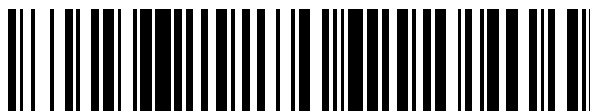


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 596**

51 Int. Cl.:

**C23C 4/12** (2006.01)

**B05B 7/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2007 E 07792474 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2060652**

54 Título: **Procedimiento y aparato para la formación de una película de recubrimiento amorfa**

30 Prioridad:

**14.08.2006 JP 2006221112**

**17.01.2007 JP 2007008477**

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

**05.02.2014**

73 Titular/es:

**NAKAYAMA AMORPHOUS CO., LTD. (100.0%)**

**1-66 Funamachi 1-chome, Taisho-ku**

**Osaka-shi Osaka, JP**

72 Inventor/es:

**KURAHASHI, RYUROU;**

**KOMAKI, MASAHIRO y**

**NAGAO, NAOKO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 441 596 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 y aparato para la formación de una película de recubrimiento amorfa

5 REFERENCIAS CRUZADAS A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud se basa en las Solicitudes de Patentes Japonesas anteriores números 2006-221112 y 2007-8477, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en la actual a título de referencia.

10 SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a un aparato y procedimiento para la formación de la película de recubrimiento amorfa, por pulverización, sobre una superficie de un material de base formado a partir de metal, etc.

15 ANTECEDENTES TÉCNICOS

De modo general, un metal amorfo tiene una estructura atómica irregular distinta del estado cristalino, muestra una resistencia mecánica relativamente elevada y elevada resistencia a la corrosión, y tiene excelentes características magnéticas. Por lo tanto, se han realizado varios estudios y desarrollos de un procedimiento para la fabricación de este material y para la utilización del mismo. Además, se han hecho varias propuestas con respecto a una técnica para formar una película de recubrimiento amorfa pulverizando un material sobre una superficie de un objeto. Será muy ventajoso que dicha película de recubrimiento amorfa se pueda formar por pulverización y esta formación se puede conseguir mediante un simple equipo de pulverización, y así como por trabajo en el aire en cualquier lugar de trabajo determinado. La razón de ello, es que esta formación de la película de recubrimiento puede ser aplicada fácilmente a un área considerablemente grande. De modo general, aunque no se encuentre en estado completamente amorfo, un material que contiene parcialmente una parte cristalina puede mostrar también excelentes características en cuanto a resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, así como propiedades magnéticas.

En el documento JP55-88843A (Documento de Patente 1), se describe un procedimiento para la formación de una película de recubrimiento, en el que se obtiene un producto amorfo por pulverización de un material aleado fundido por pulverización de plasma, junto con una llama, hacia un material de base desplazado a una velocidad relativamente elevada en dirección vertical a una dirección de pulverización del material pulverizado, procediendo a continuación a enfriar este material sobre el material base. Un aparato utilizado en este procedimiento es del tipo que se ha mostrado en la figura 15. De manera específica, en primer lugar, se suministra metal en polvo a una llama F proyectada desde una tobera 50, y se funde en la llama. A continuación, el polvo metálico fundido de este modo es pulverizado hacia un material de base M. Como resultado, el material en polvo pulverizado de esta manera es enfriado debido al contacto con el material de base M, formándose la película de recubrimiento amorfa sobre el material de base M. De manera adicional, se aplica un gas de refrigeración sobre el material de base M a efectos de enfriar su superficie. De esta manera, de acuerdo con este documento, se puede obtener una capa amorfa con un grosor de 0,03 mm o más sobre la superficie del material de base M, que tiene una superficie plana tal como se ha mostrado en el dibujo.

En el documento JP55-88927A (Documento de Patente 2), se describe un procedimiento para la formación de una película de recubrimiento metálica, en el que se obtiene una aleación amorfa por pulverización del material aleado fundido por pulverización de plasma o similar, conjuntamente con la llama, hacia el material de base que gira a alta velocidad, enfriando a continuación este material sobre el material de base. El aparato utilizado en este procedimiento es del tipo mostrado en la figura 16. De manera específica, el polvo metálico es suministrado en primer lugar a la llama F proyectada desde la tobera 50, y es fundido en la llama. A continuación, el metal en polvo fundido de este modo es pulverizado sobre el material de base M. Como resultado, el material de metal en polvo pulverizado de este modo es enfriado debido al contacto con el material de base M. De este modo, se puede formar la película amorfa de recubrimiento sobre el material de base M. En el dibujo, el numeral de referencia 90 indica una tobera de enfriamiento para proyectar el gas de refrigeración hacia el material. De acuerdo con este documento de patente 2, si se utiliza una barra redonda como material de base M, tal como se ha mostrado en la figura 16, la aleación amorfa con forma de tubo sin soldadura se puede obtener sobre la superficie de dicho material de base.

En el documento JP2006-214000A (Documento de Patente 3), se da a conocer una técnica para la formación de una capa de cristales metálicos sobre la superficie del material de base. La mayor parte de aleaciones amorfas de tipo Fe-P-C altamente resistentes a la corrosión, desarrolladas en los años 60, tienen un rango muy estrecho de temperatura de líquido superenfriado. Por lo tanto, si no se enfrían a una velocidad considerablemente elevada de enfriamiento, tal como  $10^5$  K/s o similar, por el procedimiento llamado de rodillo único o similar, dichas aleaciones amorfas no pueden ser formadas de manera satisfactoria. Además, aunque se utilice dicho procedimiento de enfriamiento, solamente se puede producir una aleación con forma de cinta delgada, que tiene un grosor de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  o menos. Para intentar solucionar este inconveniente, se ha descubierto en años recientes una nueva aleación que tiene un rango relativamente amplio de temperatura de líquido superenfriado. Es decir, este material de aleación puede ser solidificado en una capa vítrea (o fase amorfa) a través del estado líquido

superenfriado, incluso si se enfría a baja velocidad, tal como 0,1 a 100 K/s o similar, después de la fusión. Este material es el que se designa como vidrio metálico o aleación vítrea, y se diferencia de las aleaciones amorfas habitualmente conocidas. El Documento de Patente 3 describe un procedimiento y su realización para formar dicho vidrio metálico que se puede enfriar a una velocidad relativamente baja, mostrando un estado líquido superenfriado estable.

Una velocidad de enfriamiento de unos  $10^8$  K/s durante la solidificación del material fundido que es pulverizado sobre un sustrato para formar un recubrimiento amorfo es sugerida como preferible en el documento US 4.606.977. No obstante, no se especifica nada en cuanto a la forma de conseguir la velocidad de enfriamiento correspondiente.

De modo general, a efectos de obtener el metal amorfo o un material similar por pulverización del material fundido, junto con una llama, hacia el material de base, es necesario enfriar el material pulverizado a una velocidad de enfriamiento muy elevada, una vez que el material ha sido fundido por la llama. Es decir, es necesario enfriar el material pulverizado, en un tiempo relativamente corto, de manera que el material pueda ser cambiado al estado superenfriado que se desea.

El documento US 2006/0165898 A1 da a conocer un procedimiento y aparato para pulverización mediante llama de, por ejemplo, un material sólido sobre un sustrato, de manera que la temperatura de la llama de las partículas pulverizadas disminuye por el hecho de que la llama y las partículas pulverizadas se enfrían por un medio de enfriamiento antes de que las partículas alcancen el sustrato sobre el que se tienen que pulverizar.

En la realidad, no obstante, resulta difícil enfriar el material pulverizado tan rápidamente que se pueda crear de manera adecuada la capa amorfa deseada. Por ejemplo, el material a una elevada temperatura que supera  $2000^{\circ}\text{C}$ , tal como se aprecia usualmente después de su pulverización junto con la llama, puede ser enfriado a una velocidad relativamente grande de  $10^4$  K/s o superior. No obstante, después de que la temperatura del material haya descendido aproximadamente a varios cientos de grados, es difícil, en general, conseguir esta velocidad de enfriamiento elevada y es también difícil reducir suficientemente la temperatura más baja final. La razón de ello es que, por ejemplo, la diferencia de temperatura con respecto al medio ambiente se reduce considerablemente. De acuerdo con ello, tal como se ha descrito en el Documento de Patente 3, resulta difícil en general obtener un metal amorfo de tipo conocido habitualmente (distinto del vidrio metálico) que tenga un estado amorfo deseado. Por lo tanto, no ha existido hasta el momento un procedimiento de pulverización bien establecido para la producción industrial en masa de dicho metal amorfo.

### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención da a conocer un procedimiento y aparato para la formación por pulverización de una película de recubrimiento amorfa (o una película de recubrimiento principalmente amorfa) de un material amorfo conocido habitualmente, que no se limita a cristal metálico o similar.

El procedimiento y aparato para la formación de la película de recubrimiento amorfa por pulverización, de acuerdo con la presente invención, están constituidos respectivamente para proyectar una llama que contiene material en partículas hacia un material de base desde una tobera, de manera que las partículas de material se funden con la llama, y refrigerar las partículas de material y la llama antes de que alcancen el material de base. Tal como se utiliza en esta descripción, el término "llama" incluye un arco o un chorro de plasma. Adicionalmente, el término "película de recubrimiento amorfa" se utiliza con el significado de un metal amorfo, un material no metálico, así como un material que no cambia por completo a estado amorfo.

De acuerdo con el procedimiento y aparato de la presente invención, las partículas de material pulverizadas y la llama pueden ser enfriadas positivamente. Por lo tanto, la temperatura de las partículas de material, una vez fundidas con la llama, es considerablemente reducida en una parte descendente, etc., de la llama antes de que las partículas de material alcancen el material de base. De acuerdo con ello, las partículas de material pueden ser enfriadas suficientemente, incluso en dicha región descendente (o región de temperatura relativamente baja) en la que no se puede conseguir habitualmente la velocidad de enfriamiento adecuada y la temperatura más baja final deseada por la razón que se ha descrito anteriormente. Por esta razón, las partículas de material pueden ser cambiadas a una película de recubrimiento amorfa deseada, formada sobre la superficie de un material de base, incluso si la temperatura del propio material de base no ha sido disminuida o controlada positivamente.

El enfriamiento de la llama que contiene las partículas del material es llevado a cabo por proyección exteriormente de un fluido de refrigeración, que consiste en un gas o en una mezcla de gases con una niebla de líquido, hacia la llama. Tal como se utiliza en esta descripción, el término "gas mezclado con una niebla de líquido" significa una mezcla de gas con un líquido que se ha transformado en una niebla. Preferentemente, un gas de refrigeración es proyectado desde un cilindro de proyección de gas de una pistola de pulverización hacia la llama, a efectos de enfriar la llama, además, del fluido de refrigeración proyectado exteriormente hacia la llama.

Como gas a utilizar para el enfriamiento de la llama, se puede utilizar, por ejemplo, aire, nitrógeno, argón o similar. El fluido de refrigeración es proyectado oblicuamente desde la tobera hacia un eje central de la llama, de manera que

el fluido de refrigeración se acerca gradualmente al eje central de la llama al desplazarse el fluido de refrigeración desde el lado de arriba al lado de abajo a lo largo de la dirección de proyección de la llama.

5 Esta forma de proyección del fluido de refrigeración y/o gas hacia la llama puede reducir de manera positiva la temperatura de la llama, mientras estrecha o reduce una región o espacio ocupado por la llama. De esta manera, la temperatura de la llama puede ser reducida suficientemente, incluso en una posición no muy alejada de una  
 10 abertura de proyección, de la misma. Esta reducción de la temperatura de la llama en las proximidades de la abertura de proyección sirve satisfactoriamente para enfriar el material una vez que se ha fundido en la llama. Además, si el fluido y/o gas de refrigeración se aplican también en un punto más próximo de la parte descendente  
 15 de la llama, la velocidad de enfriamiento de las partículas de material se puede elevar de manera efectiva, aunque después la temperatura de las mismas se disminuya en cierta medida. Preferentemente, el fluido de refrigeración y/o gas de refrigeración son proyectados hacia la llama desde una serie de puntos dispuestos a lo largo y alrededor de la misma. En este caso, si se utiliza el gas que contiene la niebla (por ejemplo, niebla de agua), se puede conseguir una mayor capacidad de enfriamiento debido al calor de vaporización de las gotitas finas de líquido  
 20 (aproximadamente 50 μm) que constituyen la niebla. Como consecuencia, la temperatura del material pulverizado, una vez dispuesto sobre el material de base, se puede reducir hasta unos 150°C.

La temperatura del material de base es controlada dentro de un rango de 50°C a 350°C, mientras el material de base no es enfriado por ningún otro control de temperatura específico que la refrigeración debida al fluido de refrigeración, que consiste en el gas o gas mezclado con la niebla de líquido.

De esta manera, se puede suprimir la elevación de la temperatura del material de base de manera suficiente, al afectar solamente el fluido de refrigeración y/o gas de refrigeración aplicado al material de base, sin depender de ningún otro medio de enfriamiento, de manera que el material pulverizado será acoplado probablemente a la  
 25 superficie del material de base.

Las partículas de material se funden dentro de un tiempo de 5/1000 segundos después de su proyección de la tobera, y a continuación son enfriadas dentro de 2/1000 segundos a una velocidad de enfriamiento dentro de un  
 30 rango de 10.000 K/seg a 1.000.000 K/seg.

