

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2010.08.20	(73) Titular(es): AUBERT & DUVAL TOUR MAINE MONTPARNASSE 33 AVENUE DU MAINE 75015 PARIS FR
(30) Prioridade(s): 2009.08.20 FR 0955714 2010.05.07 FR 1053607	
(43) Data de publicação do pedido: 2012.06.27	(72) Inventor(es): PHILIPPE HERITIER FR ALEXANDRE DEVAUX FR
(45) Data e BPI da concessão: 2013.06.19 182/2013	(74) Mandatário: LUÍS MANUEL DE ALMADA DA SILVA CARVALHO RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA PT

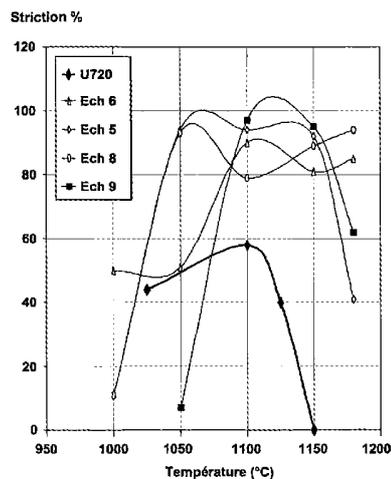
(54) Epígrafe: **SUPERLIGA À BASE DE NÍQUEL E PEÇAS**

(57) Resumo:

O INVENTO DIZ RESPEITO A UMA SUPERLIGA À BASE DE NÍQUEL TENDO A SEGUINTE COMPOSIÇÃO, OS TEORES DOS DIVERSOS ELEMENTOS SENDO EXPRESSOS EM PERCENTAGENS PONDERAIS: FÓRMULA (I), O RESTO SENDO CONSTITUÍDO POR NÍQUEL E POR IMPUREZAS RESULTANTES DA PRODUÇÃO DA REFERIDA SUPERLIGA. ALÉM DISSO, A COMPOSIÇÃO SATISFAZ A SEGUINTE EQUAÇÃO, NA QUAL OS TEORES DOS DIFERENTES ELEMENTOS SÃO EXPRESSOS EM PERCENTAGENS ATÓMICAS: FÓRMULA (II).

RESUMO**"SUPERLIGA À BASE DE NÍQUEL E PEÇAS REALIZADAS NESSA
SUPERLIGA"**

O invento diz respeito a uma superliga à base de níquel tendo a seguinte composição, os teores dos diversos elementos sendo expressos em percentagens ponderais: Fórmula (I), o resto sendo constituído por níquel e por impurezas resultantes da produção da referida superliga. Além disso, a composição satisfaz a seguinte equação, na qual os teores dos diferentes elementos são expressos em percentagens atómicas: Fórmula (II).



DESCRIÇÃO**"SUPERLIGA À BASE DE NÍQUEL E PEÇAS REALIZADAS NESSA
SUPERLIGA"**

O invento diz respeito ao âmbito das superligas à base de níquel, destinados em especial ao fabrico de peças para turbinas terrestres ou aeronáuticas, por exemplo discos de turbinas.

A melhoria do desempenho das turbinas exige que sejam utilizadas ligas cada vez mais eficazes a altas temperaturas. Essas ligas devem em especial ser capazes de suportar temperaturas de funcionamento da ordem dos 700°C.

Com esse objectivo foram desenvolvidas superligas que permitem garantir elevadas propriedades mecânicas a essas temperaturas (resistência à tracção, resistência à fluência e à oxidação, resistência à propagação de fissuras) para as aplicações aqui anteriormente referidas, ao mesmo tempo que preservam uma boa estabilidade microestrutural, conseguindo que as peças assim fabricadas tenham um tempo de vida útil elevado.

As ligas conhecidas que são capazes de cumprir com este caderno de encargos têm geralmente cargas muito elevadas de elementos que favorecem a presença da fase

gama' $Ni_3(Al, Ti)$, cuja proporção é muitas vezes superior a 45% da estrutura. Isso faz com que se torne impossível utilizar essas ligas com resultados satisfatórios por via convencional (via lingote) em que o vazamento de um lingote a partir de metal no estado líquido é seguido por uma série de tratamentos de enformação e de tratamentos térmicos. Essas ligas só podem ser obtidas através de um processo de metalurgia dos pós, com o grande inconveniente de um custo de produção muito elevado.

Para diminuir os custos de produção foram desenvolvidas ligas que permitem uma realização por via convencional. Trata-se em especial de uma superliga à base de níquel conhecida sob a denominação UDIMET 720, tal como descrito em especial nos documentos US-A-3 667 938 e US-A-4 083 734. Esta superliga tem tipicamente a seguinte composição, expressa em percentagens ponderais:

- vestígios $\leq Fe \leq 0,5\%$;
- $12\% \leq Cr \leq 20\%$;
- $13\% \leq Co \leq 19\%$;
- $2\% \leq Mo \leq 3,5\%$;
- $0,5\% \leq W \leq 2,5\%$;
- $1,3\% \leq Al \leq 3\%$;
- $4,75\% \leq Ti \leq 7\%$;
- $0,005\% \leq C \leq 0,045\%$ para as versões de baixo teor de carbono, podendo o teor em carbono subir até $0,15\%$ para as versões de alto teor de carbono;
- $0,005\% \leq B \leq 0,03\%$;

- vestígios \leq Mn \leq 0,75%;
- 0,01% \leq Zr \leq 0,08%;

o resto sendo constituído por níquel e por impurezas resultantes da produção da referida superliga.

Foi igualmente desenvolvida a liga conhecida sob a denominação TMW 4, da qual uma composição possível, expressa em percentagens ponderais, é tipicamente:

- Cr = 15%;
- Co = 26,2%;
- Mo = 2,75%;
- W = 1,25%;
- Al = 1,9%;
- Ti = 6%;
- C = 0,015%;
- B = 0,015%;

o resto sendo constituído por níquel e por impurezas resultantes da produção da referida superliga.

