

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 206**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 45/02 (2006.01)

C22C 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2007 E 07863428 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 2087142**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento mejorado para la producción de una chapa de acero amorfo nanométrico/casi nanométrico**

30 Prioridad:

18.10.2006 US 829988 P

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

09.07.2015

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;
BUFFA, JOSEPH;
BREITSAMETER, MICHAEL y
PARATORE, DAVID**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 540 206 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

Procedimiento de tratamiento mejorado para la producción de una chapa de acero amorfo nanométrico/casi nanométrico

Campo de la invención

- 5 La presente invención versa sobre un procedimiento para producir acero amorfo nanométrico o casi nanométrico a partir de aleaciones formadoras de vidrio, pudiendo tener las aleaciones una microestructura medida en angstroms o casi nanométrica. Las aleaciones pueden tener la forma de una chapa, una plancha o una banda.

Antecedentes

- 10 Desde que Sir Henry Bessemer se adelantó patentando el procedimiento de rodillos gemelos para la producción de chapa de acero directamente a partir de una sustancia líquida fundida hace más de 150 años, se han desarrollado varios procedimientos alternativos de producción de acero. Hasta la década de 1950, la producción de desbaste plano a partir de lingotes era la práctica estándar, en la cual se vertía acero en moldes o recipientes de transporte estacionarios. A partir de finales de la década de 1950, se desarrolló la colada de desbaste convencional por colada continua como nueva ruta para mejorar el rendimiento, la calidad y la productividad en la producción de acero. Se
15 usa para producir palanquillas, tochos o planchones semiacabados para su laminación posterior en laminadores de acabado. En 1989 se desarrolló otro proceso de fabricación del acero denominado colada de desbastes finos, que fue implementada por vez primera por Nucor Steel. El proceso ha permitido la producción de planchones de acero que son normalmente más delgados que los producidos por la colada continua. Además, se ha dicho del proceso que es uno de los dos desarrollos más importantes del siglo XX. En 1998 Nucor Steel desarrolló el proceso de
20 colada continua de bandas de rodillos gemelos (es decir, Castrip®). En el proceso de colada de bandas, se vierte acero fundido formando una chapa lisa en una etapa con el grosor deseado sin la necesidad de costosas operaciones subsiguientes de laminado. Esto se logra dirigiendo el acero líquido mediante toberas que están orientadas entre los espacios libres entre los dos rodillos de colada de aleación de cobre en rotación.

- 25 Las aleaciones convencionales de acero solidifican por lo que se puede denominar rutas convencionales de transformación de líquido a sólido. Por esta ruta, puede lograrse generalmente una pequeña cantidad de subenfriamiento líquido antes de la nucleación, resultando en la formación de una estructura tosca, debido a la rápida difusión a temperaturas elevadas. El crecimiento de los correspondientes cristales ocurre en una masa fundida líquida supercalentada, resultando en modos convencionales de crecimiento, tales como el crecimiento dendrítico o celular. Aunque, teóricamente, cualquier elemento metálico o aleación puede formar vidrio, los aceros
30 convencionales pueden no formar vidrio en condiciones normales de solidificación, ya que las velocidades críticas de enfriamiento para la formación de vidrio metálico de los aceros convencionales pueden ser sumamente elevadas y generalmente en el intervalo de 10^6 a 10^9 K/s.

- 35 De tal forma, los procesos convencionales de obtención de acero están diseñados para cubrir los retos de la solidificación de aleaciones de acero existentes, pero no están diseñados para los retos y los obstáculos técnicos particulares en la solidificación de aceros formadores de vidrio. Por ejemplo, el proceso de rodillos gemelos puede funcionar bien para el acero al carbono convencional no aleado. Esto puede ser porque el objetivo fundamental es solidificar el material mientras el material atraviesa los rodillos; maximizar la cantidad total de eliminación del calor puede que sea únicamente un objetivo menor o secundario. Dado que las aleaciones convencionales de acero pueden experimentar un enfriamiento de unas decenas de grados suficiente para solidificar la masa fundida, no hay
40 que eliminar mucho calor antes de que ocurra la solidificación.

- 45 Sin embargo, en sistemas formadores de vidrio, para evitar la cristalización, el subenfriamiento puede bajar del punto de fusión a la temperatura ambiente. También debería apreciarse que un grado suficiente de subenfriamiento puede bajar del punto de fusión a la temperatura de transición vítrea (T_g), dado que por debajo de la temperatura ficticia de transición vítrea la difusión puede ser tan lenta que la cinética efectiva permita una independencia casi total de la velocidad de enfriamiento. Así, según se ha expuesto más arriba, el subenfriamiento total necesario en los aceros convencionales puede ser generalmente $\leq 50^\circ\text{C}$, pero para aceros formadores de vidrio el subenfriamiento total puede ser mucho mayor, y puede normalmente estar en el intervalo de 500°C a 1000°C , dependiendo de la química de la aleación. Tal subenfriamiento ha limitado el grosor máximo de las estructuras amorfas obtenibles. En particular, a medida que las estructuras amorfas solidifican, pueden tender a tener baja conductividad térmica, lo que
50 obstaculiza la extracción de energía térmica del interior de la estructura. Así, el comportamiento de solidificación en aleaciones metálicas formadoras de vidrio puede ser significativamente diferente del que se halla en la solidificación de los metales convencionales.

- 55 El documento US 2006/0180252 versa sobre la adición de niobio a aleaciones a base de hierro formadoras de vidrio y a vidrios a base de hierro que contienen Cr-Mo-W. Más en particular, la presente invención versa sobre el cambio de naturaleza de la cristalización resultante en la formación de vidrio, que puede seguir estable a temperaturas mucho más elevadas, aumentando la capacidad de formación de vidrio y aumentando la dureza desvitrificada de la estructura nanocompuesta.

5 El documento US 2005/0252586 da a conocer una chapa de acero nanocristalino y un procedimiento de fabricación de una chapa de acero nanocristalino, que puede ser producida suministrando una aleación metálica líquida formadora de vidrio a rodillos de colada en rotación inversa. La aleación líquida puede formar capas parcialmente solidificadas en cada uno de los rodillos de colada. El procedimiento de rodillos gemelos de colada puede proporcionar una velocidad de enfriamiento suficientemente elevada durante la solidificación de la aleación como para crear una microestructura nanocristalina.