Si las partículas de material no se funden dentro de un periodo de tiempo de 5/1000 segundos después de su proyección de la tobera, estas partículas llegarían al material de base todavía en estado sólido (o en un estado en el que solamente la superficie de cada partícula se encuentra fundida), siendo por esta razón menos probable su cambio en una película de recubrimiento amorfa suficientemente uniforme. Además, si las partículas de material no se enfrían dentro de 2/1000 segundos a la velocidad de enfriamiento comprendida en un rango de 10.000 K/seg a 1.000.000 K/seg (o varios millones de K/seg), estas partículas no serían amorfas. Es decir, en este caso, las partículas de material no se pueden enfriar suficientemente antes de alcanzar el material de base dispuesto a una distancia apropiada (por ejemplo, aproximadamente 300 mm o menos) desde la tobera. Por ejemplo, si el material de base está dispuesto más lejos que dicha distancia apropiada, la oxidación de las partículas puede tender a avanzar de manera indebida a causa del incremento de oxígeno en la llama.

Suponiendo que cada una de las partículas de material es sustancialmente esférica, el tamaño de la partícula (R) de las partículas de material se expresa preferentemente por la siguiente expresión (1):

$$45 \quad R = (6U) / \{p \cdot C \cdot (v/v_0)^{1/2}\} \quad (1)$$

en la que U indica una cantidad de calor por unidad de superficie y es expresada del modo siguiente:

$$50 \quad U = (\text{la cantidad de calor (cal/}^\circ\text{C) de cada partícula del material}) / (\text{área superficial de las partículas de material (cm}^2\text{)}) \\ = C \cdot p \cdot V/A \text{ (cal/cm}^2\text{ }^\circ\text{C)},$$

$$0,196/1000 \leq U \leq 1,96/1000,$$

55 y

en la que V es un volumen (cm<sup>3</sup>) de partículas del material, A es el área superficial (cm<sup>2</sup>) de las partículas de material, p es peso específico (g/cm<sup>3</sup>) del material, C es calor específico (cal/°C de material, v es la velocidad (cm/seg) de las partículas de material cuando son proyectadas, y v<sub>0</sub> es la velocidad de las partículas de material estándar (6000 cm/seg).

Si un valor de U se encuentra dentro del rango descrito anteriormente, el tamaño de partículas R puede ser ajustado dentro de un rango adecuado que posibilita la formación de la película de recubrimiento amorfa por pulverización.

65 Para formar de modo estable la película de recubrimiento amorfa por pulverización es necesario ajustar de manera apropiada el tamaño de partículas de las partículas de material que será pulverizado. Es decir, si el tamaño de las

partículas es demasiado grande, las partículas de material pueden tender a quedar fundidas de manera incompleta y/o la velocidad de enfriamiento después de la fundición de las partículas es probable que sea insuficiente. Por el contrario, si el tamaño de las partículas es demasiado pequeño, la oxidación excesiva de las partículas de material fundido puede afectar desfavorablemente la formación de una película de recubrimiento amorfa deseada.

La anterior expresión (1) está prevista para determinar el rango apropiado del tamaño de partículas R de las partículas de material, basándose en los resultados (1) a (3) de los experimentos de los inventores, así como en la teoría de enfriamiento llamada de Newton. (1) Se confirmó las formas de cada partícula de material durante un desplazamiento después de la proyección de la tobera por el experimento de los inventores de pulverizar las partículas de material hacia agar. Los resultados de este experimento se muestran en las figuras 9(a) y 9(b), respectivamente. En este caso, el agar (que contiene 1,7% en peso de componente de agar y el resto es agua) fue localizado en una posición (por ejemplo, a unos 200 mm por delante de la tobera) en el que el material de base quedaría situado de otro modo en un proceso real. Entonces, la llama que contiene las partículas de material fue pulverizada hacia el agar. Como resultado, cada una de las partículas de material se insertó en el agar manteniendo su forma durante el desplazamiento. Posteriormente, cuando los inventores recogieron dichas partículas de material del agar y observaron la forma de las partículas, se observó que cada partícula de material, durante el desplazamiento, mantuvo una forma esférica de material inicial en polvo antes de la pulverización. Por lo tanto, el volumen y superficie (que se describirán más adelante) de cada material en polvo pudo ser calculado, basándose en su forma esférica observada experimentalmente, facilitando de este modo la aplicación de la ecuación de Newton de enfriamiento en este caso.

(2) La velocidad de las partículas de material después de la proyección fue medida. Los resultados de esta medición se muestran en la figura 7. De manera específica, la velocidad se mantuvo utilizando un medidor de flujo del tipo de tubo Pitot, con el cambio de la presión del aire utilizado para la refrigeración externa.

(3) Se midió utilizando visión térmica, la temperatura de la llama. Los resultados de esta medición se muestran en la figura 3.

A continuación, basándose en datos de los experimentos anteriores y también en la ecuación de enfriamiento de Newton, expresada por la siguiente expresión (2), se estimó la velocidad de enfriamiento de las partículas de material. Es decir, suponiendo que se expresa la transferencia de cantidad de calor por unidad de tiempo por q (cal/seg), se puede expresar la fórmula (2) de la manera siguiente:

$$q = hA(T-T_{\infty}) = -CpV(dT/dt) \quad (2)$$

en la que T = T<sub>0</sub> (temperatura inicial del material) cuando el tiempo T es 0,

en la que  $(T-T_{\infty})/T_0-T_{\infty} = \exp\{-(hA/CpV)t\}$ , y

en la que h es el coeficiente de transferencia de calor (cal/cm<sup>2</sup>·K·seg), T es la temperatura de las partículas de material (K), T<sub>∞</sub> es la temperatura ambiente (K), A es el área superficial (cm<sup>2</sup>), V es el volumen (cm<sup>3</sup>), p es el peso específico (g/cm<sup>3</sup>, basándose en la proporción de peso de cada componente), y C es el calor específico promedio (cal/g·K, basándose también en la proporción de peso de cada componente). Además, se calculó cada cambio de temperatura con respecto a partículas de material específicas, tal como se describirá más adelante en condiciones específicas, determinándose el coeficiente de transferencia de calor h para su correspondencia con los datos de las mediciones reales, tal como se ha mostrado en la figura 3 y similares. Los resultados de estos cálculos se muestran en la figura 8. Haciendo referencia a esta figura, se puede observar que aproximadamente las ¾ partes del tiempo de pulverización (antes de que las partículas de material lleguen al material de base después de haber sido proyectadas) se consume para el calentamiento de las partículas de material, mientras que aproximadamente 1/4 parte del tiempo de pulverización se invierte en el enfriamiento de las partículas de material, debido a una velocidad de enfriamiento más elevada, tal como 10<sup>4</sup> a 10<sup>6</sup> K/s. También se podrá observar que la velocidad de calentamiento y/o la velocidad de enfriamiento variarán con el tamaño de las partículas (por ejemplo, 38 μm, 63 μm) de las partículas de material.

Es decir, los inventores utilizaron la anterior expresión (1) para determinar el tamaño adecuado de partículas R para las partículas de material, teniendo en cuenta las relaciones entre el tamaño de las partículas en el cálculo anterior y las velocidades de calentamiento y enfriamiento y considerando también los puntos siguientes. Por ejemplo, la velocidad de calentamiento y/o la velocidad de enfriamiento serán distintas, dependiendo de las propiedades físicas de las partículas de material (es decir, peso específico, calor específico y similares). Además, la influencia de las partículas de material debido a las temperaturas de pulverización variará con el área superficial de cada partícula de material. De acuerdo con ello, los inventores llegaron a la conclusión de que el aumento de la temperatura y/o disminución de la temperatura de las partículas de material se puede determinar basándose en la cantidad de calor por área superficial unitaria (U) de cada partícula de material expresado por la siguiente expresión:

$$U = (\text{la cantidad de calor de cada partícula de material})/(\text{área superficial de las partículas de material}) = C \cdot p \cdot V/A \text{ (cal/cm}^2\text{°C)}$$

en la que C es el calor específico (cal/°C) del material, p es el peso específico (g/cm<sup>3</sup>) del material, A es el área superficial (cm<sup>2</sup>, 4πr<sup>2</sup>) de material, V es el volumen del material (cm<sup>3</sup>, 4πr<sup>3</sup>/3).

- 5 Por lo tanto, teniendo en cuenta la calidad de la película de recubrimiento amorfa realmente formada, se determinó un rango aplicable del valor U en el siguiente rango:

$$0,196/1000 \leq U \leq 1,96/1000$$

- 10 Teniendo en cuenta la influencia sobre la velocidad de pulverización del material cuando se pulveriza, debido al tipo de cada pistola de pulverización, la expresión anterior es corregida por los siguientes términos de corrección para la velocidad:

$$(v/v_0)^{1/2},$$

- 15 en la que v es la velocidad de las partículas de material durante el proceso de pulverización (cm/seg), y

en la que v<sub>0</sub> es la velocidad de partículas de material estándar (6000 cm/seg).

- 20 De acuerdo con ello, el tamaño de las partículas R (=2r) se puede expresar tal como se indica a continuación, sustituyendo A = 4πr<sup>2</sup>, V = 4πr<sup>3</sup>/3 en la anterior expresión de U, respectivamente, cambiando a continuación la expresión con respecto a R.

$$R = (6U) / \{p \cdot C \cdot (v/v_0)^{1/2}\} \quad (1)$$

- 25 Se utilizan las partículas de material que tienen el tamaño de partículas R dentro de un rango de 10 a 100 μm, en el caso de utilizar una pistola de pulverización de tipo llama de un tamaño promedio de partículas, por ejemplo, 60 m/seg.

- 30 No obstante, en el caso de utilizar una pistola de pulverización Oxy-Fuel de alta velocidad con una velocidad de chorro de 600 m/s, el tamaño de las partículas R que posibilita la formación de las partículas de recubrimiento amorfa por pulverización se encontrará dentro del rango de 3,2 a 32 μm.

- 35 Preferentemente, se utiliza como llama, una llama reductora que contiene de 20 a 30% de volumen (o v/v) de CO, con un contenido de oxígeno menor de la cantidad teórica del oxígeno contenido en una llama normal. No obstante, esto no es aplicable al caso que se utiliza hidrógeno como gas combustible.

- 40 En el caso de observar las películas de recubrimiento amorfas formadas sobre el material de base, utilizando un microscopio, se descubrió en algunos casos que se distribuían óxidos de manera indeseable en muchos puntos de la película de recubrimiento, incluso en el caso en el que un máximo de halo y la cristalinidad se encontraban a igual nivel entre las películas de recubrimiento observadas. Tal como se aprecia por la explicación anterior, la aparición de los óxidos se puede impedir controlando el tamaño de las partículas de las partículas de material para que no sea excesivamente pequeño. No obstante, mediante los experimentos de los inventores, se demostró que dicha circunstancia de los óxidos se puede impedir también por la utilización apropiada de una llama reductora en el aparato de pulverización de tipo llama. En especial, la utilización de dicha llama reductora es efectiva, en el caso en el que el tamaño de partículas de las partículas de material es relativamente pequeño y/o en el caso en el que la distancia desde la abertura de pulverización para la llama y similares al material de base es relativamente larga.

- 50 Los resultados de los experimentos anteriores se muestran en la tabla 2 y en las figuras 10 y 11. Es decir, utilizando dicha llama reductora, se puede formar una película de recubrimiento amorfa de un modo deseado, conteniendo una cantidad significativamente menor de óxidos, con el máximo de halo y/o cristalinidad mantenidos a igual nivel.

- 55 Preferentemente, se utiliza un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno, argón o similar), como gas o gas mezclado con la niebla de líquido pulverizada hacia la llama.

- 60 Mediante los experimentos de los inventores, se observó que se puede formar también una excelente película de recubrimiento amorfa al proyectar dicho gas inerte como fluido de refrigeración hacia la llama, a efectos de suprimir la oxidación de las partículas de material. Los resultados de estos experimentos se muestran también en la tabla 2, figuras 10 y 11. Usualmente, la oxidación de las partículas de material es probable que progrese, en el caso en el que el tamaño de partículas de las partículas de material es relativamente pequeño y/o en el caso en el que la distancia desde la abertura de proyección de la llama, etc., al material de base es relativamente larga. Por lo tanto, la utilización del gas inerte que se ha descrito anteriormente es efectiva en especial para dichos casos.

Es comercialmente ventajoso que el material utilizado para objetivos industriales en general, y que contiene impurezas (por ejemplo, Mn, S o similares) dentro de un rango de 0,1% a 0,6% en peso (del peso total del material) se puede utilizar como partículas de material.

5 De acuerdo con el procedimiento de esta invención, la película de recubrimiento amorfa se puede formar sobre la superficie del material de base, sin utilizar partículas de material altamente purificadas como las que contienen impurezas en un grado menor de 0,1%. Es decir, con la presente invención, se puede formar la película de recubrimiento amorfa, incluso en el caso de utilizar el material utilizado para objetivos industriales en general y que contiene las impurezas dentro del rango aproximado de 0,1% a 0,6%. Esto es muy ventajoso desde el punto de vista  
10 de costes de producción.

De modo más preferente, la pistola de pulverización que incluye la tobera, se utiliza en el aire para pulverizar las partículas del material sobre la superficie del material de base, mientras que la cara posterior y el interior del material de base no se refrigeran.

15 De acuerdo con la presente invención, no hay necesidad de utilizar las partículas de material altamente purificado que contienen impurezas en un grado menor de 0,1%, no existiendo tampoco necesidad de utilizar la pistola de pulverización en un ambiente de vacío o bajo una atmósfera especial y/o refrigerando la cara posterior y el interior del material de base. Es decir, la presente invención posibilita la formación de la película de recubrimiento amorfa sobre la superficie del material de base, sin requerir condiciones especiales. Es decir, el procedimiento de formación de la película de recubrimiento amorfa, de acuerdo con la presente invención, que utiliza el material utilizado para objetivos industriales en general y que contiene las impurezas dentro de un rango aproximadamente de 0,1 a 0,6%, permite la utilización de la pistola de pulverización en el aire y no requiere medios de enfriamiento especiales para un material de base, por lo que se puede llevar a cabo con facilidad, en cualquier lugar de trabajo determinado, a  
20 costes bajos, para cualquier material de base adecuado. Ello puede proporcionar una variedad de aplicaciones al procedimiento de fabricación de la película de recubrimiento amorfa.