As superligas do tipo UDIMET 720 ou TMW 4 permitem atingir em parte os objectivos pretendidos. Com efeito, a altas temperaturas, elas conservam boas propriedades mecânicas graças aos seus fortes teores em Co, e essas ligas podem ser obtidas por via convencional a partir de um lingote, portanto de maneira menos onerosa que pela metalurgia dos pós.

No entanto elas apresentam ainda um custo elevado justamente por causa do seu importante teor em Co que se acha geralmente compreendido entre 12 e 27%. Além disso, continua a ser difícil obter essas ligas por via lingote convencional, por causa de uma fraca aptidão para poderem ser submetidas a uma operação de forjamento devido, em especial, a uma fracção volúmica de fase gama' que se mantém com um valor importante (cerca de 45%). Com efeito, por causa da importante fracção volúmica de fase gama', os patamares de temperatura nos quais é possível realizar uma operação de forjamento sem que haja o risco de formação de fendas são patamares muito estreitos, e implicam que sejam efectuados frequentes regressos ao forno, a fim de fazer com que se possa manter de forma permanente uma temperatura conveniente durante a realização da operação de forjamento. Por outro lado, no caso dessas ligas, o forjamento em supersolvus gama' (quer dizer, acima da temperatura de solvus gama' e portanto a uma temperatura em que a fase gama' entra em estado de solução) é impossível, uma vez que iria existir o risco de aparição de fendas. Estas ligas só podem ser forjadas em subsolvus (portanto a uma temperatura inferior ao solvus gama'), o que dá origem a estruturas heterogéneas compreendendo fusos de fase gama' e dando origem a defeitos de permeabilidade por ocasião da realização dos controlos não destrutivos por ultra-sons. Por conseguinte, no caso dessas ligas, o processo de forjamento é delicado, difícil de dominar e dispendioso.

A fim de reduzir os custos de produção foram

desenvolvidas novas superligas de níquel que permitem que as anteriormente referidas aplicações possam ser feitas a temperaturas próximas de 700°C. Uma liga deste tipo conhecida sob a denominação «718 PLUS», que é descrita no documento WO-A-03/097888 tem tipicamente a seguinte composição, expressa em percentagens ponderais:

- vestígios \leq Fe \leq 14%;
- 12% \leq Cr \leq 20%;
- 5% \leq Co \leq 12%;
- vestígios \leq Mo \leq 4%;
- vestígios \leq W \leq 6%;
- 0,6% \leq Al \leq 2,6%;
- 0,4% \leq Ti \leq 1,4%;
- 4% \leq Nb \leq 8%;
- vestígios \leq C \leq 0,1%;
- 0,003% \leq P \leq 0,03%;
- 0,003% \leq B \leq 0,015%;

o resto sendo constituído por níquel e por impurezas resultantes da produção da referida superliga.

A fim de diminuir os custos de produção devidos às matérias-primas (elementos de liga) utilizadas, em relação às ligas aqui anteriormente referidas, o 718 PLUS tem um teor em Co mais baixo. Por outro lado, para diminuir os custos de produção devidos ao tratamento termo-mecânico, a capacidade de forjamento desta liga é melhorada através de uma diminuição considerável da fracção volúmica da fase

gama'. No entanto, o abaixamento da fracção volúmica da fase gama' é feito em detrimento das propriedades mecânica a quente e dos desempenhos das peças em geral, que de facto são nitidamente inferiores às das peças obtidas com as ligas aqui anteriormente referidas.

Por conseguinte, no âmbito das turbinas terrestres ou aeronáuticas, a utilização da liga 718 PLUS é limitada a certas aplicações cujas exigências em termos de solicitações termo-mecânicas são menos críticas.

Por outro lado, a liga 718 PLUS possui um teor elevado em Nb (compreendido entre 4 e 8%), que é nefasto para a sua homogeneidade química por ocasião da produção. Com efeito, o Nb é um elemento que dá origem a importantes segregações no fim da solidificação. Essas segregações podem dar origem à formação de defeitos de fabrico (manchas brancas). Apenas janelas de velocidade de refusão estreitas e precisas por ocasião da produção do lingote permitem reduzir esses defeitos. Por conseguinte, a produção da 718 PLUS implica um processo que é complexo e difícil de dominar. Os teores elevados em Nb nas superligas são igualmente conhecidos por serem bastante nefastos no que diz respeito à propagação de fissuras a alta temperatura.

O documento EP 0 803 585 A1 divulga uma superliga à base de Ni destinada em especial ao fabrico de peças para turbinas, por exemplo discos de turbinas.

O objectivo do invento consiste em propor uma liga que tenha um baixo custo de produção, quer dizer, um custo em elementos de liga menos importante que o de ligas do tipo UDIMET 720, e cuja aptidão para poder ser submetida a uma operação de forjamento será maior em comparação com a de ligas do tipo UDIMET 720, e tudo isto ao mesmo tempo que apresenta propriedades mecânicas elevadas a altas temperaturas (700°C), quer dizer, superiores às da 718 PLUS. Por outras palavras, o objectivo do invento consiste em propor uma liga cuja composição irá permitir obter um compromisso entre as propriedades mecânicas elevadas a quente e um custo de produção aceitável para as aplicações aqui anteriormente referidas. Esta liga deverá igualmente poder ser obtida nas condições da produção e de capacidade de forjamento não demasiado restritivas para fiabilizar essa obtenção.

