



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0607942-3 B1

(22) Data do Depósito: 07/02/2006

(45) Data de Concessão: 24/10/2017



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE LIGA DE FERRO COMPREENDENDO NIÓBIO

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

(30) Prioridade Unionista: 11/02/2005 US 11/057,400

(73) Titular(es): THE NANOSTEEL COMPANY

(72) Inventor(es): DANIEL JAMES BRANAGAN; GRAIG M. MARSHALL; BRIAN MEACHAM

"COMPOSIÇÃO DE LIGA DE FERRO COMPREENDENDO NIÓBIO"**CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A presente invenção se refere a vidros metálicos e mais particularmente a ligas baseadas em ferro e vidros contendo Cr-Mo-W baseados em ferro e mais particularmente a adição de nióbio a essas ligas.

FUNDAMENTO

[002] Tecnologia metalúrgica convencional é baseada em manipular uma transformação no estado sólido chamada de uma transformação eutética. Nesse processo, ligas de aço são aquecidas em uma região de uma fase (austenita) e então resfriadas ou temperadas em várias taxas de resfriamento para formar estruturas de multifases (isto é, ferrita e cementita). Dependendo de como o aço é resfriado, uma ampla variedade de microestruturas (isto é, perlita, bainita e martensita) podem ser obtidas com uma ampla faixa de propriedades.

[003] Outra abordagem da tecnologia metalúrgica é chamada de devitrificação do vidro, produzindo aços com microestruturas em nanoescala em massa. O material precursor da solução sólida supersaturada é um líquido super resfriado, chamado de vidro metálico. Sob superaquecimento, o precursor do vidro metálico transforma-se em várias fases sólidas através de devitrificação. Os aços devitrificados formam microestruturas em nanoescala com característica específica, análogas às aquelas formadas na tecnologia metalúrgica convencional.

[004] Sabe-se a pelo menos 30 anos, desde a descoberta dos vidros metálicos, que ligas baseadas em ferro poderiam se tornar vidros metálicos. Entretanto, com poucas

exceções, essas ligas vítreas baseadas em ferro tinham uma pobre capacidade de formar vidro e o estado amorfo poderia somente ser produzido em taxas de resfriamento muito altas ($>10^6$ K/s). Desse modo, essas ligas podem somente ser processadas por técnicas as quais fornecem resfriamento muito rápido tal como técnicas de fiação por fundição ou impacto de gotas.

[005] Enquanto aços convencionais têm taxas de resfriamento críticas para formar vidros metálicos na faixa de 10^9 K/s, ligas que formam vidro metálico baseadas em ferro têm sido desenvolvidas tendo taxa de resfriamento crítica da ordem de magnitude menores que a dos aços convencionais. Algumas ligas especiais têm sido desenvolvidas as quais podem produzir vidros metálicos em taxas de resfriamento na faixa de 10^4 a 10^5 K/s. Além disso, algumas ligas que formam vidro em massa têm taxas de resfriamento críticas na faixa de 10^0 a 10^2 K/s, entretanto, essas ligas geralmente podem empregar elementos de liga tóxicos ou raros para aumentar a capacidade de formar vidro, tal como a adição de berílio, o qual é altamente tóxico, ou gálio, o qual é caro. O desenvolvimento das ligas que formam vidro as quais têm baixo custo e são mais benéficas ao meio-ambiente tem provado ser muito mais difícil.

[006] Em adição à dificuldade no desenvolvimento de ligas de baixo custo e benéficas ao meio-ambiente, a taxa de resfriamento muito alta requerida para produzir vidro metálico tem limitado as técnicas de fabricação que estão disponíveis para produzir artigos de vidro metálico. As técnicas de fabricação limitadas disponíveis têm, por sua

vez, limitado os produtos que podem ser formados de vidros de metal, e as aplicações nas quais o vidro de metal pode ser usado. Técnicas convencionais para processar aços de um estado em fundição geralmente fornecem taxas de resfriamento da ordem de 10^{-2} a 10^0 K/s. Ligas especiais que são mais suscetíveis de formar vidros metálicos, isto é, tendo taxas de resfriamento críticas reduzidas da ordem de 10^4 a 10^5 K/s, não podem ser processadas usando técnicas convencionais com tais taxas lentas de resfriamento e ainda produzir vidros metálicos. Mesmo ligas que formam vidro em massa tendo taxas de resfriamento críticas na faixa de 10^0 a 10^2 K/s, são limitadas nas técnicas de processamento disponíveis, e têm a desvantagem do processamento adicional em que elas não podem ser processadas em ar, mas somente sob vácuo muito alto.

SUMÁRIO

[007] Em uma modalidade exemplar resumida, a presente se refere a uma composição de liga vítrea baseada em ferro compreendendo cerca de 40 a 65% atômico de ferro; cerca de 5 a 55% atômico de pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste de Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Ni ou suas misturas, e cerca de 0,01 a 20% atômico de nióbio.

[008] Em outra modalidade exemplar resumida, a presente invenção se refere a um método para aumentar a dureza de uma composição de liga de ferro compreendendo fornecer uma liga vítrea baseada em ferro tendo uma dureza, adicionando o nióbio à liga vítrea baseada em ferro, e aumentando a dureza adicionando o nióbio à liga vítrea baseada em ferro.

[009] Em outra modalidade exemplar resumida, a presente invenção se refere a um método para aumentar a

estabilização do vidro de uma composição da liga baseada em ferro compreendendo fornecer uma liga vítrea baseada em ferro tendo uma temperatura de cristalização de menos que 675°C, adicionando nióbio à liga vítrea baseada em ferro, e aumentando a temperatura de cristalização acima de 675°C adicionando nióbio à liga vítrea baseada em ferro.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[010] Figura 1 ilustra um gráfico DTA da liga 1 fiada por fundição e atomizada a gás.

[011] Figura 2 ilustra um gráfico DTA da liga 1 modificada por Nb₂Ni₄ fiada por fundição e atomizada a gás.

[012] Figura 3 ilustra um gráfico DTA da liga 1 modificada por Nb₂ fiada por fundição e atomizada a gás.

[013] Figura 4 ilustra uma espécie de cordão de solda linear típica para liga 1.

[014] Figura 5 ilustra um micrográfico de elétrons retro-espalhados da seção transversal da solda da liga 1 a qual foi depositada com um pré-aquecimento de 315,5°C antes da soldagem.

[015] Figura 6 ilustra um micrográfico de elétrons retra-espalhado da seção transversal da a solda liga 1 modificada com Nb₂Ni₄ a qual foi depositada com um pré-aquecimento de 315,5°C antes da soldagem.

[016] Figura 7 ilustra um micrográfico de elétron retro-espalhado da seção transversal da solda da liga 1 modificada com Nb₂ a qual foi depositada com um pré-aquecimento de 315,5°C antes da soldagem.