Se utiliza un material de tipo de impurezas de Fe(r1)-Cr(r2)-P(r3)-C(r4) como partículas de material para formar la película de recubrimiento amorfa de un tipo de aleación hierro-cromo,

30 en la que todos los ri desde r1 a r4 indican un porcentaje atómico (%), y satisfacen la siguiente expresión:

$$\Sigma r_i = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 \approx 100 (\%),$$

35 en la que

$$65 < r_1 < 75, 4 < r_2 < 15, 8 < r_3 < 17, 1 < r_4 < 8,$$

y

40 en la que el contenido de las impurezas se encuentra dentro del rango de 0,1 a 0,6% en peso.

Si bien la película de recubrimiento amorfa de dicho tipo de aleación de hierro-cromo es conocida por tener excelente resistencia a la corrosión, ha sido difícil fabricar dicha película de recubrimiento para usos industriales. No obstante, el procedimiento, de acuerdo con la presente invención posibilita la formación de dicha película de recubrimiento amorfa. Por lo cual, la resistencia a la corrosión del material base se puede aumentar notablemente mediante un trabajo de pulverización significativamente simplificado.

45 De manera más preferente, r1, r2, r3, r4 de la expresión anterior son respectivamente 70, 10, 13, 7.

50 De este modo, la película de recubrimiento amorfa de la aleación de tipo de hierro-cromo (Fe<sub>70</sub>Cr<sub>10</sub>P<sub>13</sub>C<sub>7</sub>), que es conocida por tener una excelente resistencia a la corrosión, puede ser formada sobre el material base por pulverización. De este modo, la resistencia a la corrosión del material base se puede aumentar ligeramente. En las pruebas de corrosión realizadas por los inventores por inmersión de la película de recubrimiento formada a partir de este material de aleación por el procedimiento antes mencionado, en agua regia, se confirmó una resistencia a la corrosión significativamente satisfactoria, tal como se muestra en la figura 12 (es decir, la proporción de avance de la corrosión fue de 1,2%/día).

55 Las partículas de material, en las que r1, r2, r3, r4 de la expresión anterior son 70, 10, 13, 7, respectivamente, tiene un tamaño de partículas dentro de un rango de 38 μm a 63 μm. Los experimentos de los inventores han demostrado que dicho rango de tamaño de partículas era adecuado para la formación de la película de recubrimiento amorfa.

Al sustituir cada uno de los valores de las propiedades físicas anteriores de las partículas de material en la expresión (1) que se ha descrito anteriormente, el valor de U se puede obtener del modo siguiente:

$$65 \quad 0,75/1000 \leq U \leq 1,23/1000$$

Se utiliza un material de tipo de impurezas de Fe(r1)-Cr(r2)-P(r3)-C(r4) como material de partículas para formar la película de recubrimiento amorfa en una aleación magnética,

5 en la que todos los ri desde r1 a r4 indican un porcentaje atómico (%), y satisface la siguiente expresión:

$$\Sigma r_i = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 \approx 100,$$

en la que

10

$$2 < r_1 < 85, 11 < r_2 < 16, 3 < r_3 < 12, 1 < r_4 < 72,$$

y

15 en la que el contenido de las impurezas es 0,6% en peso o inferior (con un límite inferior, por ejemplo, de 0,003% en peso).

Mediante la utilización de dichas partículas de material, se puede formar una aleación magnética para la película de recubrimiento amorfa de características altamente deseadas sobre la superficie de material de base, de manera que la película de recubrimiento resultante mostrará excelentes características magnéticas en cualquier dirección, con menos pérdida de hierro.

20

De manera más preferente, r1, r2, r3, r4 de la expresión anterior son 81, 13, 4, 2, respectivamente, en la que el contenido de las impurezas es 0,6% en peso o inferior (con un límite inferior, por ejemplo, de 0,003% en peso).

25

Al utilizar dichas partículas de material, la película de recubrimiento amorfa de la aleación magnética (Fe<sub>80</sub>Cr<sub>13</sub>P<sub>4</sub>C<sub>2</sub>), que puede mostrar excelentes características magnéticas en cualquier dirección, se puede formar sobre el material de base por pulverización. Los resultados de los experimentos de los inventores para este material de recubrimiento se muestran en la figura 14.

30

De acuerdo con el procedimiento y aparato de esta invención para la formación de una película de recubrimiento amorfa por pulverización, tanto las partículas de material pulverizado como la llama se pueden refrigerar de manera positiva y suficiente, de manera que las partículas de material pueden ser cambiadas satisfactoriamente en la película de recubrimiento amorfa formada sobre las superficies del material de base.

35

La refrigeración de las partículas de material y de la llama se puede conseguir por proyección de los gases, etc., hacia la llama. En este caso, se puede mejorar adicionalmente la proporción de cambio del material en estado amorfo y controlar la aparición de óxidos al determinar o seleccionar de manera apropiada el tipo de cada gas, manera de proyectar el gas, tamaño de partículas del material, componentes de la llama y otros. De modo adicional, en el procedimiento de la presente invención, las partículas de material, con una pureza relativamente baja, pueden ser utilizadas también como material de pulverización. Esto puede reducir significativamente los costes de producción, siendo comercialmente ventajoso.

40

En el caso de formación de la película de recubrimiento amorfa de la aleación de tipo hierro-cromo, especialmente en el caso de formar la película de recubrimiento de la aleación Fe<sub>70</sub>Cr<sub>10</sub>P<sub>13</sub>C<sub>7</sub>, sobre el material de base, la resistencia a la corrosión del material de base se puede aumentar notablemente simplificando significativamente el trabajo de pulverización. De modo alternativo, la película de recubrimiento amorfa, de aleación magnética puede ser formada también sobre el material de base.

45

## 50 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las figuras 1(a) y 1(b) muestran respectivamente un aparato 1 utilizado en una realización de la presente invención, mostrando la figura 1(a) la disposición general del aparato de pulverización 1, y la figura 1(b) un gráfico que muestra la distribución de la temperatura de la llama en una aparato de pulverización 1.

55

Las figuras 2(a) y 2(b) muestran, respectivamente, una estructura de una pistola de pulverización 2 del aparato de pulverización 1, en el que la figura 2(a) muestra una construcción general de la pistola de pulverización 2, y la figura 2(b) muestra detalles de una parte b (o extremos distal) de la pistola de pulverización 2.

60

Las figuras 3(a), 3(b) y 3(c) muestran, respectivamente, el estado de la llama durante un proceso de pulverización relacionado con el aparato de pulverización 1 de esta realización, en las que las figuras 3(a) y 3(b) son gráficos que muestran respectivamente el cambio de temperatura de la llama a lo largo de una línea central de la misma. De manera más específica, la figura 3(a) muestra una parte de temperatura más elevada, mientras que la figura 3(b) muestra una parte de temperatura más baja. La figura 3(c) muestra la distribución de temperatura de la llama obtenida por visión térmica.

65



La figura 4 muestra un resultado de una medición de temperatura para un material de base M, obtenido utilizando un termopar fijado a la superficie del material de base M.

5 La figura 5 muestra resultados de mediciones ((a) a (f)) para la distribución de temperatura de la llama, obtenidas utilizando visión térmica, en los que se ha cambiado la presión del aire (o gas externo) proyectado exteriormente hacia la llama.

10 Las figura 6(a) a 6(f) muestran resultados de mediciones de difracción de rayos X para las películas de recubrimiento, formada cada una de ellas sobre el material de base en los casos mostrados, respectivamente, en las figuras 5(a) a 5(f).

La figura 7 muestra el resultado de medición de la velocidad de la llama en cada parte de la misma, de manera que se cambia la presión del aire utilizada como gas externo.

15 La figura 8 es un gráfico que muestra el cambio de temperatura de las partículas de metal en la llama.

La figura 9(a) es una fotografía de una sección, para mostrar un aspecto de la captación de partículas de metal en la llama en una prueba, y la figura 9(b) es una fotografía SEM de las partículas captadas.

20 Las figuras 10(a) a 10(e) son microfotografías (izquierda: x400, derecha: x1000), mostrando cada una de ellas una sección de una película de recubrimiento pulverizada, de manera que el diámetro de cada partícula de metal y el tipo de cada gas externo se cambian, respectivamente.

25 Las figuras 11(a) a 11(e) muestran los resultados de mediciones de difracción de rayos X para las películas de recubrimiento, formadas por pulverización, utilizadas en los casos mostrados, respectivamente, en las figuras 10(a) a 10(e).

30 La figura 12 muestra el resultado de una prueba de resistencia a la corrosión utilizando agua regia, para la película de recubrimiento pulverizada de aleación de  $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$  formada por el procedimiento de esta realización, así como el resultado de la misma prueba para acero inoxidable (SUS316L).

La figura 13 muestra el resultado de una prueba de resistencia al calor sobre una película de recubrimiento pulverizada formada por el procedimiento de esta realización.

35 La figura 14 muestra el resultado de las mediciones de la difracción de rayos X para la película de recubrimiento pulverizada de aleación de  $Fe_{81}Cr_{13}P_4C_2$  formada por el procedimiento de la presente realización.

40 La figura 15 es una sección que muestra un ejemplo de un procedimiento de pulverización convencional descrito en el Documento de Patente 1 (JP55-88843A).

La figura 16 es una sección que muestra otro ejemplo de un procedimiento de pulverización convencional descrito en el Documento de Patente 2 (JP55-88927A).

#### 45 MEJOR FORMA DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

A continuación se describirá una realización de la presente invención, con referencia a las figuras 1 a 14.

Haciendo referencia en primer lugar a las figuras 1 y 2, se describirá la construcción del aparato de pulverización 1. El aparato de pulverización 1 se basa en una pistola de pulverización disponible comercialmente 2, y está configurado para suministrar combustible (acetileno y oxígeno) desde un conducto de alimentación de gas 3, así como para suministrar polvo metálico y gas portador desde un conducto de material en polvo 4, a la pistola de pulverización 2. De este modo, el aparato de pulverización 1 puede proyectar una llama F que contiene un material de pulverización (formado por el metal en polvo suministrado y fundido) en dirección hacia la derecha en los dibujos, desde una tobera principal (o quemador) 5 de la pistola de pulverización 2. En la tobera principal 5, el material de pulverización es pulverizado desde una abertura de proyección 5a situada en una parte central, tal como se ha mostrado en la figura 2(b), mientras que la llama F, formada a partir de una mezcla de gas quemado de acetileno y oxígeno (o aire), es proyectada desde una serie de aberturas de proyección 5b situadas alrededor de la abertura de proyección 5a.

60 El aparato de pulverización 1 utilizado en esta realización incluye modificaciones (a) a (c), tal como se describirán a continuación, añadidas respectivamente a la pistola de pulverización disponible comercialmente 2.

65 (a) Un armazón de soporte 7 queda dispuesto alrededor del aparte distal extrema de la pistola de pulverización 2, y una serie de toberas de proyección de gas externas (toberas de proyección de fluido de refrigeración) 10 (11, 12, 13, 14) están fijadas al armazón de soporte 7, tal como se muestra en la figura 1(a). Cada una de las toberas 10 está formada mediante un tubo metálico que tiene un diámetro interno aproximadamente de 5 a 10 mm, y que se

extiende hacia fuera de la tobera principal 5 de de la pistola de pulverización 2, de manera sustancialmente paralela a la dirección de proyección de la llama F, desde una parte de base de la tobera 10 fijada al armazón de soporte 7. Tal como se ha mostrado el dibujo, un extremo distal de cada tobera 10 está inclinado hacia una línea central de la llama F. Las toberas 10 comprenden toberas primarias 11, toberas secundarias 12, toberas terciarias 13 y toberas cuaternarias 14, que tienen respectivamente extremos distales inclinados a diferentes ángulos. De manera específica, el extremo distal (o abertura de proyección distal) de cada tobera primaria 11 está dispuesto en una posición aproximadamente a 60 mm más abajo con respecto a la tobera principal 5, y está inclinado hacia el centro de la llama F en otros 20 a 30 mm más abajo de la posición en la que está dispuesto el extremo distal de la tobera primaria 11. Cada una de las otras toberas de proyección de gas 12, 13 y 14 tiene un extremo distal inclinado hacia otro centro de más debajo de la llama F, en este orden. Con esta configuración, un fluido de refrigeración (o gas) de refrigeración H (es decir, el gas externo, es decir, aire, nitrógeno y/o niebla de agua), se puede enviar exteriormente hacia una zona de más abajo (o región de aproximadamente la última mitad de la distancia desde la tobera principal 5 al material de base M) de la llama F. Preferentemente, las toberas primaria a cuaternaria 11 a 14 de las toberas 10, están respectivamente desplazadas en dirección longitudinal de la llama F. Preferentemente, estas toberas 11 a 14 están dispuestas respectivamente, en número múltiple, a lo largo y alrededor de la llama F, con un intervalo de 45° a 72°. La parte de la base de cada tobera 10 fijada al armazón de soporte 7, se encuentra en comunicación con una unión 16a dispuesta en un lado posterior (lado opuesto a la dirección de proyección de la llama F) del armazón de soporte 7 y está fijada a una conducción flexible 16 con intermedio de la unión 16a. Se observará que el armazón de soporte 7 está dispuesto temporalmente para un experimento, y que cada tobera 10 puede ser utilizada sin dicho armazón de soporte 7. Se observará también que la longitud de cada tobera 10 (11, 12, 13, 14), posición y ángulo de su extremo distal, presión de proyección y cantidad de cada gas, y otros factores se pueden cambiar de manera apropiada, de forma correspondiente en las condiciones de enfriamiento u otras.