Para esse efeito, o invento tem por objecto uma superliga à base de níquel tendo a seguinte composição, os teores dos diversos elementos sendo expressos em percentagens ponderais:

- $1,3\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;
- $\text{vestígios} \leq \text{Co} \leq 11\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- $\text{vestígios} \leq \text{Fe} \leq 12\%$;
- $2\% \leq \text{Mo} \leq 5\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2,5\%$;
- $2,5\% \leq \text{Ti} \leq 4,5\%$;

- $1\% \leq W \leq 4\%$;
- $0,0030\% \leq B \leq 0,030\%$;
- vestígios $\leq C \leq 0,1\%$;
- $0,01\% \leq Zr \leq 0,06\%$;

o resto sendo constituído por níquel e por impurezas resultantes da produção da referida superliga, e tal que a composição satisfaz as seguintes equações, nas quais os teores são expressos em percentagens atómicas:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al\% at\%} \leq 1,3$$

De preferência, a sua composição satisfaz a seguinte equação, na qual os teores são expressos em percentagens atómicas:

$$1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

De preferência, a superliga contém, em percentagens ponderais, entre 3 e 12% de Fe.

De preferência, a sua composição é, expressa em percentagens ponderais:

- $1,3\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;
- $7\% \leq \text{Co} \leq 1\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;

- $3\% \leq \text{Fe} \leq 9\%$;
- $2\% \leq \text{Mo} \leq 5\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2,5\%$;
- $2,5\% \leq \text{Ti} \leq 4,5\%$;
- $1\% \leq \text{W} \leq 4\%$;
- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;
- $\text{vestígios} \leq \text{C} \leq 0,1\%$;
- $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

e a sua composição satisfaz as seguintes equações, nas quais os teores são expressos em percentagens atómicas:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

o resto sendo constituído por níquel e por impurezas resultantes da produção da referida superliga.

De preferência, para esta liga, $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.

Melhor, a composição da liga é, expressa em percentagens ponderais:

- $1,8\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;
- $7\% \leq \text{Co} \leq 10\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- $3,6\% \leq \text{Fe} \leq 7\%$;

- $2\% \leq \text{Mo} \leq 4\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2\%$;
- $2,8\% \leq \text{Ti} \leq 4,2\%$;
- $1,5\% \leq \text{W} \leq 3,5\%$;
- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;
- $\text{vestígios} \leq \text{C} \leq 0,07\%$;
- $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

e a sua composição satisfaz as seguintes equações, nas quais os teores são expressos em percentagens atômicas:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

o resto sendo constituído por níquel e por impurezas resultantes da produção da referida superliga.

Em certos casos, para esta liga, $0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,15$.

Em certos casos, para esta liga, $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.

De preferência, estas superligas compreendem uma fracção de fase gama' compreendida entre 30 e 44%, de preferência entre 32 e 42%, e o solvus da fase gama' da superliga é inferior a 1.145°C.

De preferência, a composição da liga satisfaz a seguinte equação, na qual os teores dos elementos são calculados na matriz gama a 700°C e são expressos em percentagens atômicas:

$$0,717 \text{ Ni at\%} + 0,858 \text{ Fe at\%} + 1,142 \text{ Cr at\%} + 0,777 \text{ Co at\%} + 1,55 \text{ Mo at\%} + 1,655 \text{ W at\%} + 1,9 \text{ Al at\%} + 2,271 \text{ Ti at\%} + 2,117 \text{ Nb at\%} + 2,224 \text{ Ta at\%} \leq 0,901.$$

De preferência, o teor em Cr (expresso em percentagem atômica) é, na matriz gama a 700°C, superior a 24 at%.

De preferência, o teor em Mo + W (expresso em percentagem atômica) é $\geq 2,8$ at% na matriz gama.

O invento tem igualmente por objecto uma peça em superliga à base de níquel, caracterizada por a sua composição ser do tipo aqui anteriormente referido. Essa peça pode tratar-se de um componente de uma turbina a gás aeronáutica ou terrestre.

Como será fácil de compreender, o invento baseia-se num equilíbrio preciso da composição da liga para se obter simultaneamente propriedades mecânicas, uma boa facilidade de forjamento e, de preferência, um custo relativo aos materiais da liga tão moderado quanto possível, fazendo com que a liga se torne própria para uma produção económica pela via lingote clássica de peças que podem funcionar sob

solicitações mecânicas e térmicas elevadas, em especial nas turbinas terrestres e aeronáuticas.

O invento irá agora ser descrito, com referência à Figura 1 anexa que mostra as respectivas capacidades de forjamento (apresentadas pela estrição) medidas em lingotes refundidos e homogeneizados, a temperaturas de 1.000 a 1.180°C, de ligas de acordo com o invento e de uma liga de referência do tipo UDIMET 720 que o invento propõe substituir.

Ao mesmo tempo que oferece boas propriedades mecânicas, a liga de acordo com o invento tem boas aptidões para o forjamento graças a teores limitados em elementos que geram a fase gama', e em especial de Nb, para evitar igualmente problemas de segregação por ocasião da produção. Um a liga de acordo com o invento pode, por exemplo, ser forjada no domínio do supersolvus da liga, o que permite assegurar uma melhor homogeneidade do metal e reduzir significativamente os custos ligados ao processo de forjamento.

Como será fácil de constatar, uma superliga de acordo com o invento permite, para além da redução dos custos associados às matérias-primas, reduzir os custos relativos aos processos de produção e aos processos de tratamento termo-mecânicos (forjamento e estampagem) de uma peça realizada nessa mesma superliga.

As ligas obtidas segundo este invento são globalmente de custo relativamente reduzido, em qualquer dos casos de custo inferior ao das ligas dos tipos URINEM 720 e tudo isto ao mesmo tempo que apresenta propriedades mecânicas elevadas a altas temperaturas, quer dizer, superiores às das ligas do tipo 718 PLUS.

O abaixamento do teor em Co para além de 11% permite diminuir consideravelmente o custo da liga, uma vez que o Co é, de entre todos os elementos de liga presentes massivamente no invento, aquele que é mais caro. A fim de manter boas propriedades mecânicas em fluência e em tracção, o abaixamento do teor em Co é, por um lado, compensado por um ajustamento dos teores em Ti, Nb e Al que formam a fase endurecedora gama' e, por outro lado, compensado por um ajustamento dos teores em W e Mo que vão promover o endurecimento da matriz gama da liga.