[017] Figura 8 ilustra a tenacidade à fratura versus dureza por um número de materiais de revestimento PTAW baseado em ferro, baseado em níquel e baseado em cobalto

comparados à liga 1, liga 1 modificada com Nb₂Ni₄ e liga modificada com Nb₂.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[018] A presente invenção se refere à adição de ligas que formam vidro baseadas em ferro e nióbio e vidros contendo Cr-Mo-W baseados em ferro. Mais particularmente, a presente invenção se refere a mudar a natureza da cristalização resultante na formação do vidro que pode permanecer estável em temperaturas muito mais altas, aumentar a capacidade de formação do vidro e aumentar a dureza devitrificada da estrutura nanocompósita. Adicionalmente, sem ser limitado por qualquer teoria particular, acredita-se que o efeito de supersaturação da adição de nióbio pode resultar na ejeção do nióbio do sólido de solidificar o qual pode adicionalmente diminuir a cristalização, possivelmente resultando em tamanhos reduzidos da fase/granulometria conforme cristalizado.

[019] A presente invenção é enfim uma abordagem do modelo de liga que pode ser utilizada para modificar e melhorar as ligas vítreas baseadas em ferro existentes e suas propriedades resultantes e podem preferivelmente ser relacionadas a três propriedades distintas. Primeira, a presente invenção pode ser relacionada a mudar a natureza da cristalização, permitindo vários eventos de cristalização e formação de vidro a qual pode permanecer estável em temperaturas muito mais altas. Segunda, a presente invenção pode permitir um aumento na capacidade de formar vidro. Terceira, consistente com a presente invenção, a adição de nióbio pode permitir um aumento na dureza devitrificada da estrutura nanocompósita. Esses

efeitos não podem somente ocorrer no estágio de modelo da liga, mas podem também ocorrer no processamento de atomização a gás industrial de carga da alimentação em soldagem PTAW de camadas de solda de revestimento.

[020] Além disso, as melhoras podem geralmente ser aplicáveis a uma faixa de métodos de processamento industrial incluindo PTAW, soldagem, formação por pulverização, soldagem MIG (GMAW), soldagem a laser, moldagem em areia e por injeção e formação de placa metálica por várias técnicas de moldagem contínua.

[021] Uma consideração em desenvolver soldas nanocristalinas ou mesmo amorfas, é o desenvolvimento de ligas com baixas taxas de resfriamento críticas para formação de vidro metálico em uma faixa onde a taxa de resfriamento média ocorre durante solidificação. Isso pode permitir que super-resfriamento ocorra durante solidificação, o qual pode resultar ou na prevenção de nucleação resultante na formação de vidro ou na nucleação sendo evitada de modo que ela ocorra em baixas temperaturas onde a força de condução da cristalização é muito alta e difusividades são mínimas. Super-resfriamento durante solidificação pode também resultar em frequências muito altas de nucleação com tempo limitado para crescimento resultante no alcance de microestruturas em escala nanocristalina em uma etapa durante solidificação.

[022] Ao desenvolver soldas de nanoestrutura avançadas, a granulometria nanocristalina é preferivelmente mantida na condição conforme soldada para evitar ou minimizar o crescimento do grão. Também preferivelmente, é a redução da granulometria conforme cristalização diminuindo a linha de

crescimento da cristalização a qual pode ser alcançada ligando com elementos os quais têm alta solubilidade no líquido/vidro, mas solubilidade limitada no sólido. Desse modo, durante cristalização, a estado supersaturado dos elementos de liga pode resultar em uma ejeção de soluto na frente da linha de cristalização crescente a qual pode resultar em um refinamento dramático do tamanho da fase conforme solidificada/conforme cristalizada. Isso pode ser feito em vários estágios para diminuir crescimento durante o regime de solidificação.

[023] Consistente com a presente invenção, os materiais nanocristalinos podem ser ligas que formam vidro baseadas em ferro, e vidros contendo Cr-Mo-W baseados em ferro. Será observado que a presente invenção pode adequadamente empregar outras ligas baseadas em ferro, ou outros metais, que são suscetíveis de formar materiais de vidro metálico. Conseqüentemente, uma liga exemplar pode incluir uma composição de aço, compreendendo pelo menos 40% atômico de ferro e pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Al, Mn ou Ni; e pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste de B, C, N, O, P, Si e S.

[024] Nióbio pode ser adicionado a essas ligas baseadas em ferro entre 0,01 a 25% atômico com relação às ligas e todos valores incrementais entre, isto é, 0,01 a 15% atômico, 1 a 10% atômico, 5 a 8% atômico, etc. Mais preferivelmente, o nióbio presente na liga é 0,01 a 6% atômico com relação às ligas.

EXEMPLOS OPERACIONAIS

[025] Duas ligas de metal consistentes com a presente

invenção foram preparadas produzindo adições de Nb em um teor de 0,01 a 6% atômico com relação às duas ligas diferentes, liga 1 e liga 2. C e Ni foram também incluídos em algumas das ligas modificadas com Nb. A composição dessas ligas é fornecida na tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Composição de ligas

Designação da liga	Estequiometria
Liga 1	$\text{Fe}_{52,3}\text{Mn}_{2,1}\text{Cr}_{20,1}\text{Mo}_{2,5}\text{W}_{1,8}\text{B}_{16,3}\text{Co}_{,4}\text{Si}_{2,2}$
Liga 1 modificada com Nb ₂	$(\text{Fe}_{52,3}\text{Mn}_{2,1}\text{Cr}_{20,1}\text{Mo}_{2,5}\text{W}_{1,8}\text{B}_{16,3}\text{Co}_{,4}\text{Si}_{2,2})_{98} + \text{Nb}_2$
Liga 1 modificada com Nb ₄	$(\text{Fe}_{52,3}\text{Mn}_{2,1}\text{Cr}_{20,1}\text{Mo}_{2,5}\text{W}_{1,8}\text{B}_{16,3}\text{Co}_{,4}\text{Si}_{2,2})_{96} + \text{Nb}_4$
Liga 1 modificada com Nb ₂ C ₃	$(\text{Fe}_{52,3}\text{Mn}_{2,1}\text{Cr}_{20,1}\text{Mo}_{2,5}\text{W}_{1,8}\text{B}_{16,3}\text{Co}_{,4}\text{Si}_{2,2})_{95} + \text{Nb}_2 + \text{C}_3$
Liga 1 modificada com Nb ₄ C ₃	$(\text{Fe}_{52,3}\text{Mn}_{2,1}\text{Cr}_{20,1}\text{Mo}_{2,5}\text{W}_{1,8}\text{B}_{16,3}\text{Co}_{,4}\text{Si}_{2,2})_{93} + \text{Nb}_4 + \text{C}_3$
Liga 1 modificada com Nb ₂ Ni ₄	$(\text{Fe}_{52,3}\text{Mn}_{2,1}\text{Cr}_{20,1}\text{Mo}_{2,5}\text{W}_{1,8}\text{B}_{16,3}\text{Co}_{,4}\text{Si}_{2,2})_{94} + \text{Nb}_2 + \text{Ni}_4$
Liga 2	$(\text{Fe}_{54,7}\text{Mn}_{2,1}\text{Cr}_{20,1}\text{Mo}_{2,5}\text{W}_{1,8}\text{B}_{16,3}\text{Co}_{,4}\text{Si}_{2,2})$
Liga 2 modificada com Nb ₂	$(\text{Fe}_{54,7}\text{Mn}_{2,1}\text{Cr}_{20,1}\text{Mo}_{2,5}\text{W}_{1,8}\text{B}_{16,3}\text{Co}_{,4}\text{Si}_{2,2})_{98} + \text{Nb}_2$
Liga 2 modificada com Nb ₄	$(\text{Fe}_{54,7}\text{Mn}_{2,1}\text{Cr}_{20,1}\text{Mo}_{2,5}\text{W}_{1,8}\text{B}_{16,3}\text{Co}_{,4}\text{Si}_{2,2})_{96} + \text{Nb}_4$
Liga 2 modificada com Nb ₆	$(\text{Fe}_{54,7}\text{Mn}_{2,1}\text{Cr}_{20,1}\text{Mo}_{2,5}\text{W}_{1,8}\text{B}_{16,3}\text{Co}_{,4}\text{Si}_{2,2})_{94} + \text{Nb}_6$

[026] As densidades das ligas são listadas na **tabela 2** e foram medidas usando o método de Arquimedes. Uma pessoa não versada na técnica poderia reconhecer que o método de Arquimedes utiliza o principal que o peso aparente de um objeto imerso em um líquido diminui por uma quantidade

igual ao peso do volume do líquido que ele desloca.