Sumario

La presente invención versa sobre una chapa de aleación de hierro que comprende:

- 10 fases α -Fe, γ -Fe y de borocarburos complejos;
en la que dicha aleación
- tiene un punto de fusión en el intervalo de 960 a 1500°C,
 - tiene una velocidad crítica de enfriamiento para la formación de vidrio metálico inferior a 10⁵ K/s,
 - comprende un 50% o más en volumen de unidades estructurales en el intervalo de aproximadamente 150 nm a 1000 nm,
 - 15 – tiene una dureza HV 300 de 100 kg/mm² a 3.000 kg/mm²,
 - tiene una resistencia a la tracción en el intervalo de 0,69 GPa a 6,56 GPa,
 - tiene un alargamiento por tracción a temperatura ambiente en el intervalo del 1 al 40%,
- teniendo dicha chapa un grosor de 0,1 mm a 30 mm.

20 Además, la presente invención versa sobre un procedimiento de producción de una chapa de aleación de hierro según se define más arriba que comprende:

- fundir una aleación de hierro, teniendo dicha aleación de hierro un punto de fusión en el intervalo de 960 a 1500°C, una velocidad crítica de enfriamiento para la formación de vidrio metálico inferior a 10⁵ K/s; y enfriar dicho fundido de aleación de hierro dando una chapa con un grosor de 0,1 mm a 30 mm, enfríandose dicha chapa a una velocidad suficiente para producir un 50% o más en volumen de unidades estructurales que comprenden unidades estructurales en el intervalo de aproximadamente 150 nm a 1000 nm.
- 25

Breve descripción de los dibujos

30 Las características y las ventajas de la presente invención anteriormente mencionadas, y otras, y la manera de lograrlas, se harán más evidentes y la invención se entenderá mejor con referencia a la siguiente descripción de realizaciones de la invención tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

- la **FIG. 1** ilustra un diagrama esquemático de un proceso ejemplar de colada en rodillos gemelos;
la **FIG. 2** ilustra un diagrama modelo de transformación por enfriamiento continuo (TEC) que muestra el efecto del enfriamiento en dos etapas en la formación de vidrio metálico para el proceso de colada en rodillos gemelos;
35 la **FIG. 3** ilustra un diagrama esquemático de un proceso ejemplar de colada en rodillos gemelos;
la **FIG. 4** ilustra un diagrama esquemático de un proceso ejemplar de colada en cintas gemelas;
la **FIG. 5** ilustra un diagrama modelo de TEC que muestra los efectos del enfriamiento en dos etapas como una función de la solidificación de una masa fundida líquida en una máquina de colada de rodillos gemelos o cintas gemelas; y
40 la **FIG. 6** ilustra una curva modélica de TEC que muestra los efectos de la longitud de la colada en cintas gemelas como una función del subenfriamiento total logrado y su efecto en el enfriamiento en dos etapas.

Descripción detallada

45 La presente invención versa sobre un procedimiento de formación de un acero casi nanoestructural en chapa, banda o planchón a partir de aleaciones a base de hierro formadoras de vidrio. Los sistemas de acero formadores de vidrio pueden clasificarse como vidrios metálicos/metaloides, en los que se produce una cristalización entre relativamente pequeña y ninguna dentro de la matriz metálica. Debería apreciarse que en los vidrios metálicos/metaloides se pueden producir asociaciones de unidades estructurales en la fase sólida del vidrio metálico/metaloides; es decir, la aleación vítrea puede incluir unidades estructurales locales que pueden estar organizadas aleatoriamente en la fase sólida, pudiendo estar las unidades estructurales en el intervalo de 5-100 angstroms. A medida que las unidades
50 estructurales locales se vuelven más organizadas, las unidades estructurales pueden aumentar y pueden desarrollar fases en las regiones nanométrica (es decir, estructuras de 10-150 nm) y casi nanométrica (es decir, estructuras de 150-1000 nm).

Las químicas de las aleaciones pueden incluir químicas de múltiples componentes, tales como químicas que puedan ser consideradas aceros o aleaciones de acero. Puede entenderse que una aleación de acero es una aleación en la

que el constituyente fundamental (por ejemplo, más del 50% en peso) puede ser hierro. Además de hierro, pueden usarse de 3 a 30 elementos adicionales como adiciones de aleación. La química de la aleación puede incluir concentraciones relativamente elevadas de elementos del grupo P, que son no metálicos y que, por lo tanto, pueden no ser capaces de formar enlaces metálicos. Generalmente pueden incluir una química eutéctica binaria consistente en hierro más boro, carbono, silicio, fósforo y/o galio. Sin embargo, un porcentaje muy elevado de estos elementos puede disolverse en la masa fundida líquida, en el vidrio sólido y, en un porcentaje menor, en las fases cristalinas. Cuando se disuelven, los átomos del grupo P pueden formar enlaces covalentes, capturando electrones libres, y actuar completando/completando parcialmente la banda externa de valencia. Esto puede resultar en una reducción de la conductividad térmica que puede ser comparable al intervalo de conductividad térmica asociado con los materiales cerámicos; es decir, entre 0,1 y 300 W/m-K, incluyendo todos los incrementos y los valores comprendidos. Otras adiciones de aleación pueden incluir metales de transición tales como cromo, molibdeno, wolframio, tantalio, vanadio, niobio, manganeso, níquel, cobre, aluminio y cobalto; y elementos de tierras raras, incluyendo el itrio, el escandio y los lantánidos.