(b) Un generador de niebla 15 está conectado con un extremo de la parte de arriba de cada tobera de proyección de gas externa 10 (11 a 14) con intermedio de la conducción flexible 16. Como generador de niebla 15, se puede mencionar un generador de niebla de aceite (o lubricador) utilizado de modo general para suministrar aceite lubricante. Al suministrar agua en lugar de aceite lubricante en una parte de alimentación de líquido, el agua puede ser facilitada a cada una de las toberas 10, en situación atomizada o de niebla de agua, junto con el aire. De esta manera, el aparato de pulverización 1 puede pulverizar el agua en forma de niebla hacia la llama F desde el extremo distal de cada tobera 10. Si no se suministra líquido al generador de niebla 15, solamente se puede pulverizar desde cada tobera 10 aire (o cualquier otro gas adecuado, tal como nitrógeno o similar) que no contenga niebla alguna. Se debe apreciar que un medio para pulverizar la niebla de agua no está limitado al que se ha descrito anteriormente.

(c) Como pistola de pulverización 2 se puede utilizar un tipo tal como se ha mostrado en las figuras 2(a) y 2(b). Específicamente, la pistola 2 de este tipo tiene un cilindro de proyección de gas (caperuza de aire) 6, que está dispuesto alrededor de la tobera principal 5 para proyectar la llama F hacia un objeto. Con esta configuración, un gas de refrigeración (por ejemplo, aire G de temperatura normal) se puede proyectar para el objetivo de enfriar el cuerpo principal de la pistola de pulverización 2 controlando la temperatura de la llama F, etc. En este aparato de pulverización 1, una abertura de proyección 6a del cilindro de proyección 6 está modificada para tener un ángulo específico para una dirección de proyección del gas, mientras que el calibre de la abertura de proyección 5a para el material de pulverización en la tobera principal 5 se ajusta a un valor mayor que el disponible comercialmente. El ángulo de proyección del gas de refrigeración debe ser determinado según un ángulo de 9 a 12° con respecto al eje central de la llama F, tal como se ha mostrado en el dibujo, de manera que el gas de refrigeración proyectado pueda ajustarse gradualmente al eje central de la llama F desde el exterior. Simultáneamente, el calibre (o diámetro) de la abertura de proyección 5a de la tobera principal 5 se dispone con un valor de 5,0 mm (o de 4 a 6 mm), que es mayor, aproximadamente en 60%, que el disponible comercialmente (que tiene un calibre de 3,0 mm). Este agrandamiento del calibre de la abertura de proyección 5a está destinado a la pulverización del material a pulverizar en una cantidad más elevada y con una temperatura más alta. El ajuste del ángulo de proyección del gas de refrigeración, por ejemplo, en 10° con respecto al eje central de la llama F, está destinado a refrigerar la llama F, utilizando el aire G proyectado desde el cilindro de proyección 6, en una parte relativamente de más arriba de la llama F (o en una posición próxima a la tobera principal 5), y está destinada también a estrechar y acortar la zona ocupada por la llama F. A efectos de diferenciación, el enfriamiento de la llama F utilizando cada una de las toberas de proyección de gas externas 10 se referirá como "enfriamiento externo", mientras que el enfriamiento debido al gas (o aire G) proyectado desde el cilindro de proyección de gas 6 se referirá como "enfriamiento interno".

Con este aparato 1 de pulverización modificado, tal como se ha mostrado en las figuras 1 y 2, la temperatura de la llama F (que contiene el material de pulverización), proyectada desde la tobera principal 5 se cambia, sobre una distancia de pulverización, por ejemplo, tal como se ha mostrado en la figura 1 (b). Es decir, dado que el calibre de la abertura de proyección 5a se determina en un valor más grande que lo usual, la temperatura de la llama F es relativamente alta (aproximadamente 2500°C) inmediatamente después de que la llama F sea proyectada desde la tobera principal 5. No obstante, la temperatura se rebaja aproximadamente a 1400° en aproximadamente la primera mitad de la distancia de pulverización total. Simultáneamente, la velocidad de proyección o de desplazamiento del polvo metálico a aproximadamente 3/1000 segundos después de su proyección de la tobera principal 5 es aproximadamente de 30 m/segundos (ver figura 7) y el polvo metálico es completamente fundido durante este periodo. En la última mitad de la distancia de pulverización total, la refrigeración externa debida a las toberas de proyección de gas externas 10 se inicia, por lo que el polvo metálico en estado fundido es acelerado hasta

aproximadamente 100 m/segundo por el gas (o el gas que contiene la niebla) proyección de las toberas (ver figura 7). La refrigeración durante el desplazamiento en la última mitad de la distancia, es llevado a cabo a una velocidad de  $10^4$  a  $10^6$  K/segundo, y el polvo metálico que se ha encontrado hasta el momento en estado fundido es adherido sobre una superficie del material de base M mientras se enfría rápidamente. De esta manera, el polvo metálico cambia a un recubrimiento amorfo. Durante esta formación de la película de recubrimiento, la temperatura del material de base M se mantiene alrededor de unos 300°C (dentro del rango de 50°C a 350°C), tal como se muestra en la figura 4.

En una prueba utilizando el aparato de pulverización 1, que tiene las propiedades que se han descrito anteriormente, la película de recubrimiento amorfa (o película de recubrimiento principalmente amorfa) ha sido preparada pulverizando cada uno de los materiales seleccionados sobre una superficie de una placa de hierro. En esta prueba, tal como se ha mostrado en la figura 1(a), el material de base M formado por una placa de hierro, ha sido colocado a una distancia aproximada de 150 a 200 mm con respecto a la abertura distal de la tobera principal 5, y se llevó a cabo un proceso de pulverización suministrándose cada tipo de metal en polvo como material de pulverización. Posteriormente, cada una de las pruebas y resultados de las mismas conseguidos por los inventores, serán objeto de explicación.

Por ejemplo, la distribución de temperatura de la llama F en cada una de las pruebas fue medida tal como se ha mostrado en la figuras 3(a) a 3(c). Las figuras 3(a) y 3(b) son gráficos que muestran respectivamente un cambio de la temperatura de la llama F a lo largo de su eje central, mientras que cada uno de los ejes verticales indica un índice de la temperatura, mientras que cada uno de los ejes horizontales indica una posición relativa desde la tobera principal 5 situada de forma imaginaria en el lado izquierdo de los dibujos. De manera más específica, la figura 3(a) muestra los resultados de medición en un rango de temperatura más elevado, mientras que la figura 3(b) muestra los resultados de medición en un rango de temperatura más bajo. Se observará que se denotan algunos errores, debido al rango medible y a la capacidad de visualización de medidor, etc., a un rango de temperatura relativamente baja (es decir, partes más bajas de 200°C) de la figura 3(a). Tal como se observa de los dibujos, la temperatura de la llama F baja rápidamente desde el rango de temperatura inicial más alto (2500 a 1500°C) a una temperatura de 200°C o inferior, en la última mitad de la distancia total de pulverización, es decir, en la proximidad del material de base M. Si bien la temperatura alrededor de 200°C es mucho más baja que el punto de fusión de la aleación utilizada como material de pulverización, el material de pulverización se fijará a la superficie del material de base M a efectos de su solidificación.

La figura 3(c) muestra una imagen del cuerpo completo de la llama F tomada por visión térmica, en la que la tobera principal 5 está situada en el lado izquierdo de dibujo, mientras que el material de base M está situado en el lado derecho. En esta imagen, si bien está tapado parcialmente por las toberas de proyección de gas externas 10, que se extienden lateralmente, se puede apreciar que el rango de temperatura más elevada de la llama F se ha estrechado y acortado considerablemente.

Tal como se utiliza en esta descripción, el término "visión térmica" se refiere a una cámara de infrarrojos (producida por NIPPON AVIONICS Co., Ltd., marca comercial: "COMPACT THERMO" (a la que se hará referencia también como "THERMO")). Todas las mediciones por visión térmica fueron llevadas a cabo a un valor de E (emisibilidad) de 0,10.

En la prueba anterior, se fijó un termopar a la superficie de cada una de las placas de hierro utilizadas como material de base M (de manera que el termopar fue insertado a través de un orificio de material de base desde la parte posterior y fijado en posición en las proximidades de su superficie). Entonces, se midió el cambio de temperatura del material de base M durante el proceso de pulverización, fijando la pistola de pulverización y el material de base en posición, respectivamente. La figura 4 muestra el resultado de la medición, mostrando que la temperatura del material de base M no sube por encima de 350°C. Esta supresión del aumento de temperatura del material de base M se puede atribuir al hecho de que la llama F es enfriada suficientemente por el gas externo H (es decir, la niebla de agua en el ejemplo mostrado en la figura 4).

La figura 5 muestra de forma conjunta los resultados de mediciones, obtenidos por visión térmica para la distribución de temperaturas de la llama cambiadas con la presión del aire (y con su caudal cambiado con la presión), en el caso en el que se proyecta aire (o aire externo), como gas externo, hacia la llama. En el dibujo, se ha mostrado cada historial de temperatura, desde una posición situada a 100 mm de pulverización hasta una posición en la que la llama alcanza el material de base M. De manera específica, en el caso (a) en el que se ha proyectado aire, la temperatura de la llama F no disminuyó sino que más bien se elevó incluso en la última mitad de la distancia de pulverización, por la razón de que la llama F volvió parcialmente después de chocar con el material de base M, u otro. No obstante, en los casos (b) a (f), en los que la presión del aire se ajustó respectivamente a 0,1 a 0,5 MPa, tal como se ha mostrado en el dibujo, la temperatura de la llama F disminuyó antes de alcanzar el material de base M.

Las figuras 6(a) a 6(f) muestran resultados de las mediciones de la difracción de rayos X para las películas de recubrimiento formadas sobre el material de base en los casos mostrados en las figuras 5(a) a 5(f), respectivamente. En los dibujos, el eje horizontal muestra el ángulo de difracción  $2\theta$ , mientras que el eje vertical designa la intensidad. En cada uno de los casos (b) a (f) excepto el caso (a) en el que no se proyectó aire, se podría apreciar

un máximo de halo, demostrando que la película de recubrimiento era principalmente amorfa. La cristalinidad de la película de recubrimiento en cada uno de los casos (a) a (f), era de 75,8%, 18,8%, 16,2%, 16,5%, 16,3%, y 16,4%, respectivamente. De manera general, cada uno de los valores de cristalinidad incluye una cierta desviación, dependiendo de las condiciones de medición (incluyendo un medidor, procedimiento de medición y similares). Por lo tanto, no es adecuado considerar este valor como criterio absoluto para evaluar el grado de cambio a un estado amorfo. No obstante, en relación con cada uno de los valores conseguidos en las condiciones de medición de esta prueba (utilizando equipos y software de análisis producidos por RIGAKU Co., Ltd., tal como se describirá más adelante), no se pudieron encontrar cristales, incluso en el caso de utilizar un microscopio óptico; si la cristalinidad medida era inferior a 20%. Por lo tanto, esta película de recubrimiento se puede considerar que cambia a estado amorfo. De manera adicional, con respecto a las propiedades, el estado amorfo medido en cada uno de los casos fue demostrado como resultado de una prueba de inmersión utilizando agua regia (ver figura 12).

Las condiciones de medición y el medidor en el análisis de difracción de rayos X (o procedimiento XRD) utilizados para la prueba mostrada de las figuras 5 y 6, fueron los siguientes:

Analizador: RINT2000 (producido por RIGAKU Co., Ltd.)

Condiciones de análisis

Tubo: Cu

Voltaje: 40kV

Corriente eléctrica: 200 mA

Rango de medición (2θ): 5 a 120°

Velocidad de escaneo: 4°/min

Las condiciones para el proceso de pulverización y similares (es decir, tipo, cantidad suministrada y presión de cada uno de los gases combustibles suministrados), comunes para cada uno de los casos (a) a (f), fueron los siguientes:

Oxígeno: 2,1 m<sup>3</sup>/h, 0,20 MPa

Acetileno: 1,8 m<sup>3</sup>/h, 0,10 a 0,12 MPa

Después de ajustar una llama reductora, la cantidad de suministro de oxígeno fue controlada, de manera que la concentración de Co en la llama pudiera ser superior a 20% (volumen/volumen) cuando se mide por el procedimiento Orsat.

Un tipo de suministro y cantidad suministrada de cada material en polvo suministrado fueron los siguientes.

Material en polvo de Fe<sub>70</sub>Cr<sub>10</sub>P<sub>13</sub>C<sub>7</sub> (conteniendo 0,1 a 0,6% en peso) de impurezas distintas de Fe, Cr, P, C)

El tamaño de partículas utilizado: 38~63 μm (unos 50 g/min), 63 a 88 μm (unos 160 g/min)

Velocidad de proyección de la llama F: 30 a 140 m/seg

Temperatura más elevada de la llama F: 1300°C (medida por el THERMO).