Tabela 2. Densidades da liga

Designação da liga	Densidade (g/cm ³)
Liga 1	7,59
Liga 1 modificada com Nb ₂	7,62
Liga 1 modificada com Nb ₄	7,65
Liga 1 modificada com Nb ₂ C ₃	7,58
Liga 1 modificada com Nb ₄ C ₃	7,63
Liga 1 modificada com Nb ₂ Ni ₄	7,69
Liga 2	7,63
Liga 2 modificada com Nb ₂	7,65
Liga 2 modificada com Nb ₄	7,68
Liga 2 modificada com Nb ₆	7,71

[027] Cada liga descrita na **tabela 1** foi fiada por fundição em velocidades tangenciais circulares equivalentes a 15 m/s e 5 m/s. Para cada amostra de material de fita fiado por fundição para cada liga, análise térmica diferencial (DTA) e calorímetro de varredura diferencial (DSC) foram realizados em taxas de aquecimento de 10°C/minuto. Uma pessoa não versada na técnica iria reconhecer que DTA envolve medir a diferença de temperatura que se desenvolve entre uma amostra e um material de referência inerte enquanto que ambas as amostra e referência são submetidas ao mesmo perfil de temperatura. Uma pessoa não versada na técnica poderia reconhecer que DSC como um método de medir a diferença na quantidade de energia necessária para aquecer uma amostra e uma referência na mesma taxa. **Na tabela 3**, as temperaturas do início e de pico são listadas para cada exotermia de cristalização.

Tabela 3: Análise térmica diferencial da cristalização

Designa- ção Da liga	Veloci- dade circular (m/s)	Início Do pico 1 (°C)	Pico Do pico 1 (°C)	Início Do pico 2 (°C)	Pico Do pico 2 (°C)	Início do pico 3 (°C)	Pico do pico 3 (°C)	Início do pico 4 (°C)	Pico do pico 4 (°C)
Liga 1	15	618	627						
Liga 1	5	--	--						
Liga 1 modifi- cada com Nb ₂	15	621	631	660	677	718	735	769	784
Liga 1 modifi- cada com Nb ₂	5	623	632	656	673	718	734	767	783
Liga 1 modifi- cada com Nb ₂	15	630	641	697	708	733	741	847	862
Liga 1 modifi- cada com Nb ₂	5	628	638	685	698	727	741	812	825
Liga 1 modifi- cada com Nb ₂ C ₃	15	644	654	706	716	730	752		
Liga 1 modifi- cada com	5	651	660	710	724	773	786		

Nb ₂ C ₃									
Liga 1 modifi- cada com Nb ₂ C ₃	15	654	662	738	750	785	799		
Liga 1 modifi- cada com Nb ₂ C ₃	5	553	661	739	749	783	796		
Liga 1 modifi- cada com Nb ₂ Ni ₄	15	590	602	664	674	742	762		
Liga 1 modifi- cada com Nb ₂ Ni ₄	5	593	604	668	678	747	765		
Liga 2	15	576	587	622	631				
Liga 2	5	--	--						
Liga 2 modifi- cada com Nb ₂	15	596	608	691	699	813	827		
Liga 2 modifi- cada com Nb ₂	5	839	859						
Liga modifi- cada com	15	615	630	725	733	785	799		

2 Nb ₂									
Liga 2 modifi- cada com Nb ₂	5	727	735	794	807				
Liga 2 modifi- cada com Nb ₂	15	623	649	743	754	782	790		
Liga 2 modifi- cada com Nb ₂	5	740	751	777	786				

[028] Com relação à **liga 1**, como pode ser visto da **tabela 3**, a adição do Nb provoca devitrificação do vidro em três ou quatro estágios, evidenciado por vários eventos de cristalização. A estabilidade do primeiro evento de cristalização aumenta também, exceto para as ligas modificadas com Nb/Ni. Além disso, vários picos de cristalização do vidro são observados em todos casos onde Nb tem sido adicionado à liga 1.

[029] Com relação à **liga 2**, um aumento na estabilidade do vidro com vários eventos de cristalização é observado com a adição de Nb, exceto para a liga modificada com Nb₂ em uma taxa de têmpera de 5 m/s. Em taxas de resfriamento de 15 m/s, as ligas demonstram três eventos de cristalização. Além disso, a temperatura de cristalização aumenta com a adição de Nb.

[030] Todas as composições da liga foram fiadas por fundição a 15 m/s e 5 m/s e a entalpia da cristalização foi

medida usando calorímetro de varredura diferencial. Na **tabela 4**, a entalpia total de cristalização é mostrada para cada liga fiada por fundição a 15 m/s e 5 m/s. Assumindo que as amostras a 15 m/s são 100% vitreas, o percentual de vidro encontrado na menor taxa de resfriamento correspondendo à t mpera a 5 m/s pode ser encontrado utilizando a rela  o de entalpias de cristaliza  o, mostrada na **tabela 4**.

Tabela 4. Entalpia total da cristaliza  o liberada e % de vidro a 5 m/s

Designa��o da liga	Entalpia a 15 m/s (-J/g)	Entalpia a 5 m/s (-J/g)	Vidro a 5 m/s
Liga 1	104,5	0	0
Liga 1 modificada com Nb ₂	77,8	56,3	72,4
Liga 1 modificada com Nb ₄	84,1	83,5	99,3
Liga 1 modificada com Nb ₂ C ₃	108,8	91,4	84,0
Liga 1 modificada com Nb ₄ C ₃	113,2	72,8	64,3
Liga 1 modificada com Nb ₂ Ni ₄	95,5	74,7	78,2
Liga 2	89,1	0	0
Liga 2	90,9	10,3	11,3

modificada com Nb ₂			
Liga 2 modificada com Nb ₄	100,9	83,2	82,5
Liga 2 modificada com Nb ₆	113,8	56,9	50,0

[031] Com relação à **liga 1**, a liga base (liga 1) foi revelada não formar um vidro quando processada em baixas taxas de resfriamento equivalentes a fiação por fundição em uma velocidade tangencial de 5 m/s. Entretanto, foi revelado que a adição de nióbio melhora bastante a capacidade de formar vidro em todas as ligas modificadas, com a exceção da liga modificadas com Nb₄C₃. No melhor caso, a liga 1 modificada com Nb₄, foi revelado que 99,3% de vidro foi formado quando processada a 5 m/s.