Los puntos de fusión de las aleaciones de componentes múltiples pueden ser menores que los de las aleaciones convencionales de aceros comerciales y se encuentran en el intervalo de 960°C a 1500°C, incluyendo todos los incrementos y los valores comprendidos, tales como 960°C a 1375°C, 1100°C, etc. Además, las aleaciones son formadoras de vidrio, que tienen velocidades críticas de enfriamiento para la formación de vidrio metálico inferiores a 10^5 K/s, tales como entre 10^2 K/s y 10^4 K/s. Las fases formadas durante la solidificación pueden depender de la química de la aleación, de las condiciones de procesamiento y del historial térmico durante el procesamiento. Las aleaciones contienen fases dúctiles α -Fe y γ -Fe junto con fases de borocarburos complejos basadas en diversas estequiometrías, tales como $M_2(BC)_1$, $M_3(BC)_2$, $M_{23}(BC)_6$, $M_7(BC)_3$ y/o $M_1(BC)_1$. M puede representar cualquier metal de transición que pueda estar presente dentro de la composición de la aleación.

La nucleación de las aleaciones formadoras de vidrio puede ser inhibida permitiendo un subenfriamiento elevado previo a la nucleación o al inicio de una transición de fase. Se puede entender que el subenfriamiento es la disminución de la temperatura de un líquido más allá de la temperatura de congelación manteniendo aún su forma líquida. Si el grado de subenfriamiento obtenido está por debajo de la temperatura ficticia de transición vítrea, T_g , entonces puede lograrse una estructura vítrea metálica. Se puede entender que la temperatura ficticia es la temperatura termodinámica en la que la estructura vítrea puede estar en equilibrio. Así, el subenfriamiento total puede estar en el intervalo de 500°C a 1000°C, dependiendo de la química de la aleación, incluyendo todos los incrementos y los valores comprendidos.

En consecuencia, puede producirse la inhibición de la nucleación si la velocidad crítica de enfriamiento de la formación de vidrio metálico es inferior a la velocidad media de enfriamiento del proceso de fabricación de la aleación de acero. Además, cuando la nucleación puede ser evitada o inhibida, al menos en parte, el calor latente relacionado con el inicio de la nucleación puede ser reducido o no liberado. Así, pueden minimizarse los aumentos de temperatura debidos a la nucleación, evitando la desvitrificación y/o evitando la inducción de una región líquido-sólida de dos fases, que puede entonces permitir la solidificación bajo nucleación y crecimiento convencionales. El vidrio metálico puede presentar afinado microestructural, incluyendo una microestructura en una escala de angstroms. La chapa vítrea puede ser transformada entonces en una microestructura compuesta nanométrica mediante un tratamiento térmico de desvitrificación posterior al procesamiento.

Las aleaciones formadoras de vidrio pueden ser procesadas usando enfoques de fabricación tales como la colada en rodillos gemelos, la colada de bandas, colada en cintas, etc., resultando en el desarrollo de escamas microestructurales mucho más finas que las de las aleaciones convencionales de acero. Obsérvese que las microestructuras pueden incluir asociaciones de unidades estructurales en la fase sólida que pueden ser juntadas al azar formando una fase amorfa. El grado de afinado, o tamaño, de las unidades estructurales está inmediatamente por encima del intervalo nanométrico, es decir, "casi nanométrico" (es decir, de 150 a 1000 nm). Por lo tanto, debería apreciarse que la aleación puede dar como resultado un componente que puede incluir, además, unidades estructurales en el intervalo entre aproximadamente 5 Å y 100 Å, 10 nm a 150 nm, así como combinaciones de las mismas. En consecuencia, las unidades estructurales en el intervalo entre aproximadamente 5 Å y 100 Å, 10 nm a 150 nm, además de 150 nm a 1.000 nm, pueden estar todas presentes en el componente de aleación de hierro. Además, puede haber presentes casi exclusivamente unidades estructurales en el intervalo de 150 nm a 1.000 nm; es decir, a concentraciones superiores al 90% en volumen.

Debería apreciarse que el grado de afinado o escala microestructural de las unidades estructurales puede ser determinado por medio de diversas formas de difracción de rayos X con un análisis de Scherrer para analizar el ensanchamiento de picos, con microscopía electrónica (ya se trate de microscopía electrónica de barrido o de microscopía electrónica de transmisión) con microscopía de Kerr utilizando un microscopio confocal de barrido. Por ejemplo, puede usarse la microscopía electrónica de barrido (MEB) para producir una imagen de difracción de electrones retrodispersados, detectando electrones retrodispersados, lo que puede detectar el contraste entre áreas con diferentes composiciones químicas. Tal imagen puede usarse para determinar la estructura cristalográfica de una muestra. Además, puede utilizarse la difracción de los electrones de la MEB. Aunque la resolución espacial de una MEB puede depender del tamaño del haz, la resolución también puede depender del volumen de interacción, o

de la extensión del material que puede interactuar con el haz de electrones. De tal modo, la resolución puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a 20 nm.

5 También puede usarse la microscopía electrónica de transmisión (MET) para medir las unidades microestructurales usando técnicas tales como la difracción de área seleccionada, la difracción en haces convergentes y la observación con o sin oscilación del haz. Dado que puede ser difícil ver el orden de corto alcance/orden de corto alcance extendido que surge de las asociaciones moleculares debido a la ordenación sumamente fina de los vidrios metálicos, pueden usarse técnicas avanzadas de MET. Puede utilizarse la microscopía electrónica de transmisión en campo oscuro, así como la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución o la microscopía electrónica de transmisión de emisión de campo. Además, puede usarse el microscopio electrónico de transmisión de barrido con soporte lógico corrector de aberraciones para producir imágenes de escala inferior a un angstrom.

10 Pueden emplearse técnicas magnéticas tales como mediciones directas de dominios usando el microscopio de Kerr de barrido confocal para medir también el tamaño del dominio. Medidas adicionales pueden incluir también las mediciones indirectas de las asociaciones de los vecinos más cercanos que conduzcan a momentos magnéticos, la temperatura de Curie y la magnetización de saturación.

15 Además, la aleación de hierro puede incluir un 50% o más en volumen (vol.) de unidades estructurales casi nanométricas o en el intervalo de aproximadamente 150 nm a 1.000 nm, incluyendo todos los valores y los incrementos comprendidos. Además, la aleación puede incluir unidades estructurales en el intervalo de tamaños micrométricos, es decir, mayores o iguales a aproximadamente 1 micrómetro.