Os inventores puderam constatar que uma adição de Fe em substituição parcial do teor em Co (em relação ao das ligas do tipo UDIMET 720 ou TMW 4) permitia também reduzir significativamente o custo da liga.

Os inventores puderam constatar que um teor óptimo de Co era o que se achava compreendido entre 7 e 11%, melhor, entre 7 e 10%, para se atingir um aumento significativo das propriedades mecânicas tais como a resistência à fluência, mantendo ao mesmo tempo um baixo custo em matérias-primas, de preferência por meio da adição de 3 a 9% de

Fe, melhor, de 3,6 a 7%, na composição. Acima de 11% de Co, os inventores puderam constatar que os desempenhos da liga não eram significativamente melhorados.

Uma liga de acordo com esta composição permite atingir propriedades mecânicas próximas às das ligas com melhor desempenho, como por exemplo as que aqui foram anteriormente descritas (UDIMET 720 e TMW 4) ao mesmo tempo que mantém um baixo custo de produção, uma vez que, por exemplo, é facilmente possível atingir um custo em matérias-primas inferior a 24 €/kg (custo próximo do 718 PLUS, ver os exemplos que irão aqui ser mais adiante apresentados). Para se determinar o custo das matérias-primas que constituem o metal no estado líquido a partir do qual o lingote será vazado e forjado, foram tidos em consideração, para cada elemento, os seguintes custos por kg:

- Ni: 20 €/kg,
- Fe: 1 €/kg,
- Cr: 14 €/kg,
- Co: 70 €/kg,
- Mo: 55 €/kg,
- W: 30 €/kg,
- Al: 4 €/kg,
- Ti: 11 €/kg,
- Nb: 50 €/kg,
- Ta: 130 €/kg,

Evidentemente que estes valores variar fortemente

ao longo do tempo, e a equação (1) que vai ser apresentada, por meio da qual se determinou o que seria capaz de representar uma otimização da composição da liga em termos de custo das matérias-primas, apenas tem um carácter indicativo e não constitui um parâmetro que tenha que ser estritamente respeitado para que a liga seja conforme com o invento.

A relação visada entre a soma dos teores em Ti, Nb e Ta e o teor em Al permite assegurar um endurecimento por solução sólida da fase gama', ao mesmo tempo que se evita o risco de aparição de uma fase em forma de agulhas no seio da liga, que poderia alterar a sua ductilidade.

É desejável que haja uma fracção mínima de fase gama' (de preferência 30%, melhor, 32%) para que se possa obter um muito bom comportamento à fluência e à tracção a 700°C. No entanto, a fracção e o solvus da fase gama' devem ser, de preferência, respectivamente inferiores a 44% (melhor, 42%) e a 1.145°C para que a liga conserve uma boa capacidade de forjamento, e também para que a liga possa ser em parte forjada no domínio supersolvus, quer dizer, a uma temperatura compreendida entre o solvus gama' e a temperatura de início de fusão.

As proporções das fases apresentadas na liga, assim como as fracções volúmicas de fases gama' e as concentrações molares das fases TCP (cuja definição será dada mais adiante), foram determinadas pelos inventores em fun-

ção da composição recorrendo a diagramas de fases obtidos por cálculos termodinâmicos (por meio do software THERMOCALC normalmente utilizado pelos metalurgistas).

O parâmetro M_d , que é habitualmente utilizado como indicador da estabilidade das superligas, deve ser inferior a 0,901 para conferir à liga de acordo com o invento uma estabilidade óptima. Por conseguinte, no âmbito do invento, a composição pode ser ajustada de maneira a atingir um $M_d \leq 0,901$ sem causar prejuízos às outras propriedades mecânicas da liga. Para além de 0,901, a liga corre o risco de se tornar instável, quer dizer, de dar lugar, no decorrer de uma utilização prolongada, à precipitação de fases nefastas, tais como fases sigma (σ) e miu (μ) que fragilizam a liga.

As anteriormente referidas condições acerca do teor em Mo + W na matriz gama são justificadas para evitar a precipitação de compostos intermetálicos frágeis de tipo sigma (σ) ou miu (μ) quando eles se desenvolvem em quantidade excessiva, dando origem a uma importante redução da ductilidade e da resistência mecânica das ligas.

Foi igualmente constatado que teores excessivos em Mo e W alteram fortemente a capacidade de forjamento da liga e reduzem consideravelmente a gama da capacidade de forjamento, quer dizer, a gama de temperaturas em que a liga tolera deformações importantes com vista à enformação a quente. Além disso, estes elementos têm massas atômicas

elevadas, e a sua presença traduz-se por um aumento notável da massa volúmica, isto é, densidade, da liga que para as aplicações aeronáuticas é um critério preponderante.

A composição de acordo com o invento permite manter um valor de TCP (acrónimo do inglês «Topologically close-packed» = fases topologicamente compactas, tais como as fases miu (μ) + sigma (σ) cujo teor é expresso em percentagem molar de fase) inferior a 6% a 700°C na liga. Este valor permite confirmar que a superliga de acordo com o invento possui uma muito boa estabilidade microestrutural às altas temperaturas.

As equações que, de uma maneira obrigatória ou óptima, devem ser respeitadas pela composição da liga de acordo com o invento são as seguintes:

(1) (optimamente) custo (€/kg) < 25 com custo = 20 Ni% + Fe% + 14 Cr% + 70 Co% + 55 Mo% + 30 W% + 4 Al% + 11 Ti% + 50 Nb% + 130 Ta% em percentagens ponderais, com as aqui anteriormente expressas reservas acerca de estrita validade deste critério, devidas às inevitáveis variações do curso dos elementos de liga.

(2) (optimamente) $M_d = 0,717 \text{ Ni at\%} + 0,858 \text{ Fe at\%} + 1,142 \text{ Cr at\%} + 0,777 \text{ Co at\%} + 1,55 \text{ Mo at\%} + 1,655 \text{ W at\%} + 1,9 \text{ Al at\%} + 2,271 \text{ Ti at\%} + 2,117 \text{ Nb at\%} + 2,224 \text{ Ta at\%} \leq 0,901$, os teores (at%) dos diversos elementos sendo calculados na matriz gama a 700°C (equação resultante de cálculos termodinâmicos reali-

zados com a ajuda de modelos habitualmente conhecidos pelos metalurgistas que trabalham no âmbito das superligas à base de níquel).