[032] Similarmente, na **liga 2**, a liga foi revelada não formar um vidro quando processada em baixas taxas de resfriamento equivalentes a fiação por fundição em uma velocidade tangencial de 5 m/s. Entretanto, foi revelado que a capacidade de formar vidro foi melhorada com a adição de nióbio. No melhor caso da liga 2 modificada com Nb₄, a quantidade de vidro a 5 m/s foi revelada ser 82,5%.

[033] Os eventos de fundição para cada composição de liga fiada por fundição a 15 m/s são mostrados na **tabela 5**. Os picos de fundição representam as curvas solidus já que eles foram medidos sob aquecimento então as temperaturas de fundição finais ou liquidus poderiam ser levemente maiores. Entretanto, os picos de fundição demonstram como a

temperatura de fundição irá variar em função de adição de liga. O pico de fundição na temperatura mais alta para liga 1 é revelado ser 1164°C. A adição de nióbio foi revelada aumentar a temperatura de fundição, mas a mudança foi pequena, com o máximo observado a 43°C para liga 1 modificada com Nb₄. O pico de fundição superior para liga 2 foi revelado ser 1232°C. Geralmente, a adição de nióbio a essa liga não provoca uma mudança significativa no ponto de fundição já que todas as temperaturas de fundição do pico das ligas estavam dentro de 6°C.

Tabela 5. Análise térmica diferencial da fundição

Designação da liga	Velocidade circular (m/s)	Início Do pico 1 (°C)	Pico Do pico 1 (°C)	Início Do pico 2 (°C)	Pico do pico 2 (°C)	Início do pico 3 (°C)	Pico do pico 3 (°C)
Liga 1	15	1127	1133	1157	1164		
Liga 1 modificada com Nb ₂	15	1156	1162	1166	1167	1170	1174
Liga 1 modificada com Nb ₄	15	1160	1168	1194	1199	1205	1207
Liga 1 modificada com Nb ₂ C ₃	15	1122	1126	1130	1135	1172	1180
Liga 1 modificada com Nb ₄ C ₃	15	1140	1146	1150	1156	1169	1180
Liga 1 modificada	15	1152	1159	1163	1165	1171	1174

com Nb ₂ Ni ₄							
Liga 2	15	1171	1182	1218	1224	1229	1232
Liga 2 modificada com Nb ₂	15	1199	1211	1218	1219	1222	1226
Liga 2 modificada com Nb ₄	15	1205	1208	1223	1226		
Liga 2 modificada com Nb ₆	15	1213	1224	1232	1234		

[034] A dureza das ligas 1 e 2 e das ligas modificadas com Nb foi medida em amostras termo-tratadas a 750°C por 10 minutos e os resultados são fornecidos na **tabela 6**. Dureza foi medida usando um teste de dureza Vickers em uma carga aplicada de 100 kg seguindo os protocolos do teste padrão ASTM E384-99. Uma pessoa não versada na técnica poderia reconhecer que no teste de dureza Vickers, um pequeno diamante piramidal é prensado sobre o metal sendo testado. O número de dureza Vickers é a relação da carga aplicada à área de superfície da indentação. Como pode ser visto, todas as ligas exibiram uma dureza em HV100 de mais que 1500 kg/mm². Como mostrada, a dureza da liga 1 foi revelada ser 1650 kg/m² e em todas as ligas de nióbio o efeito do nióbio foi aumentar a dureza, exceto para a liga modificada de Nb₂Ni₄. A maior dureza foi revelada na liga 1 modificada com Nb₂C₃ e era 1912 kg/mm². Isso supostamente pode ser a maior dureza revelada em qualquer material nanocompósito de vidro baseado em ferro. Acredita-se que a menor dureza revelada na liga 1 modificada com Nb₂Ni₄ seja compensada

pela adição de níquel o qual diminui a dureza.

[035] Para liga 2, uma mudança reduzida na dureza foi observada como consequência da adição de nióbio. Isso pode ser, devido a nanoestruturas perfeitas próximas as quais são facilmente obteníveis pelas altas taxas de resfriamento na fiação por fundição da liga 2. Acredita-se que para ligas de solda que a adição de nióbio pode resultar em alta dureza porque ele pode ajudar a obter uma estrutura fina de acordo com o aumento na capacidade de formar vidro, estabilidade vidro, e a inibição de crescimento de grão por várias rotas de cristalização. Um exemplo de um caso é também mostrado no exemplo do caso 3.

[036] O limite de escoamento das estruturas vitrificadas pode ser calculado usando a relação: tensão de escoamento (σ_y) = 1/3 VH (dureza Vickers). As estimativas resultantes eram 5,2 a 6,3 GPa.

Tabela 6. Resumo dos resultados da dureza em fita de 15 m/s

Designação da liga	Condição	HV100 (kg/mm ²)	HV100 (GPa)
Liga 1	750°C-10 min	1650	16,18
Liga 1 modificada com Nb ₂	750°C-10 min	1779	17,45
Liga 1 modificada com Nb ₄	750°C-10 min	1786	17,51
Liga 1 modificada com Nb ₂ C ₃	750°C-10 min	1912	18,75
Liga 1	750°C-10 min	1789	17,55

modificada com Nb ₄ C ₃			
Liga 1 modificada com Nb ₂ Ni ₄	750°C-10 min	1595	15,64
Liga 2	750°C-10 min	1567	15,37
Liga 2 modificada com Nb ₂	750°C-10 min	1574	15,44
Liga 2 modificada com Nb ₄	750°C-10 min	1544	15,14
Liga 2 modificada com Nb ₆	750°C-10 min	1540	15,10

EXEMPLO 1: Processamento por atomização a gás industrial para produzir pó para carga de alimentação

[037] Para produzir pó para carga de alimentação para testes de soldagem a arco com transferência de plasma (PAW), liga 1, liga 1 modificada com Nb₂Ni₄ e liga 1 modificada com Nb₂ foram atomizadas usando um sistema de atomização a gás interno em argônio. O pós conforme atomizado foi peneirado para produzir um corte o qual era ou +50 µm a -150 µm ou +75 µm a -150 µm, dependendo da escoabilidade do pó. Análise térmica diferencial foi realizada em cada liga atomizada a gás e comparada aos resultados de fiação por fundição das ligas, ilustrada na **figuras 1 a 3**.

[038] **Figura 1** ilustra gráfico DTA da liga são apresentados. Perfil 1 representa liga 1 processada em fita

fiada por fundição a 15 m/s. Perfil 1 representa liga 1 atomizada a gás em pó e então peneirada abaixo de 53 μm .

[039] **Figura 2** ilustra gráfico DTA de liga 1 modificada com Nb_2Ni_4 . Perfil 1 representa liga 1 modificada com Nb_2Ni_4 processada em fita fiada por fundição a 15 m/s. Perfil 2 representa liga 1 modificada com Nb_2Ni_4 atomizada a gás em pó e então peneirada abaixo de 53 μm .

[040] **Figura 3** ilustra gráfico DTA de liga 1 modificada com Nb_2 . Perfil 1 representa liga 1 modificada com Nb_2 processada em fita fiada por fundição a 15 m/s. Perfil 2 representa liga 1 modificada com Nb_2 atomizada a gás em pó e então peneirada abaixo de 53 μm .