20 Las propiedades y/o la combinación de propiedades halladas en la aleación a escala casi nanométrica y el planchón, la banda o la chapa producidos a partir de la misma pueden encontrarse fuera de los límites existentes de la chapa de acero convencional y pueden incluir una dureza sumamente elevada, resistencia a la tracción sumamente elevada, relaciones resistencia-peso superiores y una mayor resistencia a la corrosión.

25 En una realización ejemplar, las aleaciones de acero formadoras de vidrio pueden ser procesadas mediante técnicas en las que la aleación puede solidificarse rápidamente, lo que puede ser entendido como el enfriamiento del acero líquido en un corto periodo de tiempo para retener una escala microestructural que es de tamaño reducido. Por ejemplo, puede obtenerse una solidificación rápida procesando el acero líquido sobre una superficie metálica de enfriamiento que puede incluir un metal de conductividad elevada, tal como el cobre, una aleación de cobre, la plata, etc. Según la alusión anterior, las técnicas ejemplares de solidificación rápida incluyen, sin limitación, la colada de rodillos gemelos, la colada de bandas y la colada en cintas, tal como la colada en cinta única horizontal. Los componentes de la banda, el planchón o la chapa de acero pueden ser producidos en el mínimo número de etapas de procesamiento y con los grosores prácticos menores posibles. En una realización ejemplar, puede no haber ninguna etapa posterior de paso por rodillos. En la presente memoria, se puede entender que la chapa solidificada tiene un grosor entre aproximadamente 0,1 mm y 30 mm de espesor, incluyendo todos los incrementos y los valores comprendidos, tales como 0,5 mm a 15 mm de grosor, 10 mm de grosor, etc. En consecuencia, a título de ejemplo, 30 en la presente memoria se puede entender que el acero en chapa es una chapa de acero que tiene una longitud y una anchura y los valores de grosor indicados. Tales valores de longitud y anchura pueden estar en el intervalo de 2,54 a 254 cm de ancho y de 2,54 cm a 2540 cm de largo, incluyendo todos los valores y los incrementos comprendidos. Además, también pueden formarse componentes tales como tuberías, tubos o barras.

40 En una realización ejemplar, puede utilizarse la colada en cinta única horizontal cuando se proporciona una superficie de enfriamiento, de modo que las aleaciones puedan permanecer en contacto con la cinta única enfriada toda una duración deseada, dependiendo de la longitud de la cinta y de la velocidad del rodillo. En consecuencia, la fracción inferior de la chapa contigua a la superficie de enfriamiento puede formar un vidrio y la superficie superior puede enfriarse mucho más lentamente, ya que se enfría por radiación y convección natural. Así, la superficie retirada de la cinta puede cristalizar con una cantidad mucho menor de subenfriamiento, lo que puede dar como resultado una liberación del calor latente. La liberación de calor latente puede causar entonces un gran aumento de temperatura (es decir, recalcancia), cristalizando una porción de la masa fundida líquida subyacente. Debería apreciarse que el aumento de temperatura puede ser suficiente para llevar a las aleaciones a la región líquida, causando una fusión localizada. En consecuencia, puede apreciarse que el procedimiento de cinta única enfriada puede proporcionar únicamente una formación vítrea relativamente fiable para la fracción inferior y prosiguiendo un 45 gradiente de morfología diferenciada hacia la superficie exterior.

50 En otra realización ejemplar, puede utilizarse la colada de rodillos gemelos cuando la masa fundida pueda enfriar rápidamente en los rodillos. En la **Figura 1** se ilustra un diagrama esquemático de una realización ejemplar de un sistema y un procedimiento **10** de colada en rodillos gemelos. Según se muestra, la aleación **12** de la masa fundida líquida de acero puede tener una primera temperatura relativamente elevada antes de que haga contacto con los rodillos primarios **14** de enfriamiento. Cuando hace contacto con los rodillos, que pueden ser, por ejemplo, rodillos de aleaciones de acero, la aleación puede enfriar muy rápido (es decir, de forma conductora) a una primera velocidad R_1 y puede dejar la rueda a una segunda temperatura relativamente elevada T_2 , que puede ser algo inferior a la primera temperatura relativamente elevada T_1 . Tras dejar la superficie de enfriamiento, la velocidad de eliminación del calor puede ser relativamente inferior a la mostrada en la superficie de enfriamiento (es decir, de 55

forma radiadora o convectiva natural) y da como resultado una velocidad de enfriamiento reducida **R₂**. Así, la masa fundida puede solidificarse en una banda o una chapa **16** y puede pasar a través de rodillos secundarios **18**. Así, la velocidad de enfriamiento en la colada de rodillos gemelos puede ser calificada proceso en dos etapas.

5 Los efectos del enfriamiento en dos etapas se muestran en el diagrama modelo de transformación por enfriamiento continuo (TEC) para aleaciones de acero formadoras de vidrio metálico mostrado en la **FIG. 2**, en la que la curva **D** en forma de C representa la región de la transformación de vítreo a cristalino y **E** representa la región vítrea. Según se muestra, la curva inicial **C** de enfriamiento es rápida y está en el intervalo de desarrollo posible de las químicas de aceros formadores de vidrio. Sin embargo, la cantidad total de eliminación de calor puede ser insuficiente y la masa fundida líquida puede salir de la rueda en una condición moderadamente subenfriada en **A**. La velocidad **B** de enfriamiento, mucho más lenta, de la masa fundida líquida quitada de la rueda puede resultar en la formación de cristales relativamente mayores (es decir, > 10 μm) dado que la punta de la transformación de vítreo a cristalino (punto **F**) puede ser evitada casi por entero. Debería apreciarse que, en la **FIG. 2**, **T_s** se refiere a la temperatura de sobrecalentamiento, **T_m** se refiere al punto de fusión de la aleación, **T_{u1}** se refiere a la temperatura 1 de subenfriamiento en el punto A, **T_{u2}** se refiere a la temperatura 2 de subenfriamiento y **T_g** se refiere a la temperatura de transición vítrea.