(3) (optimamente) $\text{Cr} \geq 24 \text{ at\%}$ na matriz gama a 700°C para otimizar a resistência à oxidação (optimização resultante de cálculos termodinâmicos).

(4) (obrigatoriamente) $1 \leq (\% \text{Ti} + \% \text{Nb} + \% \text{Ta}) / \% \text{Al} \leq 1,3$ para um melhor endurecimento da fase γ' e limitar o risco de aparição de uma fase em forma de agulhas, e optimamente $1 \leq (\% \text{Ti} + \% \text{Nb} + \% \text{Ta}) / \% \text{Al} \leq 1,3$ para um melhor endurecimento, e optimamente $0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,15$ para evitar o risco de aparição de uma fase em forma de agulhas.

(5) (obrigatoriamente) $8 < \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} < 11$ para assegurar uma fracção adequada de fase gama'.

(6) (optimamente) $30\% < \text{fracção } \gamma' < 45\%$ e solvus $\gamma' < 1.145^\circ\text{C}$ (optimização resultante de cálculos termodinâmicos); melhor: $32\% < \text{fracção } \gamma' < 42\%$; é neste intervalo que se obtém o melhor compromisso entre, por um lado, o comportamento à fluência e a resistência à tracção, e, por outro lado, a capacidade de forjamento; o valor óptimo é de cerca de 37%.

(7) (optimamente) % molar de fases TCP $\leq 6\%$ a 700°C para assegurar uma boa estabilidade microestrutural às altas temperaturas (optimização resultante de cálculos termodinâmicos).

(8) (optimamente) $\text{Mo at\%} + \text{W at\%}$ na fase gama a 700°C $\geq 2,8$ para assegurar uma bom endurecimento da matriz

gama (otimização resultante de cálculos termodinâmicos), mas sem ultrapassar os teores ponderais em Mo de 5% e em W de 4% para evitar a precipitação de compostos intermetálicos frágeis de tipo sigma (σ) ou miu (μ).

Em seguida vai-se justificar em pormenor, elemento por elemento, as escolhas dos teores de acordo com o invento.

Cobalto

O teor em cobalto foi limitado a teores inferiores a 11%, melhor, inferiores a 10%, por razões de natureza económica, na medida em que em que este elemento é um dos mais caros daqueles que entram na composição da liga (ver equação (1) na qual este elemento tem a segunda maior ponderação a seguir ao Ta). Vantajosamente, é desejável um teor mínimo de 7%, a fim de conservar um muito bom comportamento à fluência.

Ferro

A substituição do níquel ou do cobalto pelo ferro tem a vantagem de fazer reduzir significativamente o custo da liga. Entretanto, a adição de ferro favorece a precipitação da fase sigma nociva para a ductilidade e a sensibilidade ao entalhe. Por conseguinte, o teor em ferro da liga deve ser ajustada de maneira a obter-se uma redução signi-

ficativa do custo, ao mesmo tempo que se garante uma liga muito estável a alta temperatura (equações (2), (7)). No caso geral, o teor em Fe acha-se compreendido entre vestígios e 12%, mas acha-se de preferência compreendido entre 3 e 12%, melhor, entre 3 e 9%, melhor, entre 3,6 e 7%.

Alumínio, Titânio, Nióbio, Tântalo

Os teores ponderais destes elementos são de 1,3 a 2,8%, melhor, de 1,8 a 2,8%, para o Al, de 2,5 a 4,5%, melhor, de 2,8 a 4,2%, para o Ti, de 0,5 a 2,5%, melhor, de 0,5 a 2%, para a soma Ta + Nb.

Apesar da precipitação da fase gama' nas ligas à base de níquel depender essencialmente da presença de alumínio em concentração suficiente, os elementos Ti, Nb, e Ta podem favorecer a aparição desta fase se eles se acharem presentes na liga com uma concentração suficiente; os elementos alumínio, titânio, nióbio e tântalo são elementos chamados «gama'-genes». Por conseguinte, a gama de estabilidade da fase gama' (da qual o solvus gama' da liga é representativo) e a fracção de fase gama' são função da soma das concentrações atômicas at% em alumínio, titânio, nióbio, tântalo. Estes elementos foram assim ajustados de maneira a obter-se, optimamente, uma fracção de fase Y compreendida entre 30% e 44%, melhor, entre 32% e 42%, e um solvus de fase gama' inferior a 1.145°C. Uma fracção adequada de fase gama' nas ligas do invento é obtida com uma soma dos teores em Al, Ti, Nb e Ta superior ou igual a 8

at%. Para se obter um muito bom comportamento à fluência e à tracção a 700°C é desejada uma fracção mínima de fase gama'. Entretanto, a fracção e o solvus da fase gama' devem ser, de preferência, inferiores respectivamente a 44% e a 1.145°C para que a liga conserve uma boa capacidade de forjamento, e também possa ser em parte forjada no domínio supersolvus, quer dizer, a uma temperatura compreendida entre o solvus gama' e a temperatura de início de fusão. Uma fracção de fase γ' e uma temperatura de solvus que exceda os limites superiores aqui anteriormente citados iria tornar mais difícil a produção da liga pela via lingote convencional, o que iria fazer com que houvesse o risco de atenuar umas das vantagens do invento.

