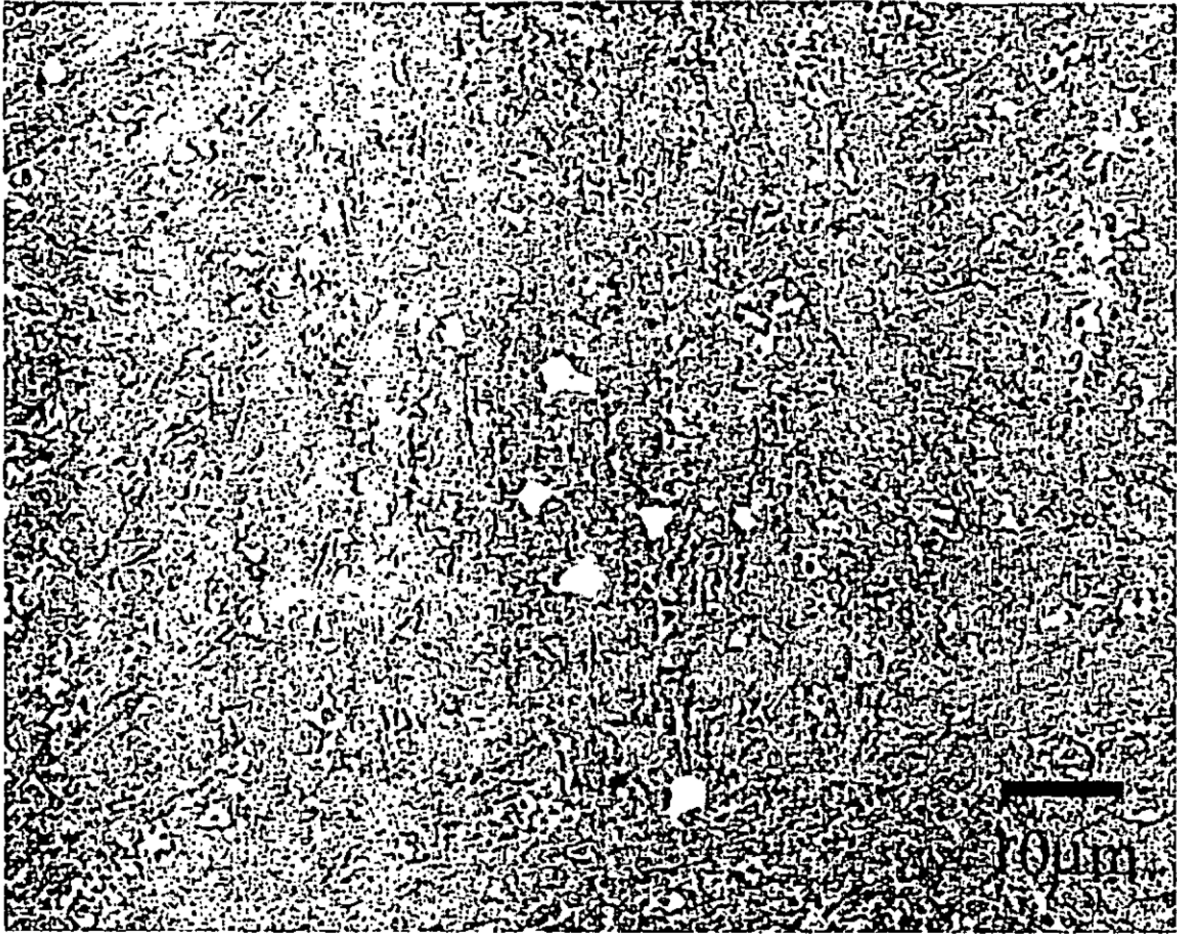


Figura 7

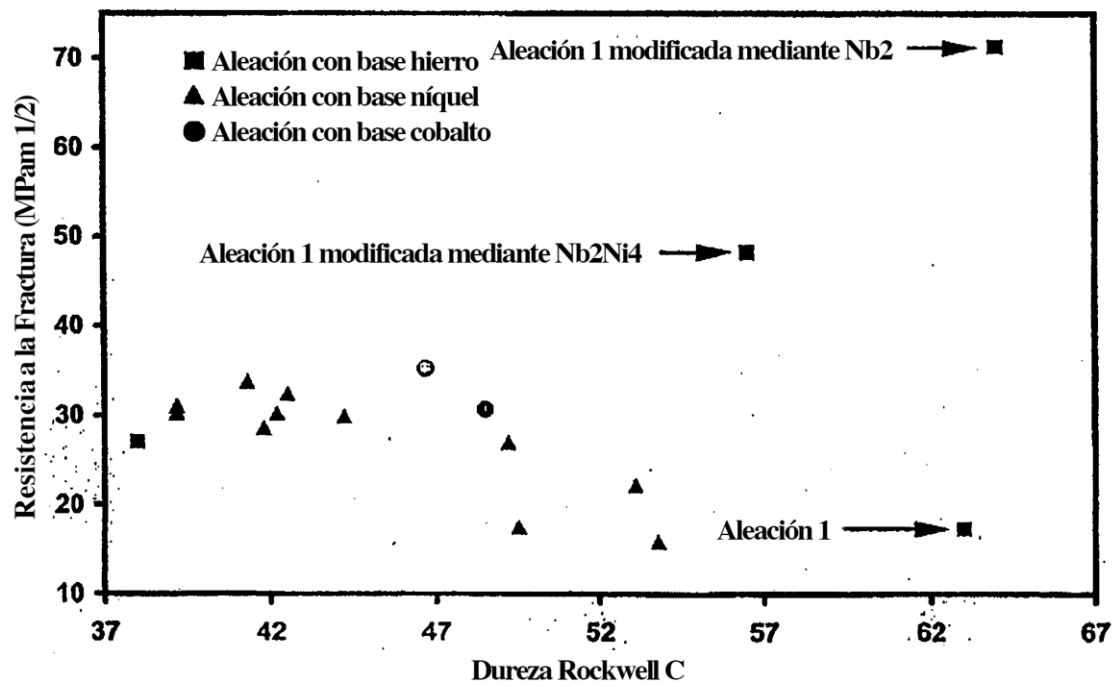


Figura 8

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

5

Documentos de patente citados en la descripción

- US 4365994 A [0003]