EXEMPLO 2: Depósitos de revestimento de solda PTAW

[041] Testes de soldagem a arco com transferência de plasma (PAW) foram feitas usando um sistema PTAW Sterillite Coatings Starweld com um modelo 600 torch com um "side-beam travel carriage". Soldagem de arco transferido por plasma poderia ser reconhecida por uma pessoa não versada na técnica como aquecendo um gás a uma temperatura extremamente alta e ionizando o gás de modo que ele se torne eletricamente condutivo. O plasma transfere o arco elétrico à peça, fundindo o metal.

[042] Toda soldagem estava em um modo automático usando oscilação transversa e uma plataforma giratória foi usada para produzir o movimento para os testes de placa soldada circular. Para todos os testes de solda feitos o gás de proteção que foi usado era argônio. Oscilação transversa foi usada para produzir uma conta de metal com uma largura nominal de 1,90 cm e intervalo foi usado nas margens para produzir um contorno mais uniforme. Soldas de passe único

foram produzidas sobre barras de 15,24 cm por 7,62 cm por 2,54 cm com um pré-aquecimento de 315,5°C conforme mostrado para a solda PTA da liga 1 na **figura 4**.

[043] Medições de dureza usando Rockwell foram feitas na superfície externa das espécies de fissura lineares. Já que medições de Rockwell C são representativas de medições de macrodureza, pode-se tirar essas medições na superfície externa da solda. Adicionalmente medições de dureza Vickers foram tiradas na seção transversal das soldas e colocadas em uma tabela na seção de medições de tenacidade à fratura. Já que medições de dureza Vickers são microdurezas, pode-se tirar as medições na seção transversal das soldas as quais fornecem o benefício adicional de ser capaz de medir a dureza da superfície externa para a camada de diluição na solda. Na **tabela 7**, os parâmetros de soldagem para cada amostra, altura da conta de metal e resultados da dureza Rockwell são mostrados para as espécies PTAW do teste de dureza da conta de metal linear.

Tabela 7. Dureza das espécies de teste

Designa- ção da liga	Pré- aqueci- mento (°C)	Amps.	Volts	Fluxo de gás	Taxa de pó FD (g/min)	Veloci- dade do movi- mento IPM	Altura da conta (cm)	Re médio
Liga 1	315,5	200	30,5	120	29	2,0	0,330	65
Liga 1	315,5	200	30,5	120	29	2,0	0,33	66
Liga 1modific ada com Nb ₂	315,5	175	27,8	120	29	1,64	0,24	64

Liga 1 modificada da com Nb ₂	315,5	175	27,8	120	29	1,84	0,23	64
Liga 1 modificada da com Nb ₂ Ni ₄	315,5	174	27,8	120	29	1,8	0,32	57
Liga 1 modificada da com Nb ₂ Ni ₄	315,5	174	27,8	120	29	1,8	0,332	56

[044] Micrográficos de elétrons retro-espalhados foram produzidos da seção transversal da liga 1, liga 1 modificada com Nb₂Ni₄ e liga 1 modificada com Nb₂, ilustrados nas **figuras 5 a 7** respectivamente. Uma fase matriz, considerada ser α -Fe foi observada na liga 1 e duas fases matrizes, consideradas ser fase de borocarbeto + α -Fe foram reveladas na liga 1 modificada com Nb₂Ni₄ e liga 1 modificada com Nb₂. Observe que a estrutura de duas fases observadas nessa última liga é considerada ser representativa de uma ripa eutetóide qual é de alguma forma análoga à formação de bainita inferior nas ligas de aço convencionais. A fase remanescente parece ser fases de carbeto e boreto as quais se formam ou em alta temperatura no fundido líquido ou formam precipitados discretos da precipitação secundário durante solidificação. Exame das microestruturas revela que a escala microestrutural da liga 1 está na faixa de 3 a 5 microns. Em ambas as ligas modificadas com Nb, a escala microestrutural é refinada

significativamente para abaixo de um micron de tamanho. Observe também que fases cúbicas foram reveladas na liga 1 modificada Nb_2Ni_4 .

[045] Nove exames de difração de raio x em 1 hora das amostras PTAW foram realizados. Os exames foram realizados usando radiação $\text{K}\alpha$ de Cu filtrado e incorporando silício como um padrão. Os padrões de difração foram então analisados em detalhe usando refinamento Rietveldt dos padrões experimentais. As fases, estruturas e parâmetros de rede identificados da liga, liga 1 modificada com Nb_2Ni_4 e liga 1 modificada com Nb_2 são mostrados nas tabelas 8, 9 e 10 respectivamente.

Tabela 8. Fases identificadas no PTAW da liga 1

Fase	Sistema de cristal	Grupo de espaço	Parâmetro (s) de rede (Å)
$\alpha\text{-Fe}$	Cúbico	$\text{Im}3\text{m}$	2,894
$\text{M}_{23}(\text{BC})_6$	Cúbico	$\text{Fm}3\text{m}$	10,690
$\text{M}_7(\text{CB})_6$	Ortorrômico	Pmcm	A = 7,010, b = 12,142, c = 4,556

Tabela 9. Fases identificadas no PTAW da liga 1 modificada com Nb_2Ni_4

Fase	Sistema de cristal	Grupo de espaço	Parâmetro (s) de rede (Å)
$\alpha\text{-Fe}$	Cúbico	$\text{Im}3\text{m}$	2,886
$\gamma\text{-Fe}$	Cúbico	$\text{Fm}-3\text{m}$	3,607
$\text{M}_{23}(\text{BC})_6$	Cúbico	$\text{Fm}3\text{m}$	10,778
$\text{M}_7(\text{CB})_6$	Ortorrômico	Pmcm	A = 6,994, b = 12,232, c = 4,432

Tabela 10. Fases identificadas no PTAW da liga 1 modificada com Nb₂

Fase	Sistema de cristal	Grupo de espaço	Parâmetro (s) de rede (Å)
α -Fe	Cúbico	Im3m	2,887
γ -Fe	Cúbico	Fm-3m	3,602
M ₂₃ (BC) ₆	Cúbico	Fm3m	10,818
M ₇ (CB) ₆	Ortorrômico	Pmcm	A = 7,014, b = 12,181, c = 4,463

[046] Observado dos resultados dos dados de difração de raio x, é que a adição de nióbio provocou revestimento de ferro cúbico centralizado (isto é, austenita) para formar junto com o α -Fe o qual foi revelado na liga 1. Para todas as amostras, a principal fase de carbeto presente é um M₇C₃ enquanto a principal fase de boreto em todas as amostras PTAW tem sido identificada como um M₂₃B₆. Além disso, análise EDS limita (espectroscopia de raio x dispersiva em energia) demonstrou que a fase de carbeto contem uma quantidade considerável de boro e que a fase de boreto contem uma quantidade considerável de carbono. Desse modo, todas essas fases podem também ser consideradas como borocarbeto. Também, observe que enquanto fases similares são reveladas em um número dessas ligas de solda PTAW, os parâmetros de rede de mudança de fase em função de liga e condições de solda, **tabela 7**, indicando a redistribuição de elementos de liga dissolvidos nas fases. As microestruturas PTAW baseadas em ferro podem ser geralmente caracterizadas como uma matriz contínua compreendida de ripas eutetóides ou dendritos de α -Fe e/ou γ -Fe dúcteis intermisturados com

fases de carbetto e boreto cerâmicos duros.