De acordo com um aspecto notavelmente vantajoso do invento, os teores em alumínio, titânio, nióbio e tântalo são tais que a relação entre a soma dos teores em titânio, nióbio e tântalo e o teor em alumínio é superior ou igual a 0,7 e inferior ou igual a 1,3. Com efeito, o endurecimento em solução sólida na fase gama' conferido pelo Ti, pelo Nb e pelo Ta é tanto mais elevado quanto mais elevada for a relação $(\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%})/\text{Al at\%}$. Para garantir um melhor endurecimento será preferida uma relação superior ou igual a 1. Entretanto, para um mesmo teor em alumínio, teores muito elevados em Ti, Nb ou Ta favorecem a precipitação de fases em forma de agulhas de tipo eta (η) (Ni_3Ti) ou delta (δ) ($\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Ta})$) que não são desejadas no âmbito do invento: se essas fases se acharem presentes em quantidades muito importantes, elas podem alterar a ducti-

lidade a quente da liga precipitando-se sob a forma de agulhas nas juntas dos grãos. Portanto, a relação $(\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%})/\text{Al at\%}$ não deve ultrapassar o valor de 1,3, e de preferência o valor de 1,15, para prevenir a precipitação dessas fases nefastas. Por outro lado, os teores em Nb e Ta devem ser inferiores ao teor em titânio para que a densidade da liga se mantenha com um valor aceitável (inferior a 8,35), em particular para as suas aplicações aeronáuticas. É igualmente conhecido pelos entendidos na matéria que os teores muito elevados em nióbio são nefastos para a resistência à propagação de fissuras a quente (650-700°C). O nióbio acha-se de preferência presente numa proporção mais importante que o tântalo, na medida em que o tântalo apresenta um custo e uma massa atômica mais elevados que o nióbio. As equações (1), (4) e (5) têm em linha de conta essas condições.

Molibdénio e Tungsténio

O teor em Mo deve estar compreendido entre 2 e 5% e o teor em W deve estar compreendido entre 1,5 e 3,5%.

O molibdénio e o tungsténio conferem um forte endurecimento da matriz gama por efeito de solução sólida. Os teores em Mo e W devem ser cuidadosamente ajustados para se obter um endurecimento óptimo sem provocar a precipitação de compostos intermetálicos frágeis de tipo sigma ou miu. Estas fases, quando se desenvolvem em quantidade excessiva, provocam uma redução importante da ductilidade e

da resistência mecânica das ligas. Foi igualmente constatado que teores excessivos em Mo e W alteram fortemente a capacidade de forjamento da liga e reduzem consideravelmente o domínio de capacidade de forjamento, quer dizer, a gama de temperaturas em que a liga tolera deformações importantes com vista à enformação a quente. Além disso, estes elementos têm massas atômicas elevadas e a sua presença traduz-se por um aumento notável da massa volúmica da liga, o que não é desejável, em especial para as aplicações aeronáuticas. As equações (2), (7) e (8) têm em linha de conta essas condições.

Crómio

O crómio é indispensável para o comportamento face à oxidação e à corrosão da liga e desempenha assim um papel essencial para a resistência da liga aos efeitos do meio ambiente a alta temperatura. O teor em crómio (14 a 17% em peso) das ligas do invento foi determinado de maneira a introduzir uma concentração mínima de 24 at% de Cr na fase gama a 700°C, tendo em linha de conta o facto de que um teor muito elevado em crómio favorece a precipitação de fases nefastas, tais como a fase sigma, e portanto deteriora a estabilidade a quente. As equações (2), (3) e (7) têm em linha de conta essas condições.

Boro, Zircónio, Carbono

O teor em B acha-se compreendido entre 0,0030 e

0,030%. O teor em Zr acha-se compreendido entre 0,01 e 0,06%. O teor em C acha-se compreendido entre vestígios e 0,1%, optimamente entre vestígios e 0,07%.

Os elementos chamados menores que são o carbono, o boro e o zircónio formam segregações nas juntas dos grãos, por exemplo sob a forma de boretos ou de carbonetos. Eles contribuem para aumentar a resistência e a ductilidade das ligas capturando elementos nocivos como enxofre e modificando a composição química ao nível das juntas dos grãos. A sua ausência seria prejudicial. No entanto, teores excessivos provocam uma redução da temperatura de fusão e alteram fortemente a capacidade de forjamento. Por conseguinte será preciso fazer com que esses teores se mantenham dentro dos limites que aqui foram anteriormente referidos.

Agora irá proceder-se à descrição de exemplos, testados em laboratório, de realização do invento e proceder-se à sua comparação com exemplos de referência. Os teores da Tabela 1 são indicados em percentagens ponderais. Nenhum destes exemplos contém tântalo em proporções consideráveis, mas este elemento tem um comportamento comparável ao do nióbio, como aqui foi anteriormente referido.

Tabela 1: composições das amostras testadas em laboratório

	exemplo	Al	Co	Cr	Fe	Mo	Nb	Ni	Ti	W	B	C	Zr	P
Ref	1	1,4	9,0	18,0	10,2	2,8	5,6	resto	0,7	1,0	0,0052	0,002	-	0,009
Ref	2	1,7	9,0	15,5	5,0	3,0	1,4	resto	3,9	2,5	0,0110	0,002	0,03	-
Inv	3	2,2	9,0	15,5	5,1	3,0	1,3	resto	3,9	2,5	0,0110	0,003	0,03	-
Ref	4	2,1	9,0	15,5	5,1	3,0	3,4	resto	2,4	2,5	0,0100	0,004	0,03	-
Inv	5	2,1	11,0	15,5	11,0	2,5	1,0	resto	3,6	1,5	0,0100	0,040	0,03	-
Inv	6	2,1	9,0	15,5	5,1	3,0	1,0	resto	3,6	2,5	0,0110	0,005	0,03	-
Inv	7	2,1	6,1	15,5	3,1	3,4	1,0	resto	3,6	3,0	0,0120	0,011	0,03	-
Inv	8	1,8	2,1	16,0	9,2	2,8	1,0	resto	3,3	2,5	0,0110	0,006	0,03	-
Inv	9	2,3	9,1	15,0	3,1	3,1	1,2	resto	4,0	2,2	0,0110	0,007	0,03	-
Inv	10	2,4	8	15,3	4	3	0,7	resto	3,3	3	0,0120	0,01	0,04	-

Os exemplos 1 a 4 foram elaborados por fusão VIM para realizar lingotes de 10 kg.