La presión del aire externo, la velocidad de la llama y la velocidad de enfriamiento promedio de la llama, para cada uno de los casos (a) a (f) mostrado en las figuras 5 y 6, son los indicados en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

Caso	Presión del aire externo	Velocidad de la llama	Velocidad de enfriamiento promedio
(a)	Sin aire	30 m/seg	-
(b)	0,1 MPa	60 m/seg	200.000 K/seg
(c)	0,2 MPa	80 m/seg	850.000 K/seg
(d)	0,3 MPa	100 m/seg	2.200.000 K/seg
(e)	0,4 MPa	120 m/seg	3.000.000 K/seg
(f)	0,5 MPa	120 m/seg	3.200.000 K/seg

La figura 7 muestra el resultado de una medición de la velocidad de la llama, cambiando en cada caso la presión del gas externo, de la misma manera que en los casos mostrados en las figuras 5 y 6. La velocidad fue medida por un medidor automático de corriente de tipo AV-80 (producido por OKANO SEISAKUSHO Co., Ltd.) utilizando un tubo Pitot como detector.

La figura 8 es un gráfico que muestra el cambio de temperatura de las partículas de metal (cada una de las cuales tenía un tamaño de 38 μm o 63 μm) en la llama, en el caso en el que la presión del aire externo se ajusta a 0,30 MPa. Este cambio de temperatura se obtuvo por cálculo de acuerdo con la ley de enfriamiento de Newton, basándose en la temperatura de la llama mostrada en la figura 5, así como la velocidad de la llama mostrada en la figura 7. Como resultado, se observó que se podría obtener una velocidad de enfriamiento suficiente, para cambiar la aleación de Fe<sub>70</sub>-Cr<sub>10</sub>-P<sub>13</sub>-C<sub>7</sub> (cada valor numérico indica un porcentaje atómico (%), y esta aleación contiene impurezas hasta 0,6% en peso) en estado amorfo. De manera específica, la velocidad de enfriamiento fue de 2.720.000 K/seg en el caso del tamaño de partículas de 38 μm de las partículas de metal, siendo de 2.330.000 K/seg en el caso del tamaño de las partículas de 63 μm de partículas de metal. El hecho de que el tamaño de las partículas de las partículas metálicas en la llama era sustancialmente igual al tamaño de partículas del material en polvo utilizado o materia prima para el proceso de pulverización fue confirmado por la prueba ilustrativa en la figura 9. En

esta prueba, las partículas de metal fueron pulverizadas hacia agar, situado en una posición a 200 mm de distancia de la abertura de proyección y retenido en la misma.

5 Las figuras 10(a) a 10(e) muestran microfotografías (izquierda: x400, derecha: x1000) y resultados de las mediciones de difracción de rayos X para secciones de la película de recubrimiento pulverizadas respectivamente. Estas fotografías y resultados fueron obtenidas en los respectivos casos de cambio de componentes de la llama, gases internos de enfriamiento y externos de enfriamiento y diámetro del material en polvo (o tamaño de las partículas de metal), tal como se muestra en la tabla 2.

10 En la figura 10, si bien se pueden apreciar huecos característicos específicamente al caso de pulverización, se puede observar que se ha formado la película de recubrimiento amorfa que no contiene cristales. Si bien el tipo, cantidad y presión de cada uno de los gases combustibles suministrados, tipo de polvo metálico, velocidad de proyección y temperatura más elevada de la llama F y cantidad de proyección del aire G (o gas interno) fueron sustancialmente iguales a los mostrados en las figuras 5 y 6, las condiciones mostradas en la tabla 2 cambiaron, respectivamente.

Tabla 2

Caso	Llama de combustión	Gas de refrigeración interno	Gas de refrigeración externo	Presión del gas de refrigeración externo	Diámetro de las partículas metálicas
(a)	Llama normal	Aire	Aire	0,3 MPa	38 a 63 $\mu\text{m}$
(b)	Llama reductora	Aire	Aire	0,3 MPa	38 a
(c)	Llama reductora	Nitrógeno	Nitrógeno	0,15 MPa	63 $\mu\text{m}$
(d)	Llama reductora	Nitrógeno	Nitrógeno	0,15 MPa	38 a 63 $\mu\text{m}$
(e)	Llama reductora	Nitrógeno	Nitrógeno	0,15 MPa	Menos de 38 $\mu\text{m}$ 63 a 88 $\mu\text{m}$

20 Haciendo referencia a la figura 10, se observaron muchas bandas debidas a óxidos en el caso (a), en las que el proceso de pulverización fue llevado a cabo utilizando la llama normal (conteniendo una cantidad teórica de oxígeno) y utilizando también aire tanto del gas de refrigeración interno como el gas de refrigeración externo. No obstante, en los casos (b) a (e), en los que fue llevado a cabo el proceso de pulverización, utilizando la llama reductora (conteniendo 20 a 30% (v/v) de CO) y también utilizando nitrógeno tanto como gas de refrigeración interno como gas de refrigeración externo, se redujeron notablemente las bandas. Especialmente, en los casos (c) y (e), dichos óxidos se redujeron significativamente.

30 Las figuras 11(a) a 11(e) respectivamente muestran resultados de las mediciones de la difracción de rayos X para las películas de recubrimiento formadas respectivamente sobre el material de base en los casos mostrados 10(a) a 10(e). En estos dibujos, el eje horizontal indica el ángulo de difracción  $2\theta$ , y el eje vertical indica la intensidad. En esta prueba, las condiciones de medidor y de medición fueron respectivamente las mismas que las utilizadas en la prueba mostrada en la figura 6. En cualquiera de los casos mostrados en las figuras 11(a) a 11(e), se observaron un tipo de halo distintivo y cristalinidad relativamente baja. A saber, se observó que la materia prima cambió principalmente a estado amorfo.

35 La figura 12 muestra el resultado de la prueba de resistencia a la corrosión para películas de recubrimiento aplicadas por pulverización (películas de recubrimiento amorfo), formada respectivamente sobre el material de base en el caso (c) mostrado en las figuras 10 y 11. En esta prueba, las películas de recubrimiento aplicadas con/sin agente sellador, y acero inoxidable SUS316L (material en bruto que es sometido a proceso de granallado) se utilizaron como muestras y se sumergieron de manera continuada a agua regia (mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico), respectivamente. Como resultado, el acero inoxidable SUS316L se disolvió por completo dentro de aproximadamente 6 horas, mientras que la velocidad de corrosión en la película de recubrimiento fue extremadamente reducida, resultando solamente en 1,2% de avance por día.

45 La figura 13 muestra el resultado de la prueba de resistencia al calor en dos tipos de películas de recubrimiento (películas de recubrimiento amorfas pulverizadas A y B), obtenidas respectivamente de la misma manera que se ha descrito anteriormente. En esta prueba, se midió la cristalinidad de cada película de recubrimiento después de que la película de recubrimiento fue mantenida en el aire a cada una de las temperaturas. Tal como se aprecia en el dibujo, la película de recubrimiento formada por el procedimiento de pulverización de esta realización se utiliza preferentemente por debajo de 300°C, a efectos de mantener un estado amorfo estable de la película de recubrimiento.

55 Si bien se ha explicado anteriormente el proceso de pulverización para la aleación de  $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$  (conteniendo impurezas hasta 0,6% en peso) con un punto de fusión relativamente alto (1500°C o superior), el aparato de pulverización 1 puede ser aplicado también en caso de formar un metal amorfo sobre el material de base, con otra aleación de tipo hierro-cromo o cualquier otra aleación adecuada distinta a la aleación  $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ .

5 Por ejemplo, el aparato de pulverización 1 puede ser aplicado también para la formación de otra película de recubrimiento amorfa sobre el material de base, utilizando la aleación de  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ , que es conocida en general por tener excelentes propiedades magnéticas y/o una aleación de tipo  $Fe(r1)-B(r2)-Si(r3)-C(r4)$ , que contenía componentes químicos similares a la aleación  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ . En esta aleación  $Fe(r1)-B(r2)-Si(r3)-C(r4)$ , cada  $r_i$  de  $r_1$  a  $r_4$  designa un porcentaje atómico (%) y satisface la relación  $2 < r_1 < 85$ ,  $11 < r_2 < 16$ ,  $3 < r_3 < 12$ ,  $1 < r_4 < 72$ . Nuevamente, la aleación de este tipo puede ser aplicada a la formación de la película de recubrimiento amorfa sobre la superficie del material de base, aunque la aleación contiene 0,6% en peso o menos de impurezas. La figura 14 muestra el resultado de las mediciones de difracción de rayos X para la película de recubrimiento de la aleación  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$  formada realmente por el experimento, y datos relacionados con la formación de la película de recubrimiento se muestran en la siguiente tabla 3.

Tabla 3

Material en polvo utilizado	Material en polvo de $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ (porcentaje atómico (%)) Este material en polvo contiene impurezas tales como Mn, P y similares, distintas a Fe, B, Si, C, dentro de 0,6% en peso.
Tamaño de partículas o factor similar de material en polvo	Tamaño de partículas: 38 a 63 $\mu m$ Cantidad del material en polvo utilizado: unos 50 g/min
Gas de refrigeración externo	Nitrógeno 0,15 MPa

15 Las condiciones del medidor y de medición utilizadas para el análisis de difracción de rayos X (o procedimiento XRD) fueron las siguientes:  
Analizador: tipo RU-200B (producido por RIGAKU Co., Ltd.)

Condiciones de análisis  
20 Tubo: Cu  
Voltaje: 40kV  
Corriente eléctrica: 200 mA  
Rango de medición ( $2\theta$ ): 20 a 80°  
Velocidad de escaneado: 4°/min

25 Se observará que el medio para la formación de la película de recubrimiento amorfa no está limitado al aparato de pulverización 1 utilizado en los ejemplos anteriores. Por ejemplo, con respecto a las toberas de proyección 10 (ver figura 1) utilizadas para la refrigeración externa, la posición y/o orientación para cada tobera se puede ajustar de diferente modo que el mostrado en los dibujos. De forma adicional, las toberas de proyección 10 pueden ser dispuestas para conectar la niebla de agua o similar, radialmente, con un cierto ángulo de apertura, desde puntos a lo largo de un círculo específico que rodea la tobera principal 5. Como combustible distinto del acetileno, se puede utilizar propano y/o monóxido de carbono (CO), hidrógeno ( $H_2$ ) o similares. Si bien el aparato de pulverización 1 se ha explicado anteriormente como un aparato del tipo llamado de llama, este aparato de pulverización 1 puede ser configurado también como un aparato de tipo Oxy-Fuel de Alta Velocidad, de tipo arco, o aparato de pulverización de tipo plasma. En el caso de los aparatos de pulverización de tipo arco, es preferible que una parte del arco se pueda enfriar. De manera similar, en el caso del aparato de pulverización de tipo plasma, es preferible que una parte del chorro de plasma pueda ser enfriada. Además, se puede utilizar un material lineal en lugar del material en polvo. En este caso, el material lineal es preferentemente seleccionado, de manera que el tamaño de partículas de las partículas de metal fundido en la llama se encuentren dentro de un rango apropiado, tal como se ha descrito anteriormente.

40 Si bien se han explicado varios ejemplos preferentes, en particular hasta cierto punto, será evidente para los técnicos en la materia que se pueden llevar a cabo en los mismos, diferentes modificaciones y alteraciones. De acuerdo con ello, se debe considerar que la presente invención puede ser realizada en aspectos distintos a los particularmente descritos y mostrados en esta descripción, sin salir del alcance y espíritu de las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, el procedimiento comprende las siguientes etapas:

5 proyectar una llama que contiene partículas de materiales hacia un material de base desde una tobera, de manera que las partículas de material son fundidas con la llama; y refrigerar las partículas de material y la llama antes de que alcancen el material de base, la etapa de refrigerar las partículas de material y la llama es llevada a cabo al proyectar un fluido de refrigeración hacia la llama, siendo proyectado el fluido de refrigeración exteriormente hacia la llama en la etapa de refrigeración de las partículas de material y la llama, en el que el fluido de refrigeración es proyectado oblicuamente desde la tobera hacia el eje central de la llama, de manera que el fluido de refrigeración se acerca gradualmente al eje central de la llama al desplazarse el fluido de refrigeración desde el lado superior al lado inferior a lo largo de la dirección de proyección de la llama, la tobera es una tobera de una pistola de pulverización, incluyendo la pistola de pulverización un cilindro de proyección de gas situado en el exterior del cuerpo principal de la pistola y dispuesto alrededor de la tobera, estando configurado el cilindro de proyección de gas para proyectar un gas de refrigeración para la refrigeración del cuerpo principal de la pistola, y el gas de refrigeración es proyectado desde el cilindro de proyección de gas hacia la llama, a efectos de refrigerar la llama, además del fluido de refrigeración proyectado exteriormente hacia la llama, en la etapa de refrigeración de las partículas de material y la llama, caracterizado porque una abertura de proyección del cilindro de proyección de gas tiene un ángulo específico de 9° a 12° para la dirección de proyección del gas de refrigeración, de manera que el ángulo específico se ajusta de manera tal que el ángulo de proyección del gas de refrigeración se ajusta con respecto al eje central de la llama, de manera que el gas de refrigeración proyectado se puede acercar gradualmente al eje central de la llama desde el exterior.

2. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según la reivindicación 1, en el que el fluido de refrigeración es un gas o un gas mezclado con una niebla de líquido.

3. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según la reivindicación 2, en el que el fluido de refrigeración contiene un gas inerte.

4. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según la reivindicación 1, en el que el gas de refrigeración es un gas inerte.

5. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material de base es también refrigerado, junto con las partículas de material y la llama, por el fluido de refrigeración proyectado hacia la llama, en la etapa de refrigeración de las partículas de material y llama, de manera que la temperatura del material de base puede ser controlada dentro de un rango de 50°C a 350°C, mientras que el material de base no es refrigerado por ningún otro medio de refrigeración que el fluido de refrigeración.

6. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el fluido de refrigeración es proyectado hacia la llama desde una serie de puntos dispuestos alrededor de la llama.

7. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la velocidad de las partículas de material en la llama es acelerada al proyectar fluido de refrigeración hacia la llama.

8. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las partículas de material son fundidas dentro de un tiempo de 5/1000 segundos después de su proyección desde la tobera, siendo enfriados a continuación dentro de 2/1000 segundos a una velocidad de refrigeración dentro de un rango de 10.000 K/seg a 1.000.000 K/seg.

9. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el tamaño de la partícula (R) de las partículas de material se expresa por la siguiente expresión:

en la que U indica una cantidad de calor por unidad de superficie y es expresada del modo siguiente:

$$R = (6U) / \{p \cdot C \cdot (v/v_0)^{1/2}\} \text{ (cm)}$$

en la que U indica una cantidad de calor por unidad de superficie y es expresada del modo siguiente:

$$U = (\text{la cantidad de calor (cal/°C) de la partícula de}$$

$$\text{material})/(\text{área superficial de las partícula de material (cm}^2)) \\ = C \cdot p \cdot V/A \text{ (cal/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C)}$$

$$0,196/1000 \leq U \leq 1,96/1000,$$

5

y

10 en la que V es un volumen (cm<sup>3</sup>) de la partícula de material, A es el área superficial (cm<sup>2</sup>) de la partícula de material, p es peso específico (g/cm<sup>3</sup>) del material, C es calor específico (cal/g °C) de material, v es la velocidad (cm/seg) de las partículas de material cuando es proyectada y v<sub>0</sub> es la velocidad de la partícula de material estándar (6000 cm/seg).

15 10. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según la reivindicación 9, en el que el tamaño de la partícula de las partículas del material se encuentra dentro de un rango de 10 μm a 100 μm, en el caso en que la velocidad estándar del material en partículas es aproximadamente de 6000 cm/seg.

20 11. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que se utiliza como llama una llama reductora que contiene de 20 a 30% de volumen de CO, con un contenido de oxígeno menor de la cantidad teórica del oxígeno contenido en una llama normal.

12. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que un material utilizado para usos industriales en general y que contiene impurezas dentro del rango de 0,1% a 0,6% es utilizado como partículas de material.

25 13. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según la reivindicación 12, en la pistola de pulverización que incluye la tobera se utiliza en el aire para pulverizar partículas de material, sobre una superficie del material de base, mientras que la cara posterior y la interior del material de base no son refrigeradas.

30 14. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que un material de tipo de impurezas de Fe(r1)-Cr(r2)-P(r3)-C(r4) como partículas de material para formar la película de recubrimiento amorfa de un tipo de aleación hierro-cromo, en la que todos los r<sub>i</sub> desde r<sub>1</sub> a r<sub>4</sub> indican un porcentaje atómico (%) y satisfacen la siguiente expresión:

$$\Sigma r_i = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 \approx 100,$$

35 en la que

$$65 < r_1 < 75, 4 < r_2 < 15, 8 < r_3 < 17, 1 < r_4 < 8,$$

y

en la que el contenido de las impurezas se encuentra dentro del rango de 0,1 a 0,6% en peso.

40 15. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según la reivindicación 14, en el que r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, r<sub>3</sub>, r<sub>4</sub> son 70, 10, 13, 7, respectivamente.

16. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según la reivindicación 15, en el que el tamaño en partículas de las partículas de material se encuentra dentro de un rango de 38 μm a 63 μm.

45 17. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que un material de tipo de impurezas de Fe(r1)-Cr(r2)-P(r3)-C(r4) como partículas de material, para formar la película de recubrimiento amorfa de una aleación magnética, en la que todos los r<sub>i</sub> desde r<sub>1</sub> a r<sub>4</sub> indican un porcentaje atómico (%) y satisface la siguiente expresión:

$$\Sigma r_i = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 \approx 100,$$

50 en la que

$$2 < r_1 < 85, 11 < r_2 < 16, 3 < r_3 < 12, 1 < r_4 < 72,$$

y

en la que el contenido de las impurezas es de 0,6% en peso o inferior.

55 18. Procedimiento para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según la reivindicación 17, en el que r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, r<sub>3</sub>, r<sub>4</sub> son 81, 13, 4, 2, respectivamente.

19. Aparato para la formación de una película de recubrimiento amorfa por pulverización, cuyo aparato comprende:

60 una pistola de pulverización configurada para proyectar una llama que contiene partículas de material hacia un material de base, de manera que las partículas de material se funden con la llama, incluyendo la pistola de pulverización una tobera de proyección de la llama para proyectar la llama y un cilindro de proyección de gas dispuesto alrededor de la tobera de proyección de la llama, y configurado para proyectar un gas de refrigeración para la refrigeración del cuerpo principal de la pistola; y

65 el cilindro de proyección de gas está situado en el exterior del cuerpo principal de la pistola; y



un mecanismo de refrigeración configurado para controlar las partículas de material y la llama proyectada desde la tobera de proyección de la llama antes de que alcance el material de base, incluyendo el mecanismo de refrigeración una tobera de proyección del fluido de refrigeración configurada para proyectar exteriormente un fluido de refrigeración hacia la llama,

5 caracterizado porque

la abertura de proyección del cilindro de gas tiene un ángulo específico de 9° a 12° para una dirección de proyección de gas de refrigeración, en el que el ángulo específico es ajustado de manera tal que el ángulo de proyección del gas de refrigeración se ajusta con respecto al eje central de la llama, de manera que el gas de refrigeración proyectado puede acercarse gradualmente al eje central del gas desde el exterior.

10

20. Aparato para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según la reivindicación 19, en el que la tobera de proyección del fluido de refrigeración comprende una serie de toberas situadas respectivamente en dirección circunferencial alrededor de la llama.

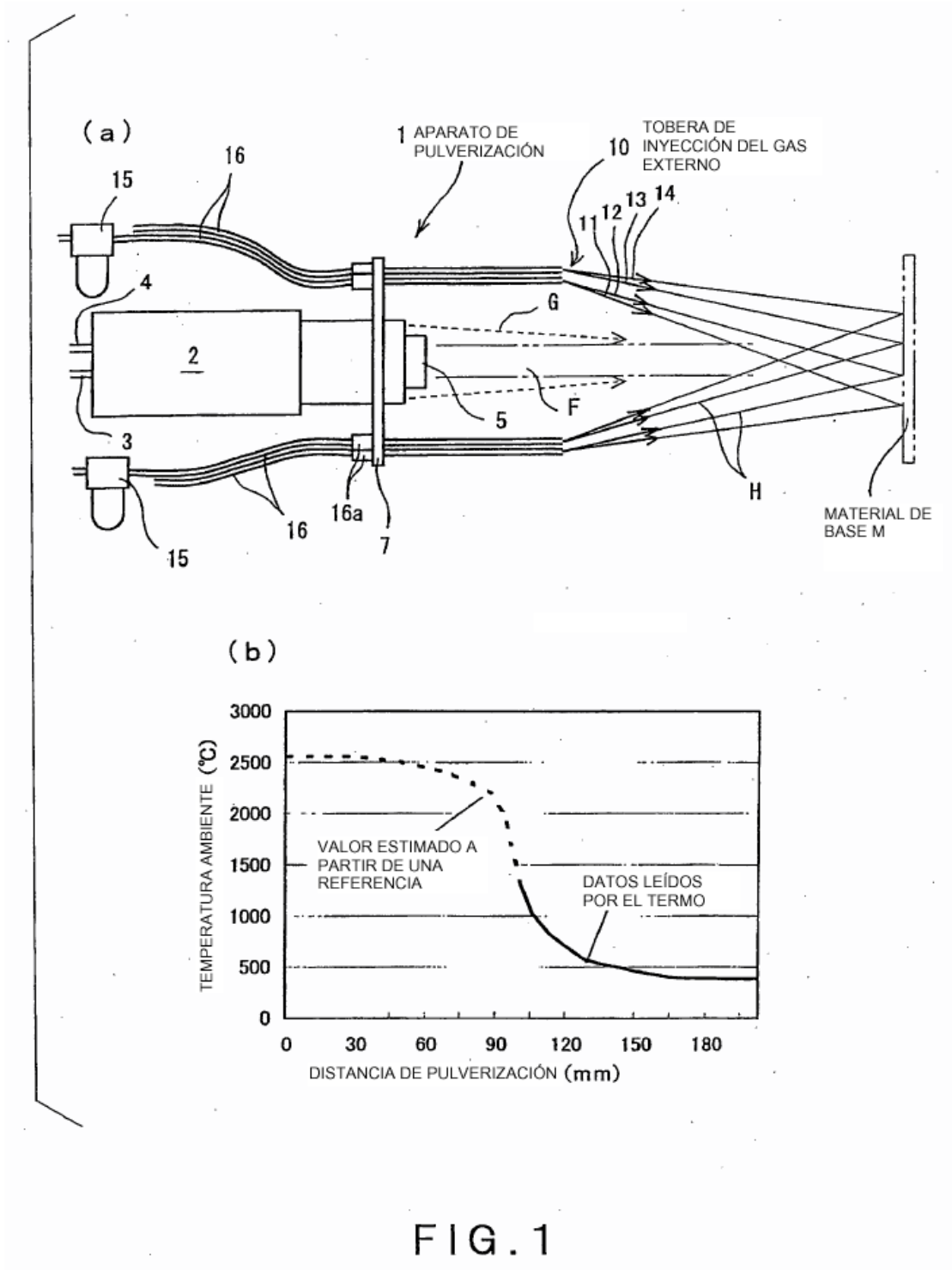
15

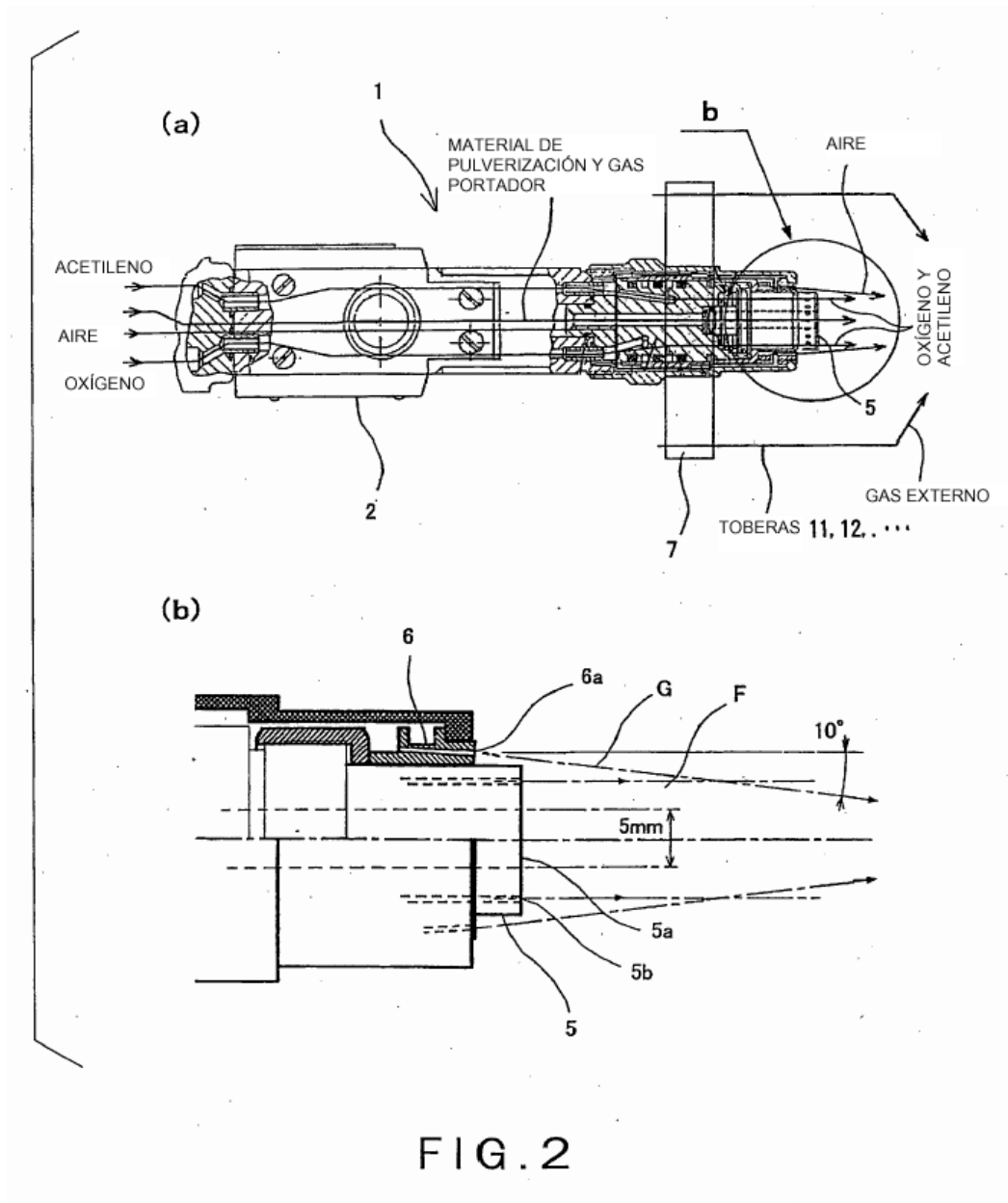
21. Aparato para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según la reivindicación 19 ó 20, en el que la tobera de proyección del fluido de refrigeración está configurada para proyectar oblicuamente el fluido de refrigeración hacia el eje central de la llama, de manera que el fluido de refrigeración se acerca gradualmente al eje central de la llama al desplazarse el fluido de refrigeración desde el lado superior al lado inferior a lo largo de la dirección de proyección de la llama.