15 La **Figura 3** ilustra otra realización ejemplar del proceso **10** de colada en rodillos gemelos. Los rodillos **14** pueden tener rotación inversa, formando una línea de contacto entre ambos a través de la cual se hace pasar a la aleación líquida **12**. Tras pasar a través de la línea entre rodillos y por contacto con ellos, la aleación comienza a solidificarse a lo largo de la superficie de los rodillos y se junta formando una banda sólida **16**. Según se muestra, también pasa la superficie efectiva total de enfriamiento (representada en línea discontinua por el arco **S**), que puede ser menor o igual a la cuarta parte de la circunferencia del rodillo. Por ejemplo, para un rodillo de 500 mm de diámetro, resulta en solo una superficie total de enfriamiento de 393 mm para el rodillo. En consecuencia, debería apreciarse que al aumentar el diámetro del rodillo de enfriamiento, el rodillo puede presentar una mayor área superficial. Sin embargo, la superficie total de enfriamiento puede seguir siendo de aproximadamente una cuarta parte de la circunferencia del rodillo.

20 En otra realización, pueden utilizarse cintas gemelas, según se muestra en la **Figura 4**. En este enfoque, pueden proporcionarse dos superficies de enfriamiento que pueden permitir el enfriamiento de la aleación desde ambos lados. La superficie total **20** de enfriamiento (que abarca ambas superficies de los rodillos superior e inferior que forman la línea de contacto entre ambos) puede ser mucho mayor, es decir, más larga, y de longitud variable. Las cintas gemelas pueden estar hechas de acero de punto de fusión elevado o de metales muy conductores tales como cobres, plata, oro o aleaciones derivadas de estos elementos. La porción de la línea de contacto o la totalidad de las cintas gemelas pueden ser enfriadas usando agua u otro refrigerante adecuado. Las cintas pueden ser dispuestas de forma horizontal (con un ángulo de 0°), según se muestra, o con un ángulo hasta la vertical, estando tal ángulo en el intervalo de +/- 1 a 180°, incluyendo todos los incrementos y los valores comprendidos. Además, las cintas pueden ajustarse para proporcionar presión constante sobre la aleación a medida que se enfría durante los procesos de formación, ya que la aleación que se enfría puede tender a contraerse. De tal modo, la distancia **D** (ilustrada por la línea discontinua) entre las superficies de las cintas puede reducirse a lo largo de la longitud **L** de las cintas.

30 Según se ilustra en la **Figura 5**, la masa fundida líquida puede experimentar un enfriamiento en una sola etapa si la masa fundida permanece en la superficie de enfriamiento de las cintas un periodo de tiempo suficiente, de modo que el enfriamiento inicial, representado por la curva **C**, es rápido y la velocidad de enfriamiento es elevada. La longitud total de las cintas puede ajustarse para que la masa fundida líquida salga a una temperatura en la que pueden formarse precursores vítreos metálicos. Si se forma una chapa con precursores vítreos metálicos, puede ser transformada entonces, mediante diversos tratamientos térmicos de relajación y recuperación en una etapa y múltiples etapas, en estructuras nanométricas específicas con una gama de conjuntos de propiedades diana. Idealmente, según se ilustra en **G**, el punto de extracción de la masa fundida sería a la temperatura de transición vítrea **T_g** para que el enfriamiento lento de la segunda etapa no cause nucleación.

40 Según se ilustra en la **Figura 6**, cuando más larga sea la cinta de enfriamiento, más tiempo puede experimentar la masa fundida líquida el enfriamiento rápido representado por la curva **C**. Al aumentar la longitud total de la cinta, puede eliminarse más calor, permitiendo un subenfriamiento siempre mayor antes de que se extraiga la chapa. Lograr un grado mucho mayor de subenfriamiento permitiría entonces mejorar la producción de una chapa, una plancha o una banda amorfa. En consecuencia, cuanto mayor sea la cinta, menor enfriamiento secundario puede ocurrir, representado por las líneas **B**, **G**, **H** e **I**, representando **B** el enfriamiento secundario para una cinta de una primera longitud **L₁**, representando **G** una cinta de una segunda longitud **L₂**, representando **H** una cinta de una tercera longitud **L₃** y representando **I** una cinta de una cuarta longitud **L₄**, siendo **L₁ < L₂ < L₃ < L₄**. Obsérvese que aunque el enfriamiento en dos etapas no evita la punta de la curva de TEC, de modo que la curva de enfriamiento atraviesa la región de transformación cristalina, el mayor enfriamiento seguiría permitiendo la producción de chapa, plancha, banda u otra geometría de acero nanométrico (es decir, de 10 a 150 nm) o casi nanométrico (es decir, de 150 a 1000 nm).

50 En consecuencia, la superficie de enfriamiento puede encontrarse a una temperatura que sea suficientemente baja y presente un caudal térmico que sea suficientemente elevado para evitar que ocurra nucleación en la superficie y,

preferentemente, en todo el grosor de la aleación. Además, debería apreciarse que, aunque pueda ocurrir algo de nucleación, el tamaño o el crecimiento microestructurales pueden estar limitados a la escala nanométrica o casi nanométrica.

5 En consecuencia, si la velocidad crítica de enfriamiento de la aleación de acero es mayor que la de un proceso de enfriamiento dado, la capacidad de formar una aleación completamente amorfa puede verse puesta en peligro. Sin embargo, debido a la naturaleza formadora de vidrio de las aleaciones de la presente memoria, puede seguir produciéndose un elevado subenfriamiento antes de la nucleación. Dado que puede producirse nucleación en las aleaciones formadoras de vidrio de la presente memoria varios cientos de grados por debajo del subenfriamiento que en una aleación convencional de acero, puede seguir produciéndose un afinado microestructural mucho mayor.
10 Es decir, aunque no sean completamente amorfos, pueden formarse aún dominios cristalinos relativamente menores con propiedades ventajosas en aquellas situaciones en que la velocidad crítica de enfriamiento de las aleaciones de acero formadoras de vidrio es mayor que la de protocolo aplicado de enfriamiento. En este caso, puede formarse un eutectoide laminar formado de laminillas/láminas alternantes con grosores de tamaño entre 200 y 800 nm, incluyendo todos los valores y los incrementos comprendidos. Puede entenderse que un eutectoide laminar alterna
15 láminas nanométricas de hierro dúctil y fases de carburos complejos tal como borocarburo.