Os exemplos 5 a 10 foram elaborados por fusão VIM e depois por refusão VAR para realizar lingotes de 200 kg.

O exemplo de referência 1 corresponde a uma liga 718 PLUS clássica. O exemplo de referência 2 não faz parte do invento devido a ter uma relação $(Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%})/Al \text{ t\%} = 1,5\%$, portanto superior a 1,3.

O exemplo de referência 4 não faz parte do invento devido a ter um teor em Nb muito elevado que corresponde teoricamente ao teor em Nb para além do qual a fase delta é susceptível de aparecer.

Os exemplos 5, 7, 8 e 9 correspondem ao invento, embora a variantes não optimizadas deste último.

Os exemplos 3, 6 e 10 correspondem à versão preferida do invento.

A composição óptima foi obtida pelo exemplo 6. Por comparação com este exemplo 6:

- o exemplo 5 contém mais de Fe, Co e C e menos de Mo e W;
- o exemplo 7 contém menos de Fe, Co e C e mais de Mo e W;
- o exemplo 8 é menos carregado em elementos de ligas tais como Al, Co, Mo, Ti e mais carregado em Fe;
- o exemplo 9 é mais carregado em elementos de ligas tais como Al, Ti Nb e menos carregado em Fe e W;
- o exemplo 10 tem uma relação $(\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%})/\text{Al t\%}$ menos elevada e comporta mais de W, menos de Co e menos de Fe;
- o exemplo de referência 2 contém mais de Ti e de Nb e menos de Al, para uma fracção de fase γ' igual; a relação $(\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%})/\text{Al t\%}$ é mais elevada;
- o exemplo 3 contém mais de Al e de Nb e de Ti, portanto uma fracção de fase γ' mais elevada;

- o exemplo 4, para uma fracção de fase gama' igual, contém mais de Nb e menos de Ti.

A Tabela 2 apresenta características suplementares das ligas testadas, com as suas principais características mecânicas: resistência à tracção Rm, limite de elasticidade Rp_{0,2}, alongamento no ponto de ruptura A, tempo de vida útil em fluência a 700°C sob um esforço de 600 MPa. As propriedades mecânicas são dadas em valores relativos em relação às do exemplo 1, de referência, que é do tipo 718 PLUS habitual.

Tabela 2: características complementares e propriedades mecânicas das amostras

							(Racionalizados em relação ao 718 PLUS)			
	Exemplo	Fracção Gama' %	Solvus Gama' (°C)	(Ti+Nb+Ta) /Al	Md	Custo (€/kg)	Rm 700°C	Rp _{0,2} 700°C	A% 700°C	Tempo de vida útil fluência 700°C 600 MPa
Ref	1	26	950	1,35	0,904	23,9	1,0	1,0	1,0	1,0
Ref	2	36	1.100	1,5	0,892	23,6	1,3	1,3	0,8	1,8
Inv	3	40	1.115	1,17	0,895	23,7	1,3	1,3	1,2	8
Ref	4	37	1.070	1,13	0,899	24,4	1,1	1,2	0,6	0,1
Inv	5	37	1.095	1,1	0,896	23,7	1,2	1,15	1,3	3,5
Inv	6	37	1.095	1,1	0,894	23,6	1,3	1,2	1,4	5,3
Inv	7	37	1.105	1,1	0,895	22,6	1,2	1,2	1,5	3
Inv	8	32	1.070	1,2	0,891	19,2	1,2	1,1	1,5	1,1
Inv	9	42	1.125	1,15	0,895	23,9	1,2	1,3	1,1	8,3
Inv	10	40	1.095	0,85	0,895	23,2	1,15	1,1	1,5	6,2

A resistência à tracção e o tempo de vida útil em fluência das ligas do invento são todos nitidamente superiores aos da liga 718 PLUS (exemplo 1), ao passo que o

custo da liga é comparável ou inferior. O ganho em tracção, em limite de elasticidade e em fluência é menor no caso do exemplo 8, mas o custo destas ligas é bem inferior ao da 718 PLUS. Os exemplos 2 e 4 não fazem parte do invento, mostram uma diminuição da ductilidade a quente em relação à que é obtida com a 718 PLUS, que se manifesta por um menor alongamento no ponto de ruptura.

Deste modo, as propriedades mecânicas das ligas do invento são bastante superiores às da 718 PLUS e próximas das da UDIMET 720.

As ligas do invento têm um custo em matérias-primas que é inferior ou igual ao da 718 PLUS, e portanto são bastante menos dispendiosas que a UDIMET 720, cujo custo em matérias-primas, calculado de acordo com os mesmos critérios, iria subir até 26,6 €/kg.

Uma outra vantagem das ligas do invento em relação à UDIMET 720 é incontestavelmente uma melhor capacidade de forjamento, que facilita a produção das ligas e diminui os custos de fabrico. Com efeito, a Figura 1 mostra que as ligas do invento apresentam um melhor coeficiente de estrição, e portanto uma excelente capacidade de forjamento no estado de lingote homogeneizado entre 1.000 a 1.180°C, e que essas ligas, ao contrário do que acontece no caso da UDIMET 720, toleram uma capacidade de forjamento superior ao solvus da fase gama'. Isso permite obter gamas de transformação menos complexas e microestruturas mais

homogéneas: o afinamento do grão pode efectuar-se nas primeiras etapas de transformação na ausência de fase gama'.