20

22. Aparato para la formación de una película de recubrimiento amorfa, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, en el que la tobera de proyección de fluido está configurada para proyectar el fluido de refrigeración, de manera que la velocidad de las partículas de material de la llama es acelerada al proyectar el fluido de refrigeración hacia la llama.

25





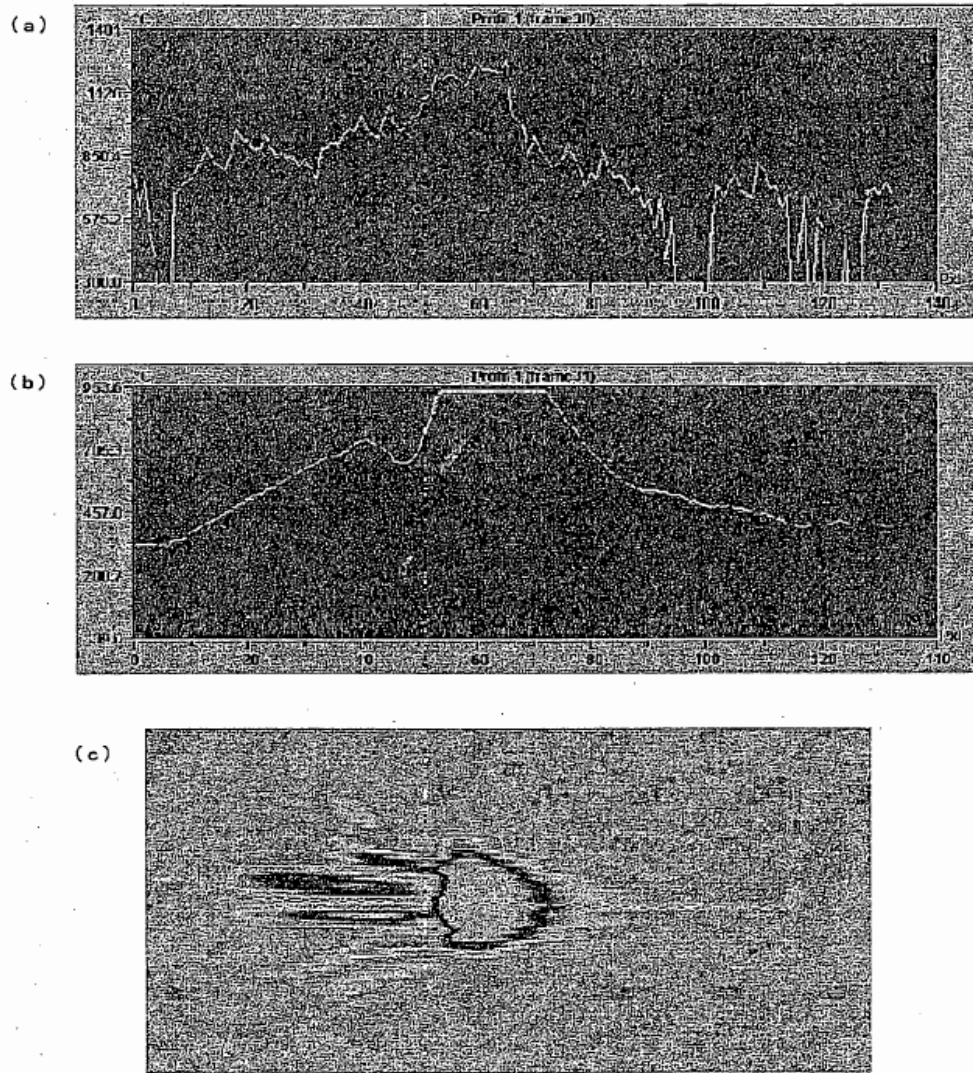


FIG. 3

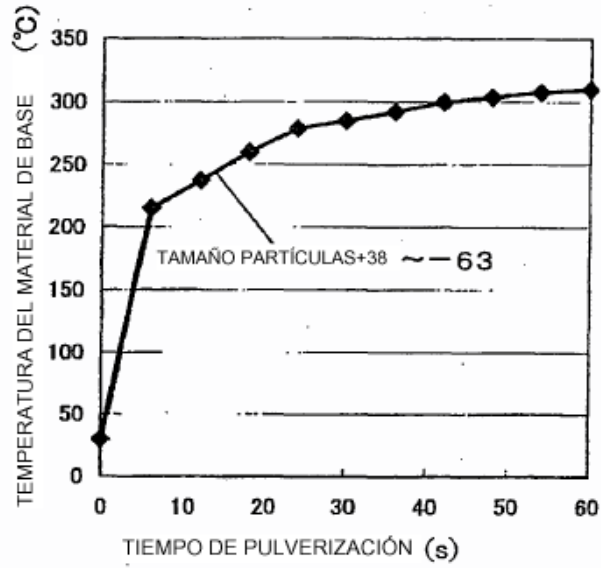


FIG. 4

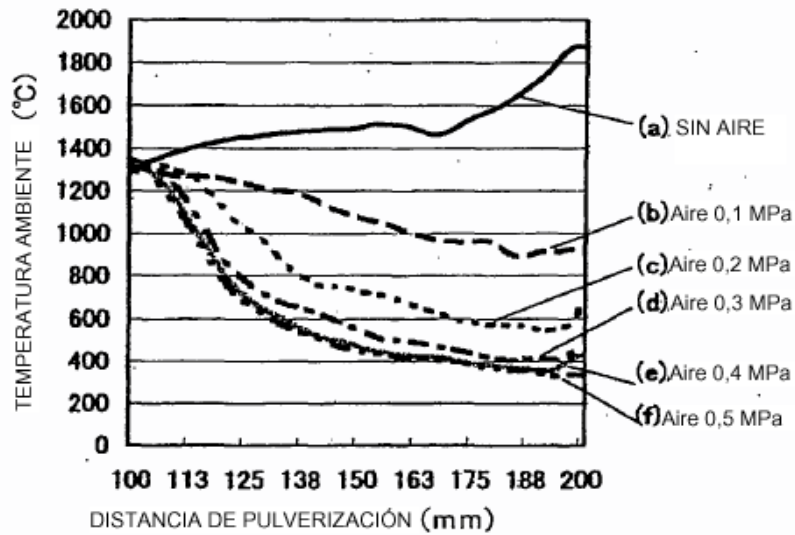


FIG. 5