[047] A tenacidade à fratura foi medida usando o método Palmqvist. Uma pessoa versada na técnica iria reconhecer que o método Palmqvist envolve a aplicação de uma carga conhecida a um indentador piramidal de diamante Vickers que resulta em uma indentação impactada na superfície da espécie. A carga aplicada deve ser maior do que uma carga limite crítica de modo a fissuras na superfície nos ou próximos dos cantos da indentação. É entendido que fissuras são nucleadas e propagadas não carregando as tensões residuais geradas pelo processo de indentação. O método é aplicável em uma faixa a qual uma relação linear entre o comprimento total da fissura e a carga é caracterizada.

[048] A tenacidade à fratura pode ser calculada usando equação de Shetty, como visto na equação 1.

Equação 1. Equação de Shetty

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

segundo o qual ν é a relação de Poisson, tomada para 0,29 para Fe, ψ é o ângulo de contato do indentador, no caso 68°, H é a dureza, P é a carga e 4a é o comprimento total linear da fissura. A média das cinco medições de dados de microdureza ao longo da espessura da solda foi usada para determinar a tenacidade à fratura relatada. O parâmetro de tenacidade à fissura, W, é a inclinação inversa da relação linear entre comprimento da fissura e carga e é representado por P/4a.

[049] Duas convenções de medição de comprimento de fissura foram escolhidas para avaliação. A primeira

convenção é designada como comprimento de fissura (CL) e é o comprimento segmentado da fissura real incluindo curvas e linhas onduladas começando da margem da indentação para a extremidade da fissura. A segunda convenção é chamada de comprimento linear (LL) e é o comprimento da fissura de sua raiz no limite da indentação para a extremidade da fissura. Indentações iniciais foram feitas com cargas nominais de 50 kg e 100 kg e baseadas na aparência dessas indentações, uma faixa de cargas foi selecionada.

[050] Os comprimentos da fissura para as duas convenções foram medidas importando os micrográficos digitais em um programa de gráficos que usou a escala em barra da imagem para calibrar as distâncias entre pixels de modo que os comprimentos da fissura poderiam precisamente ser medidos. Um modelo de planilha eletrônica foi usado para reduzir os dados para computar a tenacidade à fratura. Esses dados foram colocados em um gráfico e um ajuste dos quadrados quase lineares foi computado de modo a determinar a inclinação e o valor de R^2 correspondente para cada convenção de comprimento da fissura e é mostrado na **tabela 11**. Esses dados, junto com os dados da dureza, foram imputados à equação de Shetty e a tenacidade à fratura foi computada e os resultados são mostrados na **tabela 12**. Pode ser visto que liga 1 quando PTA soldado resultou em valores de tenacidade que eram moderados. Com a adição de nióbio nas ligas modificadas, vastas melhorias na tenacidade foram reveladas na liga 1 modificada com Nb_2Ni_4 e a liga 1 modificada de Nb_2 .

Tabela 11 Dados da inclinação

Amostra	Inclinação CL	Inclinação LL	CL R ²	LL R ²
Liga 1 PTAW	0,2769	0,2807	0,95	0,96
liga 1 modificada com Nb ₂ Ni ₄	0,0261	0,0244	0,98	0,92
liga 1 modificada de Nb ₂	0,0152	0,0136	0,85	0,85

Tabela 12 Tenacidade à fratura Pamqvist (MPa m^{1/2})

Amostra	CL K _{IC}	LL K _{IC}
Liga 1 PTAW	17,4	17,3
liga 1 modificada com Nb ₂ Ni ₄	48,2	49,9
liga 1 modificada de Nb ₂	73,3	77,5

[051] Enquanto não limitando o escopo desse pedido, acredita-se que as melhorias na tenacidade reveladas nas ligas de nióbio podem ser relacionadas a melhorias microestruturais as quais são consistentes com o modelo de obturação de fissura para descrever tenacidade nas ligas de revestimento. Na obturação da fissura, uma matriz frágil pode ser enrijecida através da incorporação de fases dúcteis as quais estiram, estrangulam e plasticamente deformam-se na presença de uma extremidade da fissura propagadora. Tenacidade da obturação da fissura (ΔK_{cb}) tem sido quantificada nos materiais de revestimento de acordo com a relação a seguir: $\Delta K_{cb} = E_d [XV_f / \sigma_0 / E_d] a_0^{1/2}$ onde E_d é o

módulo da fase dúctil, X é o trabalho de ruptura para a fase dúctil, σ_0 é o limite de escoamento da fase dúctil, e a_0 é o raio da fase dúctil, e V_f é a fração em volume da fase dúctil.

[052] A redução em escala microestrutural conforme mostrada pela relação Hall-Petch ($\sigma_y \approx kd^{1/2}$) e o aumento na microdureza revelado da adição de nióbio, é consistente com aumento do limite de escoamento. Aumentando o limite de escoamento, aumenta o trabalho de ruptura resultando no aumento da tenacidade observada. Aumentando quantidades de metais de transição como nióbio dissolvido no dendrito/células poderia aumentar o módulo, desse modo aumentando a tenacidade de acordo com o modelo de obturação de fissura. Finalmente, a distribuição uniforme de precipitados cerâmicos finos de $M_{23}(BC)_6$ e $M_7(BC)_3$ (0,5 a 1 micron) envolvidos por uma distribuição uniforme de ripas eutetóides ou dendritos de α -Fe e γ -Fe micrométricos é também esperada ser especialmente potente para obturação de fissura.

[053] **Figura 8** demonstra a tenacidade à fratura versus dureza por um número de materiais de revestimento PTAW baseados em cobalto, baseado em níquel e baseado em ferro comparados com liga 1, liga 1 modificada com Nb_2Ni_4 e liga 1 modificada com Nb_2 . Entretanto deveria ser observado que estudos baseados em ferro, níquel e cobalto foram realizados em espécies de tensão compactas pré-craqueadas e foram medidas em soldas de 5 passos. As medições realizadas na liga 1, liga 1 modificada com Nb_2Ni_4 e liga 1 modificada com Nb_2 foram medidas em soldas de 1 passo.

EXEMPLO 3: Melhoria da dureza em lingotes soldados por arco

[054] Um estudo foi feito para verificar a melhoria na dureza em amostras de lingote/solda adicionando nióbio à liga 2. A liga identificada como liga 2 modificada com Nb₆ na tabela 1 foi produzida em uma carga de 5,4 kg usando uma carga de alimentação com pureza comercial. Essa liga foi então atomizada em um pó por um sistema de atomização a gás inerte acoplado próximo usando argônio como o gás de atomização. O pó resultante foi então peneirado para produzir um produto soldável de PTA o qual tinha nominalmente +53 a -150 µm de tamanho. Para imitar o processo PTA, um lingote de 15 gramas de pó foi soldado por arco em um lingote. A dureza do lingote foi então medida usando Vickers em 300 g de carga. Como mostrado, na **tabela 13**, a dureza do lingote da amostra soldada por arco era muito alta a 1179 kg/mm² (11,56 GPa). Observe que esse nível de dureza corresponde a uma dureza maior do que a escala Rockwell C (isto é, Rc>68). Também, observe que essa dureza é maior do que aquela alcançada na **tabela 7** e aquela mostrada na **tabela 8**. Desse modo, esses resultados mostram que para soldagem por arco, onde a taxa de resfriamento é muito menor do que a fiação por fundição, a adição de nióbio não, de fato, resulta em maiores melhorias na dureza.