Las propiedades producidas a partir del acero pueden depender de varios factores, incluyendo el grado de afinado microestructural, la microestructura que es producida y sus fases constituyentes, la química de la aleación de acero formadora de vidrio, el proceso de fabricación elegido, el grado de supersaturación, las condiciones posteriores al procesamiento (si son necesarias), etc. La macrodureza prevista puede estar aproximadamente en el intervalo de
20 Rockwell C de 64 a 80, incluyendo todos los valores y los incrementos comprendidos. Se puede entender que esta dureza representa la dureza del conjunto, que es una media de la matriz y las fases individuales. La microdureza puede variar, dependiendo del tipo de las fases que se formen, y se encuentra en el intervalo de HV 300 desde aproximadamente 100 kg/mm² hasta 3000 kg/mm², incluyendo todos los valores y los incrementos comprendidos, tales como 230 a 2500 kg/mm² u 850 a 2.000 kg/mm². La resistencia a la tracción prevista está en el intervalo de
25 0,69 GPa a 6,56 GPa, incluyendo todos los valores y los incrementos comprendidos, tales como 1,17 GPa a 3,31 GPa. El alargamiento por tracción previsto a temperatura ambiente está en el intervalo del 1 al 40%, incluyendo todos los valores y los incrementos comprendidos, tales como del 1 al 20%. A temperaturas elevadas, tales como las mayores que la temperatura ambiente, el alargamiento por tracción previsto puede estar en el intervalo del 4 al 280%, incluyendo todos los valores y los incrementos comprendidos, tales como del 4 al 60%. Así, el alargamiento por tracción puede ser elevado a temperaturas elevadas y puede permitir una transformación termomecánica (si es necesario) de los productos de planchón, banda o chapa a formas y tamaños industrialmente utilizables.
30

Las aleaciones de acero de estructura casi nanométrica pueden ser usados en varias aplicaciones. En una realización ejemplar, las aleaciones de acero pueden ser usadas en aplicaciones en las que puedan estar expuestas a entornos sumamente corrosivos o abrasivos. Por lo tanto, las aleaciones pueden ser usadas para sustituir a las
35 superaleaciones a base de níquel (es decir, 625, C-22) o aceros inoxidable (es decir, 316, 304, 430, etc.), o en combinación con los mismos. El acero puede ser usado como una plancha de desgaste, o puede adoptar la configuración de tal, que puede ser usada como sustitución o en combinación con un material de chapa convencional de alta dureza como acero para herramientas, Hardox, Brinell 500, etc., o planchas de desgaste con recubrimiento de soldadura, tales como las cementadas con carburo de cromo, WC, carburo complejo, carburo de wolframio, etc. La plancha de desgaste producida puede tener amplia aplicabilidad en la construcción pesada, la minería y las industrias de manejo de materiales en varias aplicaciones que incluyen, sin limitación, rampas, herramientas de movimiento de tierras, volquetes de camión, componentes de chasis, etc. Usos adicionales de la chapa de estructura casi nanométrica pueden incluir aplicaciones aeroespaciales, blindaje de acero o planchas de blindaje militar, infraestructura de protección, vehículos civiles y vehículos militares, en los que pueden usarse las
40 aleaciones para sustituir o en combinación con aleaciones de titanio, acero ultrarresistente, materiales cerámicos, acero de blindaje convencional o acero de blindaje reactivo, etc.
45

Se proporciona la anterior descripción para ilustrar y explicar la presente invención. Sin embargo, no debería considerarse que la anterior descripción limite el alcance de la invención definido en las reivindicaciones adjuntas a la presente memoria.

50

REIVINDICACIONES

1. Una chapa de aleación de hierro que comprende:
- fases α -Fe, γ -Fe y de borocarburos complejos;
en la que dicha aleación
- 5
- tiene un punto de fusión en el intervalo de 960 a 1500°C,
 - tiene una velocidad crítica de enfriamiento para la formación de vidrio metálico inferior a 10^5 K/s,
 - comprende un 50% o más en volumen de unidades estructurales en el intervalo de aproximadamente 150 nm a 1000 nm,
 - tiene una dureza HV 300 de 100 kg/mm² a 3.000 kg/mm²,
- 10
- tiene una resistencia a la tracción en el intervalo de 0,69 GPa a 6,56 GPa,
 - tiene un alargamiento por tracción a temperatura ambiente en el intervalo del 1 al 40%,
- en la que dicha chapa tiene un grosor de 0,1 mm a 30 mm.
2. La chapa de aleación de hierro de la reivindicación 1 en la que dicha aleación de hierro comprende, además, boruro complejo o carburo complejo.
- 15
3. Un procedimiento de producción de una chapa de aleación de hierro según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 que comprende:
- fundir una aleación de hierro, en la que dicha aleación de hierro tiene un punto de fusión en el intervalo de 960 a 1500°C, una velocidad crítica de enfriamiento para la formación de vidrio metálico inferior a 10^5 K/s; y enfriar dicho fundido de aleación de hierro dando una chapa con un grosor de 0,1 mm a 30 mm,
- 20
- en la que dicha chapa es enfriada a una velocidad suficiente para producir un 50% o más en volumen de unidades estructurales en el intervalo de aproximadamente 150 nm a 1000 nm.
4. El procedimiento de la reivindicación 3 que comprende, además, la etapa de desvitrificar dicha chapa de aleación de hierro.