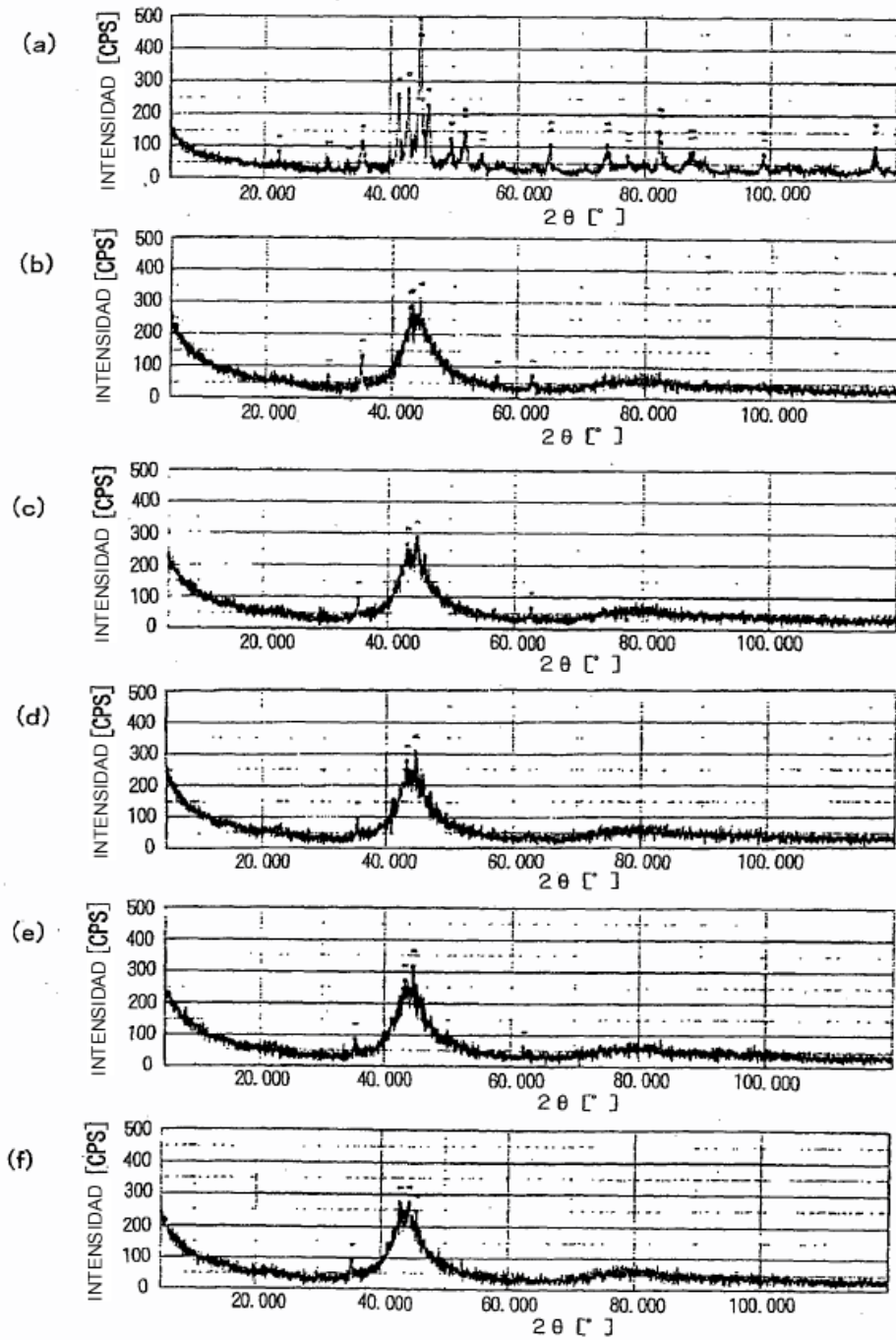


FIG. 6

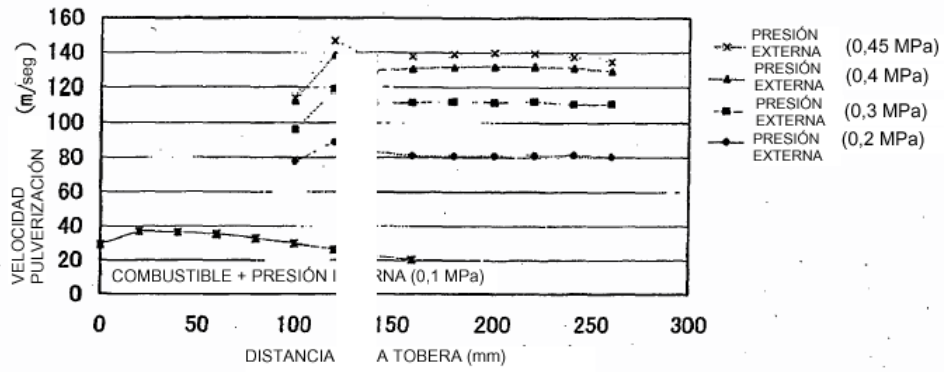


FIG. 7

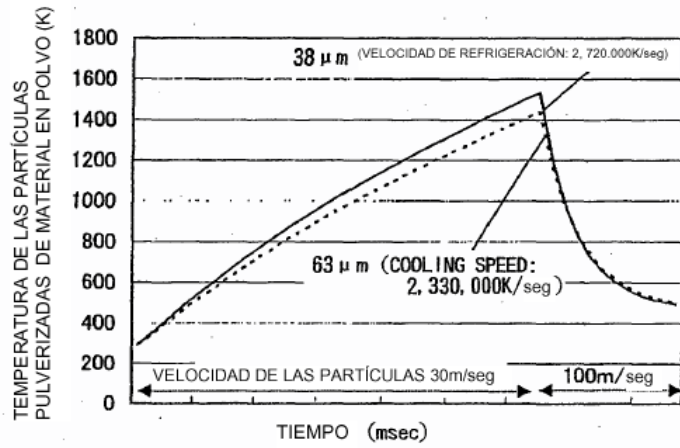


FIG. 8



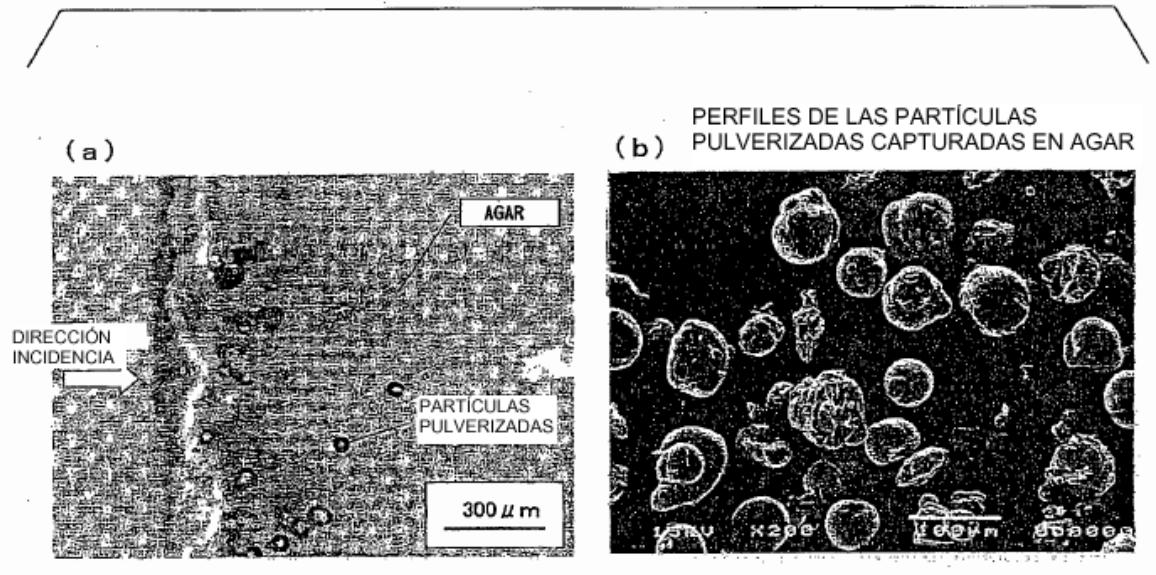


FIG. 9



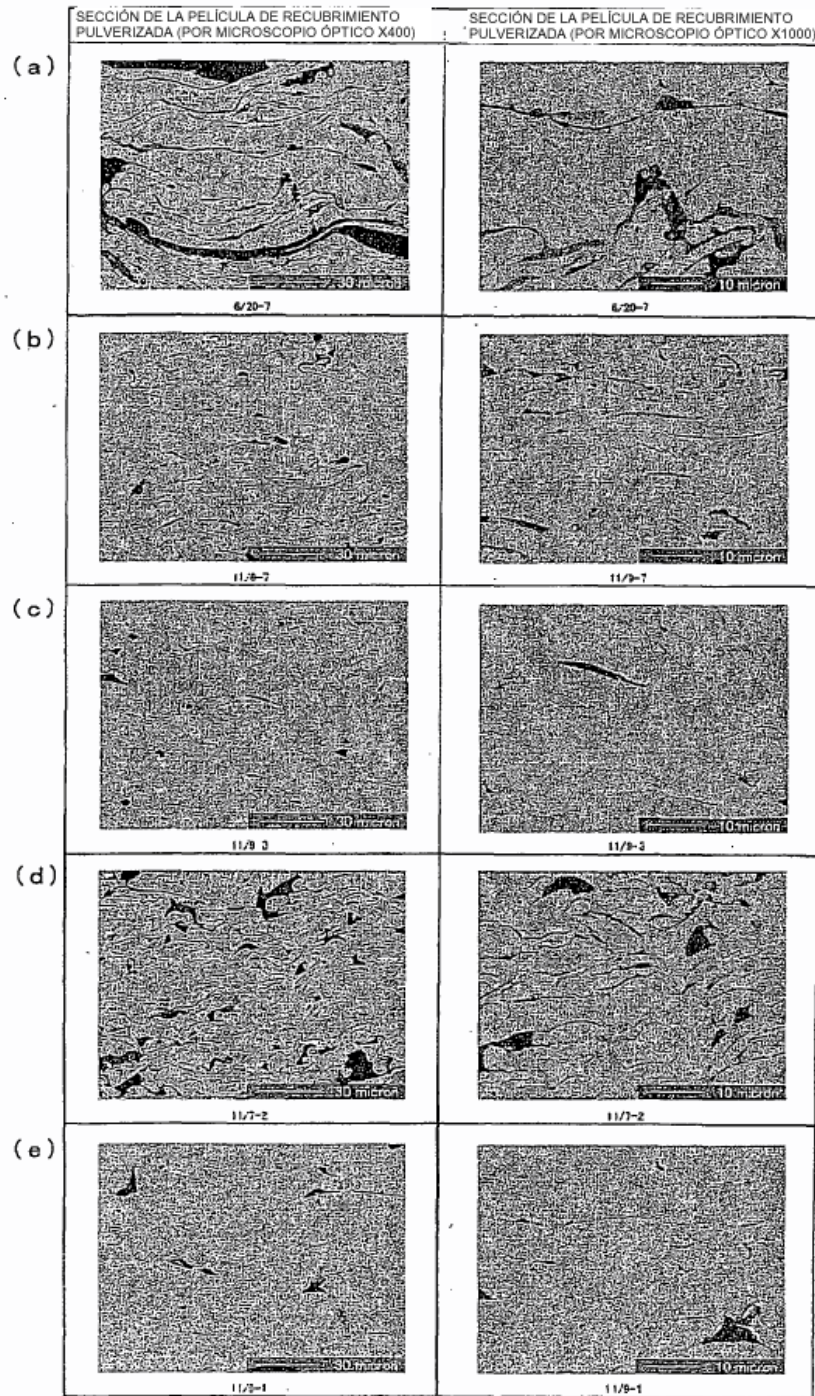


FIG. 10

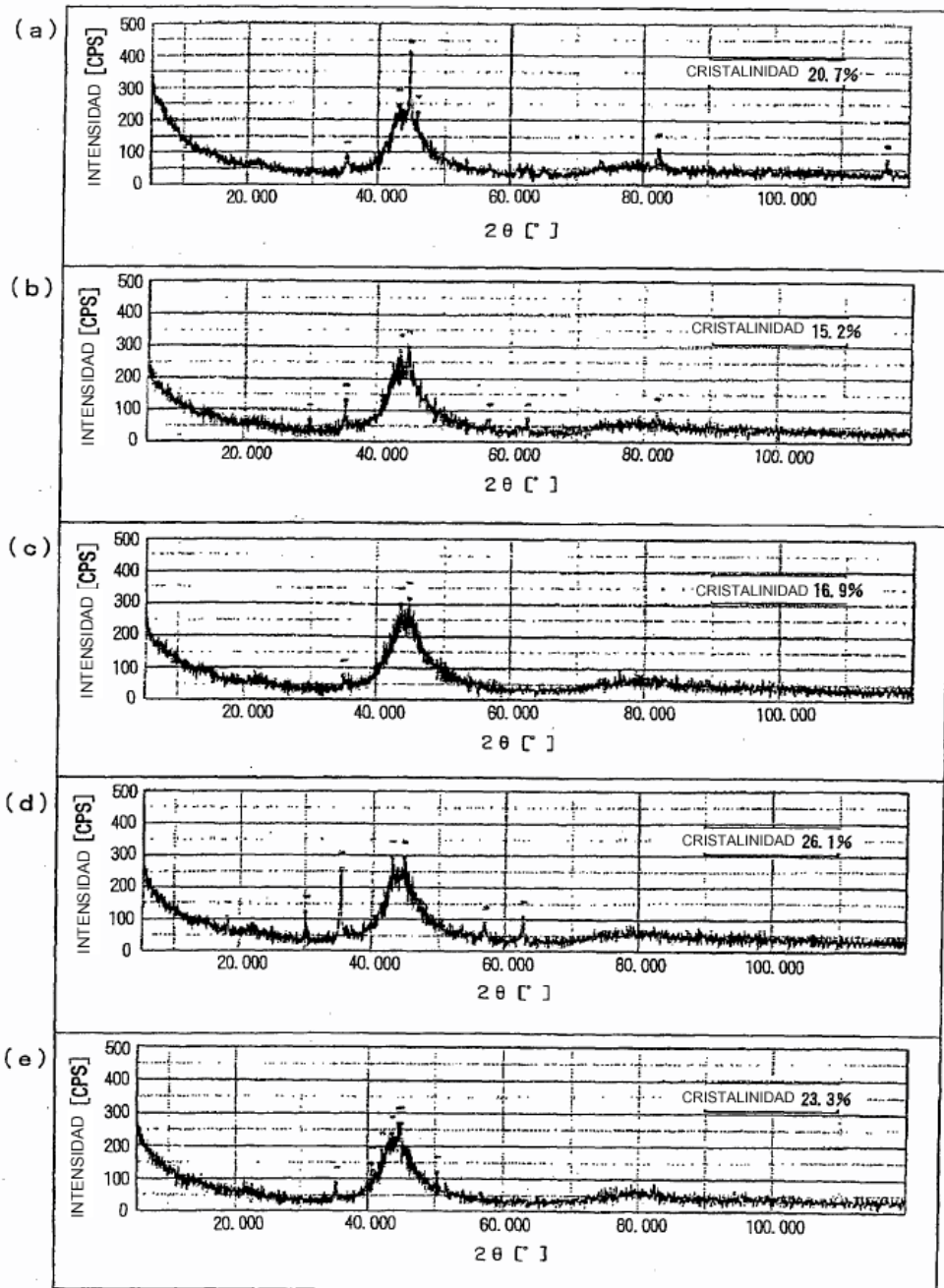


FIG. 1 1

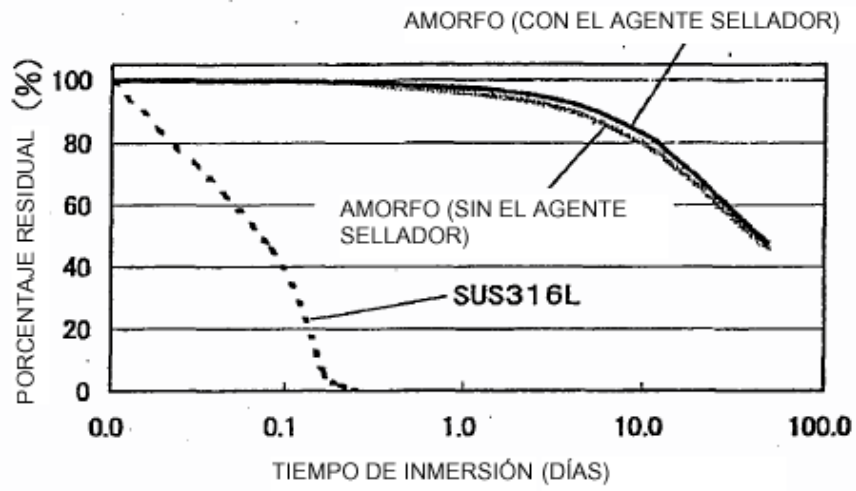


FIG. 1 2

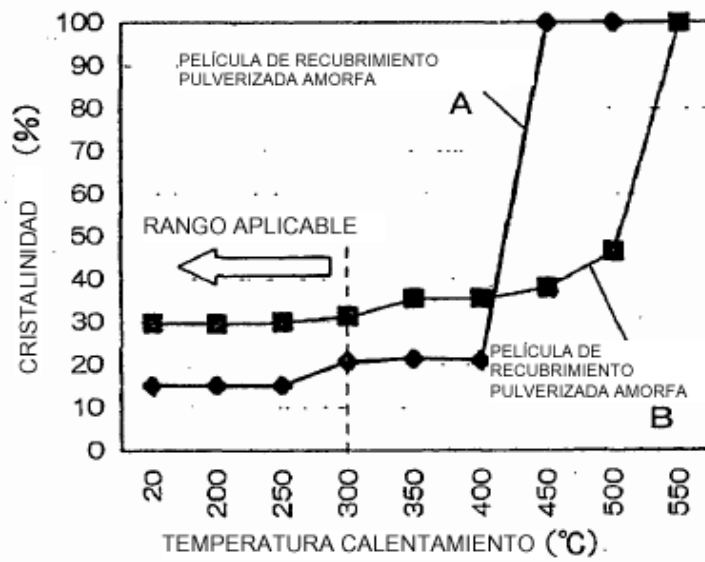


FIG. 1 3

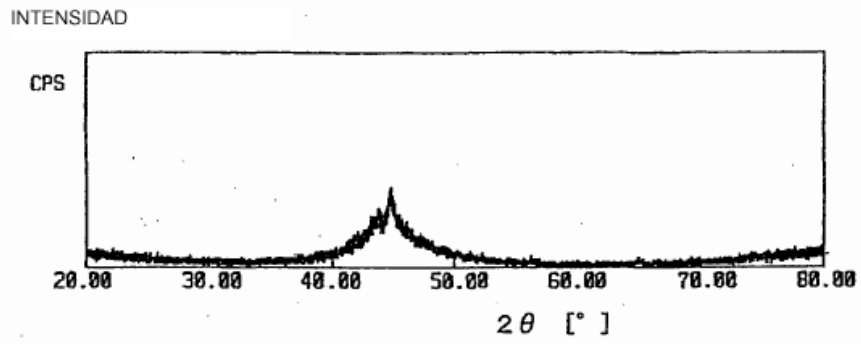


FIG.14

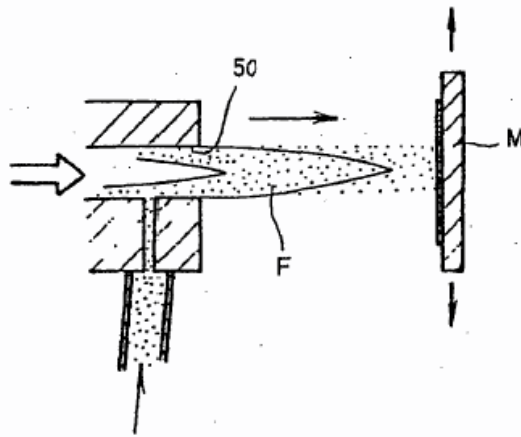


FIG.15

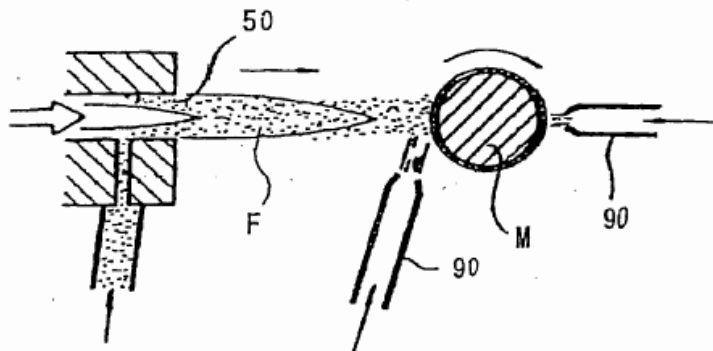


FIG.16