Tabela 13 Sumário dos dados de dureza soldada por arco

Dureza soldada por arco	(Kg/mm ²)	GPa
HV300 indentação #1	1185	11,62
HV300 indentação #2	1179	11,56

HV300 indentação #3	1080	10,59
HV300 indentação #4	1027	10,07
HV300 indentação #5	1458	14,30
HV300 indentação #6	961	9,42
HV300 indentação #7	1295	12,70
HV300 indentação #8	1183	11,60
HV300 indentação #9	1225	12,01
HV300 indentação #10	1194	11,71
HV300 médio	1179	11,56

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de liga de ferro, em porcentagem atômica e as porcentagens são relativas à composição total da liga, caracterizada por consistir em:

Fe: 40% a 65%,

Mn: 1% a 5%,

Cr: 15% a 25%,

Mo: 1% a 10%,

W: 1% a 5%,

B: 10% a 20%,

C: 0,1% a 10%,

Si: 1% a 5%,

Nb: 0,01% a 6%,

e a dita liga indica um micrográfico de elétrons retro-espalhados contendo apenas estrutura em escala microestrutural com fases definidas por difração de raios X como (i) α -Fe e/ou γ -Fe, e (ii) fases borocarbeto compreendendo $M_{23}(BC)_6$ e/ou $M_7(CB)_3$.

2. Composição de liga de ferro, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita liga exibe uma dureza (HV100) acima de 1.500 Kg/mm².