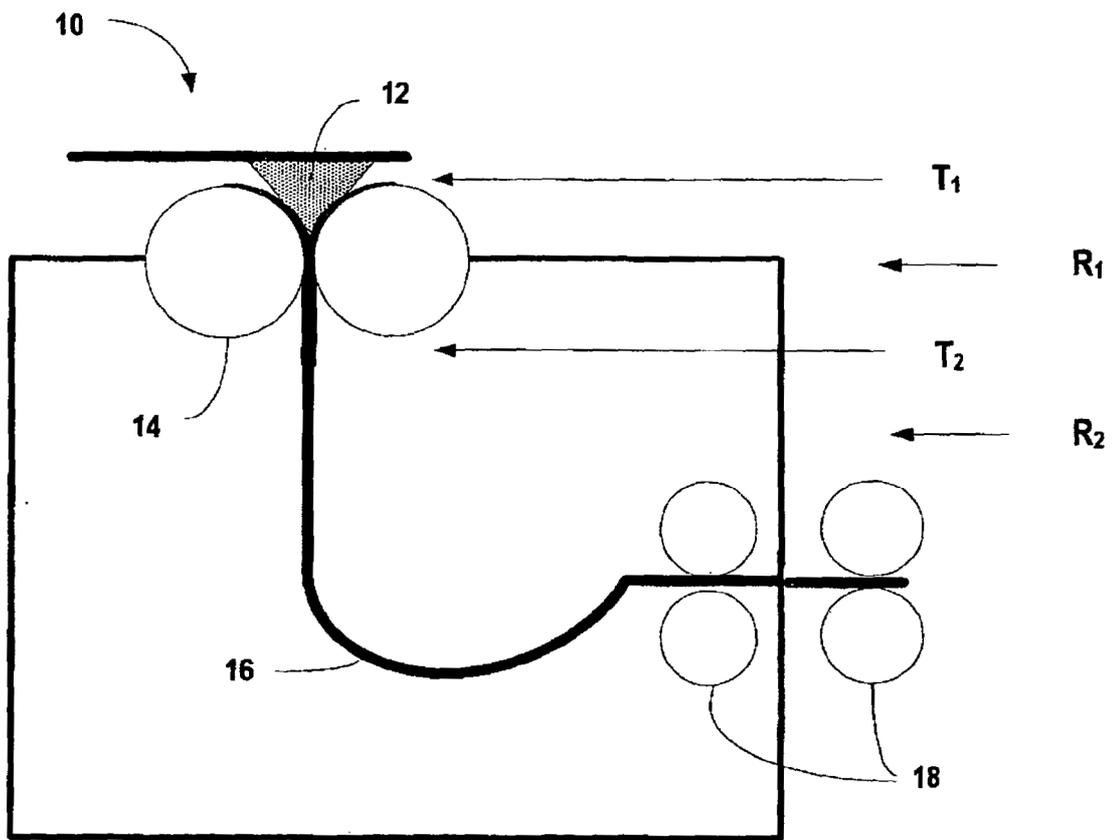


FIG. 1

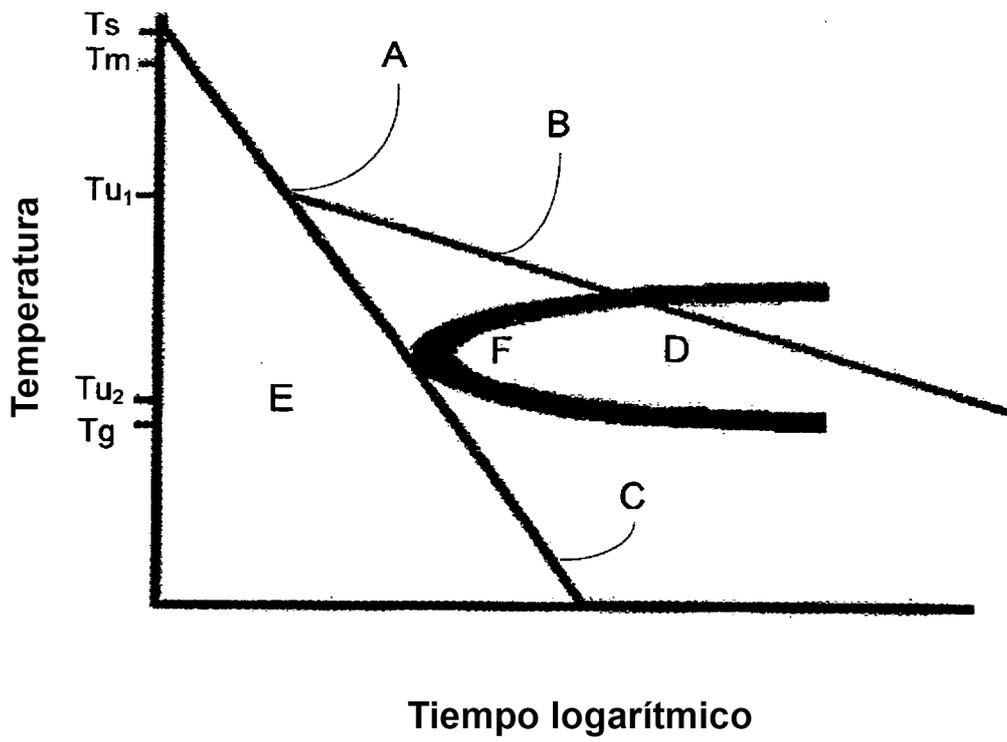


FIG. 2

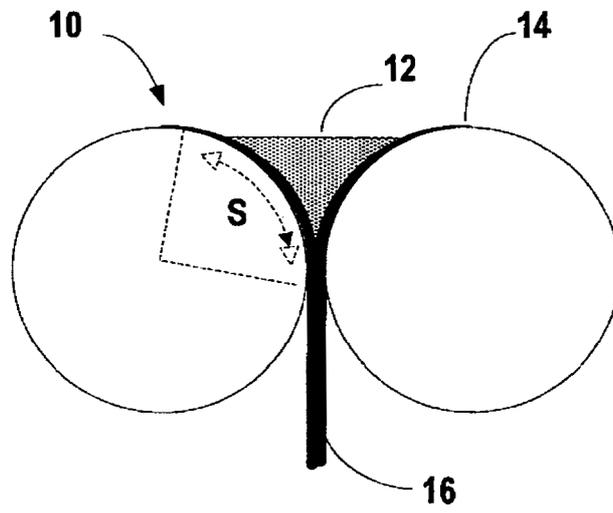


FIG. 3