Lisboa, 17 de Setembro de 2013

REIVINDICAÇÕES

1. Superliga à base de níquel tendo a seguinte composição, os teores dos diversos elementos sendo expressos em percentagens ponderais:

- $1,3\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;
- $\text{vestígios} \leq \text{Co} \leq 11\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- $\text{vestígios} \leq \text{Fe} \leq 12\%$;
- $2\% \leq \text{Mo} \leq 5\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2,5\%$;
- $2,5\% \leq \text{Ti} \leq 4,5\%$;
- $1\% \leq \text{W} \leq 4\%$;
- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;
- $\text{vestígios} \leq \text{C} \leq 0,1\%$;
- $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

o resto sendo constituído por níquel e por impurezas resultantes da produção da referida superliga, e tal que a composição satisfaz as seguintes equações, nas quais os teores são expressos em percentagens atómicas:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al\% at\%} \leq 1,3$$

2. Superliga de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada por a sua composição satisfazer a seguinte equação, na qual os teores dos diferentes elementos são expressos em percentagens atómicas:

$$1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

3. Superliga de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada por** conter, em percentagens ponderais, entre 3 e 12% de Fe.

4. Superliga de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizada por** a sua composição ser, expressa em percentagens ponderais:

- $1,3\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;
- $7\% \leq \text{Co} \leq 11\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- $3\% \leq \text{Fe} \leq 9\%$;
- $2\% \leq \text{Mo} \leq 5\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2,5\%$;
- $2,5\% \leq \text{Ti} \leq 4,5\%$;
- $1\% \leq \text{W} \leq 4\%$;
- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;
- $\text{vestígios} \leq \text{C} \leq 0,1\%$;
- $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

e a sua composição satisfazer as seguintes equações, nas quais os teores são expressos em percentagens atómicas:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

o resto sendo constituído por níquel e por impurezas resultantes da produção da referida superliga.

5. Superliga de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada por** $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.

6. Superliga de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada por** a sua composição ser, expressa em percentagens ponderais:

- $1,8\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;
- $7\% \leq \text{Co} \leq 10\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- $3,6\% \leq \text{Fe} \leq 7\%$;
- $2\% \leq \text{Mo} \leq 4\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2\%$;
- $2,8\% \leq \text{Ti} \leq 4,2\%$;
- $1,5\% \leq \text{W} \leq 3,5\%$;
- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;
- $\text{vestígios} \leq \text{C} \leq 0,07\%$;
- $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

e a sua composição satisfazer as seguintes equações, nas quais os teores são expressos em percentagens atómicas:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

o resto sendo constituído por níquel e por impurezas resultantes da produção da referida superliga.

7. Superliga de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada por** $0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,15$.

8. Superliga de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada por** $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.

9. Superliga de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizada por** compreender uma fracção de fase gama' compreendida entre 30 e 44%, de preferência entre 32 e 42%, e **por** o solvus da fase gama' da superliga ser inferior a 1.145°C.

10. Superliga de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizada por** a composição da liga satisfazer a seguinte equação, na qual os teores dos elementos são calculados na matriz gama a 700°C e são expressos em percentagens atómicas:

$$0,717 \text{ Ni at\%} + 0,858 \text{ Fe at\%} + 1,142 \text{ Cr at\%} + 0,777 \text{ Co at\%} + 1,55 \text{ Mo at\%} + 1,655 \text{ W at\%} + 1,9 \text{ Al at\%} + 2,271 \text{ Ti at\%} + 2,117 \text{ Nb at\%} + 2,224 \text{ Ta at\%} \leq 0,901.$$

11. Superliga de acordo com uma das reivindica-

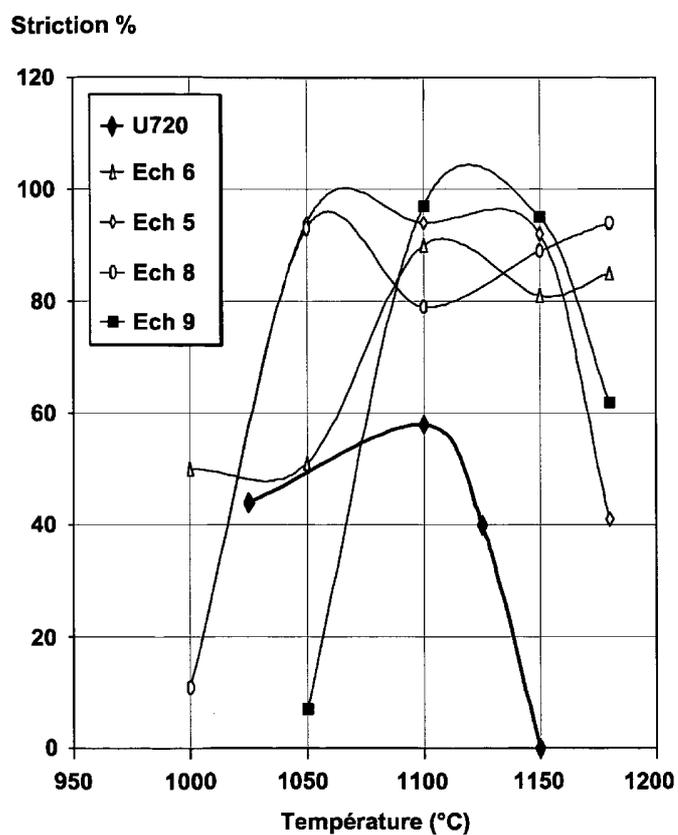
ções 1 a 10, **caracterizada por** o teor em Cr (expresso em percentagem atómica) ser, na matriz gama a 700°C, superior a 24 at%.

12. Superliga de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizada por** o teor em Mo + W (expresso em percentagem atómica) ser $\geq 2,8$ at% na matriz gama.

13. Peça em superliga à base de níquel, **caracterizada por** a sua composição ser de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

14. Peça em superliga à base de níquel de acordo com a reivindicação 12, **caracterizada por** se tratar de um componente de uma turbina a gás aeronáutica ou terrestre.

Lisboa, 17 de Setembro de 2013

**LEGENDAS DA FIGURA**

Striction: Estricção
Ech: Amostra
Température: Temperatura

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente Europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.

Documentos de patentes citadas na descrição

- US 3667938 A
- WO 03097888 A
- US 4083734 A
- EP 0803585 A1