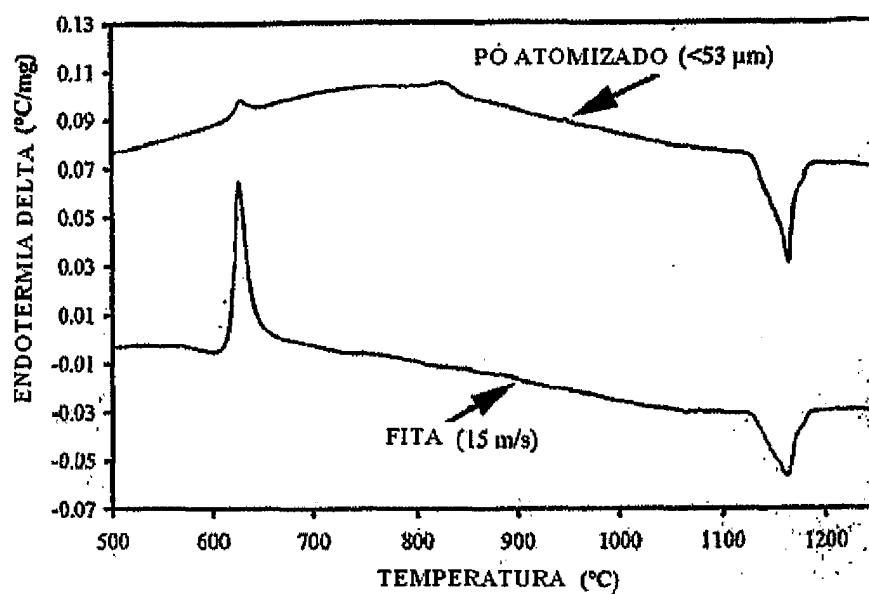


FIG. 1

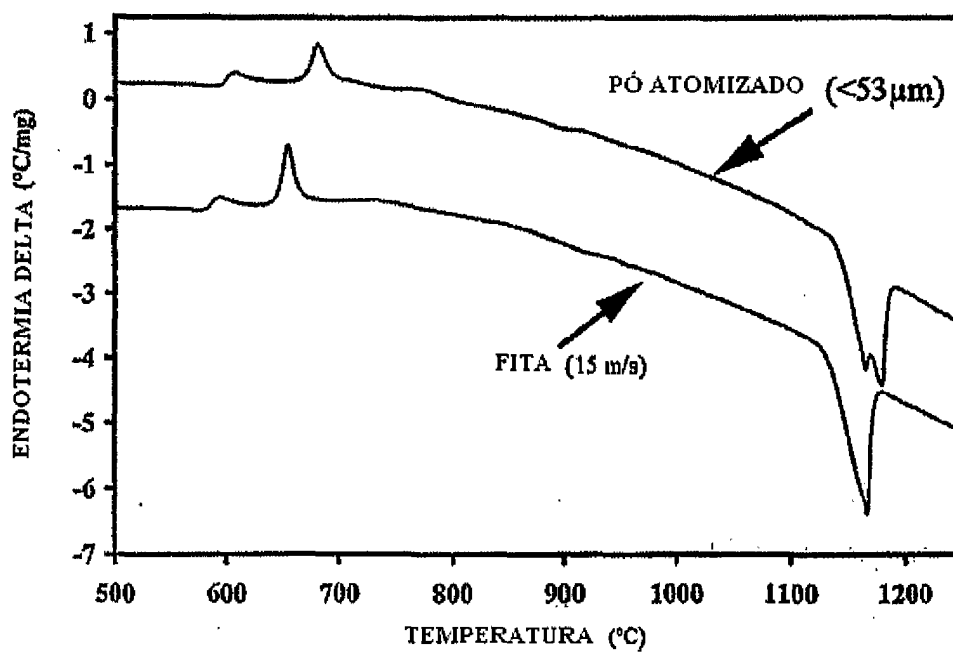


FIG. 2

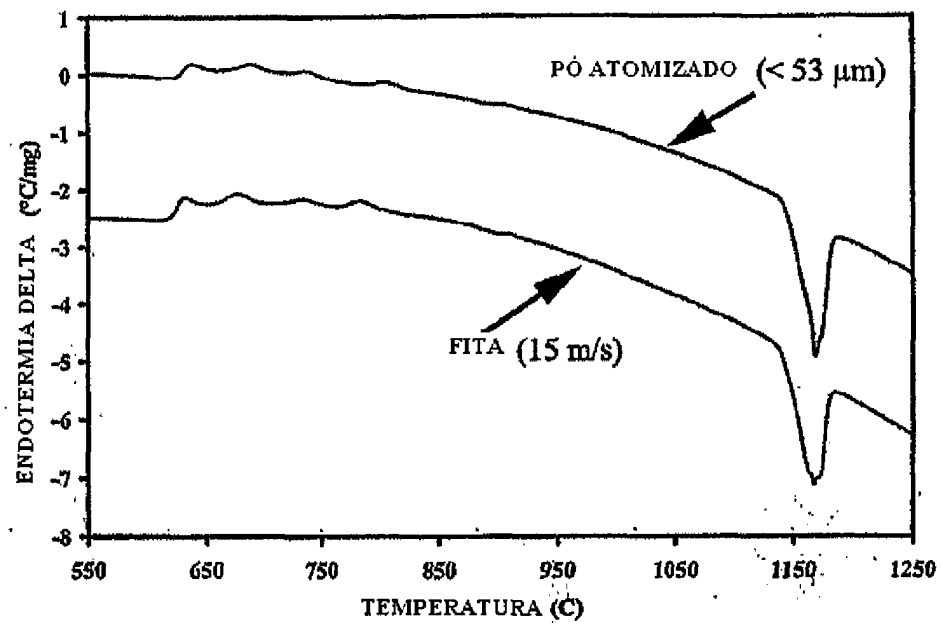


FIG. 3

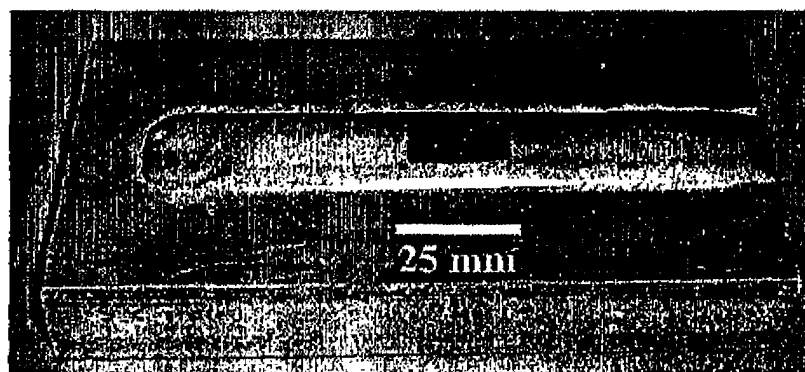


FIG. 4



FIG. 5

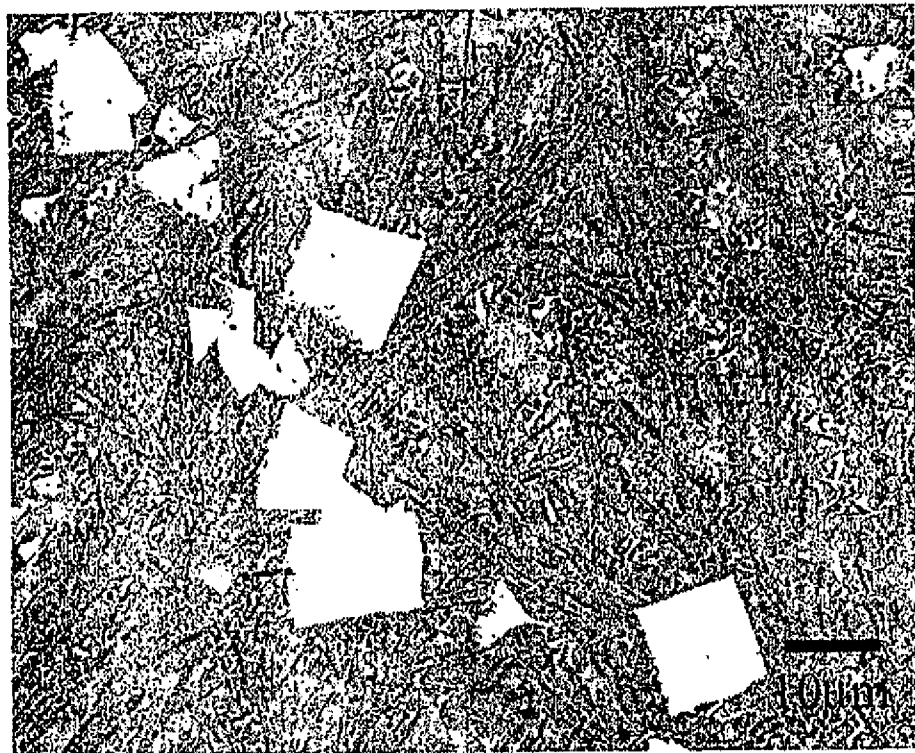


FIG. 6

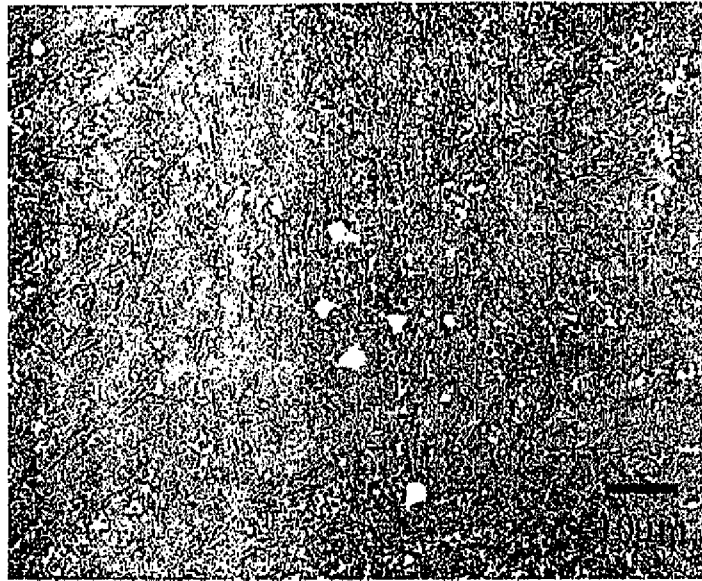


FIG. 7

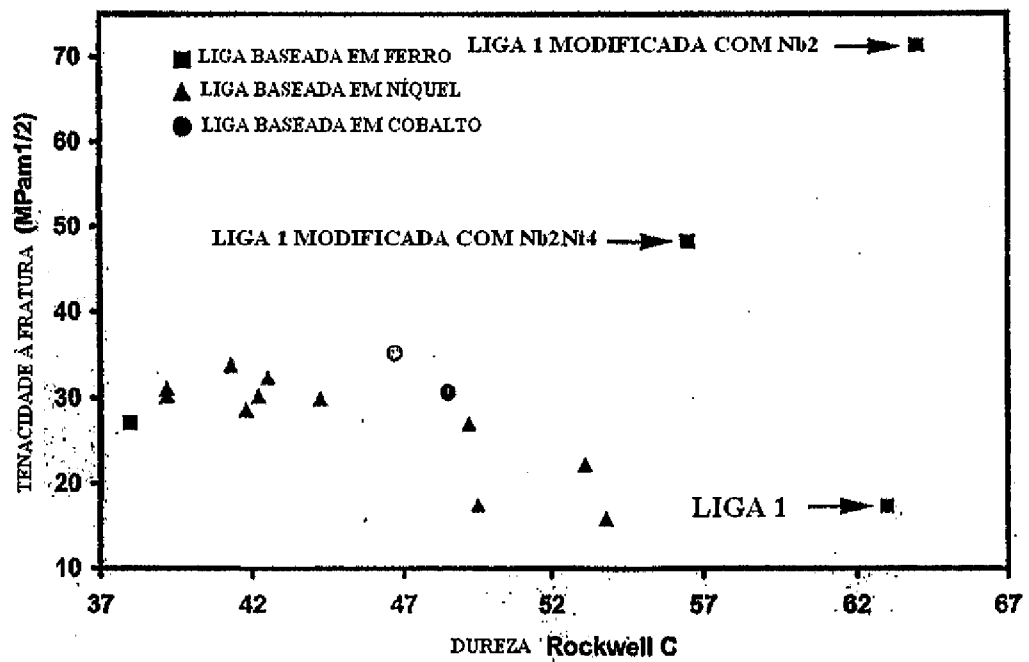


FIG. 8