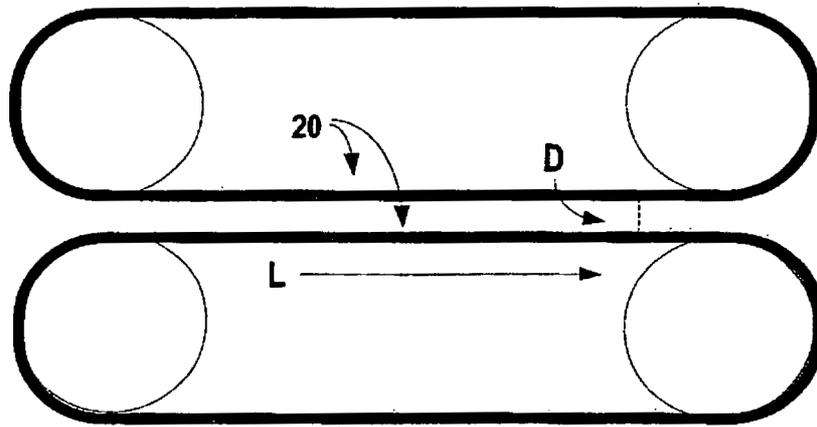


FIG. 4

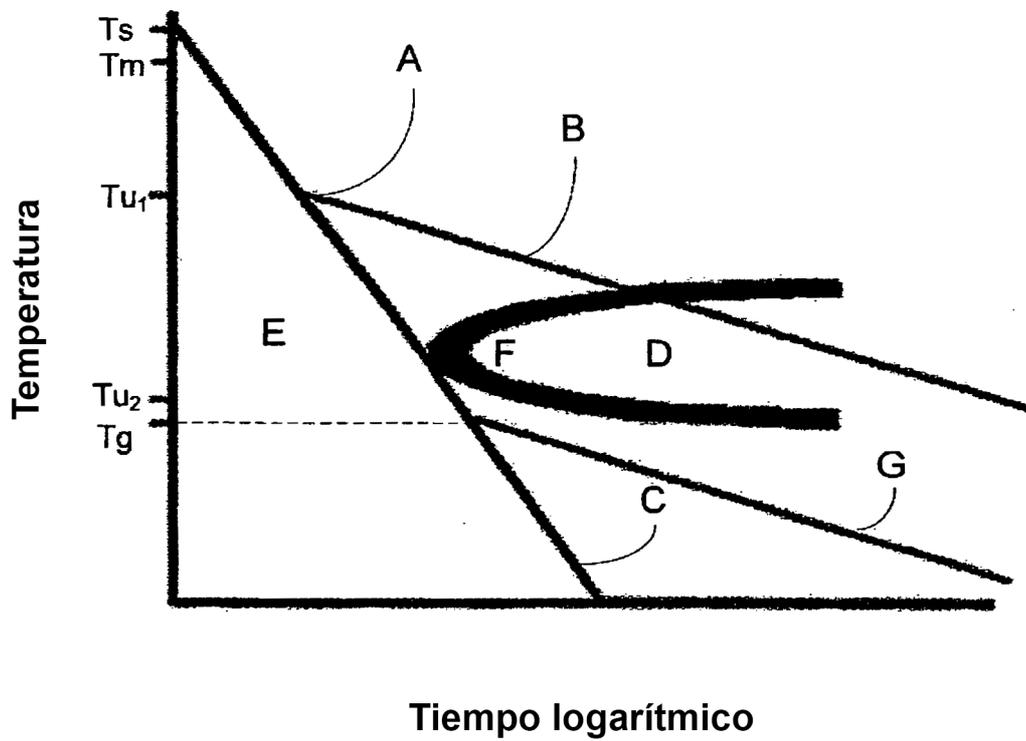


FIG. 5

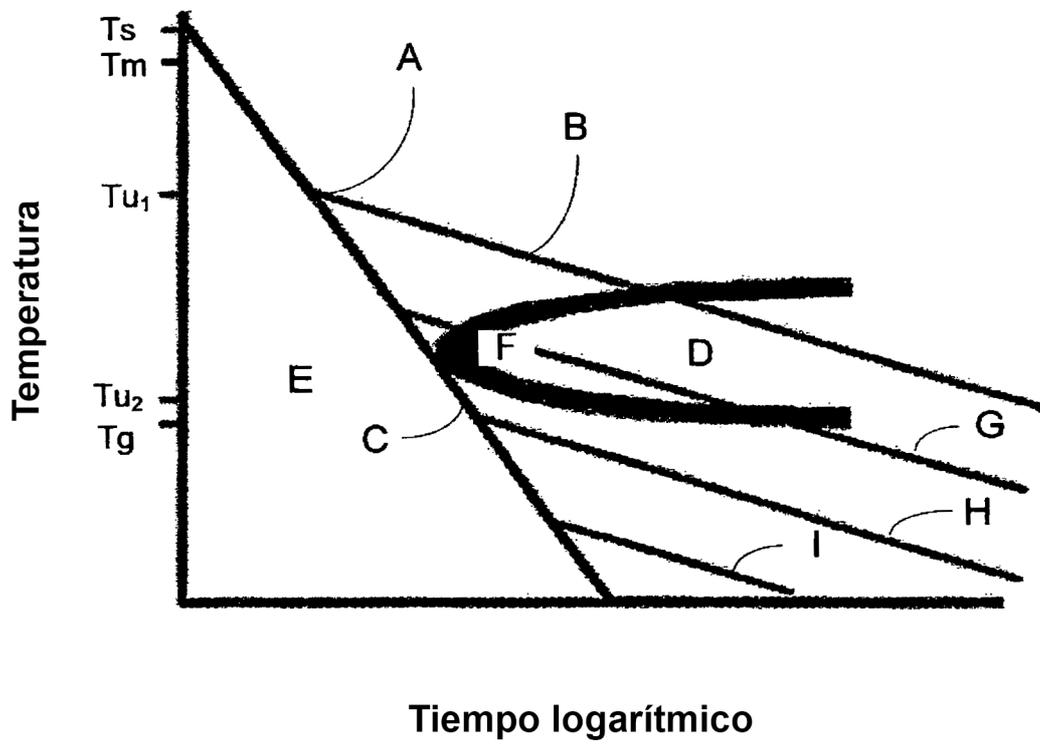


FIG. 6