

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 586**

51 Int. Cl.:

**C22C 45/02** (2006.01)

**C22C 1/00** (2006.01)

**B32B 15/04** (2006.01)

**C23C 4/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2005 E 12162139 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 2479309**

54 Título: **Laminados de vidrio metálico, procedimientos de producción y aplicaciones de los mismos**

30 Prioridad:

**25.03.2004 JP 2004089612**

**02.09.2004 JP 2004255456**

**26.10.2004 JP 2004310862**

**08.12.2004 JP 2004355520**

**07.01.2005 JP 2005002930**

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

**17.10.2016**

73 Titular/es:

**TOHOKU TECHNO ARCH CO., LTD. (100.0%)  
468 Aoba, Aramaki, Aoba-ku  
Sendai, Miyagi 980-0845, JP**

72 Inventor/es:

**OHARA, MASAKI;  
IGARASHI, TAKANORI;  
SUGIYAMA, MASAHARU;  
YAMADA, SEIJI;  
TAKAHASHI, KENICHI;  
MOCHIZUKI, ATSUO;  
MOTOE, YOSHITSUGU;  
KIMURA, HISAMICHI y  
INOUE, AKIHISA**

74 Agente/Representante:

**ARPE FERNÁNDEZ, Manuel**

ES 2 586 586 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

Laminados de vidrio metálico, procedimientos de producción y aplicaciones de los mismos

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

10 [0001] La presente invención se refiere a laminados de vidrio metálico y, en particular, se refiere a laminados de vidrio metálico que tienen una capa de vidrio metálico de fase amorfa homogénea y densa en la superficie del sustrato y son excelentes en unión, durabilidad, resistencia a la corrosión, y resistencia al desgaste, y también se refiere a su procedimiento de producción. La presente invención se refiere también a la aplicación de estos laminados de vidrio metálico.

[0002] Por ejemplo, se puede obtener vidrio metálico masivo si el sustrato se retira de la lámina de vidrio metálico.

15 [0003] Además, la presente invención se refiere a un laminado de vidrio metálico que tiene una capa de vidrio metálico sobre un material base poroso. En particular, la presente invención se refiere a la utilización de artículos laminados de vidrio metálico que son aplicables a una membrana de separación de gas con la que un gas específico, tal como gas hidrógeno se puede aislar de forma selectiva a partir de una mezcla de gases.

20 [0004] Además, la presente invención se refiere a la mejora en la resistencia a corrosión por soldadura de los miembros que se utilizan en la soldadura y en contacto con la soldadura fundida, tales como una punta de hierro de soldado y baño de soldadura, mediante el uso de un laminado de vidrio metálico en un elemento resistente a corrosión por soldadura. En particular, la presente invención se refiere al uso de un laminado de vidrio metálico en un elemento resistente a la corrosión por soldadura, que también tiene una excelente resistencia a la corrosión, especialmente contra la soldadura fundida exenta de plomo y hace posible una larga vida.

## 25 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

[0005] Los materiales metálicos han formado las grandes industrias en los sectores de materiales de construcción, puentes, ferrocarriles, vehículos, partes de automóviles, etc. Sin embargo, los metales han sido reemplazados con plásticos como el FRP para la reducción de peso. En estas circunstancias, la demanda de metales se ha diversificado, en los últimos años, debido a la amplia utilización de la electrónica y el surgimiento de la industria del ocio, y también desde el punto de vista del medio ambiente y energía. Varios nuevos materiales metálicos han sido desarrollados desde la perspectiva de la reducción de peso y el logro de una alta funcionalidad. El desarrollo de uso está también en curso mediante la aplicación de la funcionalidad de compuestos, tales como resistencia a la corrosión y durabilidad, así como la conductividad eléctrica y conductividad térmica, que los plásticos no pueden reemplazar.

35 [0006] Para metales, existe tanto una tecnología de unión como una tecnología de procesamiento específica para el tratamiento de la superficie. La unión es una de las tecnologías de procesamiento muy importantes, así como el corte y el doblado. Como unión, existe unión mecánica, adhesión, y soldadura. Su propósito es lograr funciones compuestas tales como la mejora de la superficie, gradiente de la superficie, y la laminación de sustratos tales como metales masivos y cerámica. Por ejemplo, el cromado es un ejemplo típico de tratamiento superficial anticorrosión. Recientemente, sin embargo, se demanda una tecnología de sustitución para el tratamiento de la superficie desde el punto de vista del tratamiento de aguas residuales. Además, para la mejora del deslizamiento, la adhesión al sustrato es un problema para un nuevo material tal como película DLC y otros.

[0007] Se han investigado diversos materiales como materiales laminados tales como material de tratamiento superficial y material de revestimiento, con el fin de agregar características tales como resistencia, propiedades antibacterianas y tacto de alta calidad, así como la prevención de la corrosión, prevención de la oxidación, y resistencia al desgaste.

45 [0008] Se conoce que permitir que el metal sea amorfo es ventajoso en la consecución de estas funciones. Sin embargo, el estado amorfo de metal amorfo convencional (aleación amorfa) es inestable y cristaliza fácilmente.

[0009] En los últimos años, como un material metálico para resolver el problema, se descubrió vidrio metálico y atrajo la atención. El vidrio metálico (aleación de vidrio) puede decirse que es una especie de aleación amorfa en sentido amplio. Sin embargo, el vidrio metálico se ha distinguido de la aleación amorfa convencional en que muestra una transición vítrea distinta y un estado líquido sub-enfriado estable en un amplio rango de temperaturas. Últimamente, existe una opinión sobre que el vidrio metálico es agregado de nanocristales. Por lo tanto, se considera que la estructura fina del estado amorfo del vidrio metálico es diferente del estado amorfo del metal amorfo convencional.

50 [0010] Para la unión entre el metal y el sustrato se utilizan principalmente procedimientos de soldadura o soldadura a presión. La afinidad de la interfaz de ambas constituciones ejerce una fuerte influencia en la durabilidad tal como la fuerza de adhesión y resistencia a la descamación. Además, debido a que los materiales respectivos tienen coeficientes de expansión térmica característicos, la coincidencia de ambos coeficientes de dilatación térmica es muy importante.

55 [0011] El coeficiente de expansión térmica del vidrio metálico es menor que el del metal debido a su estructura metalográfica, y el vidrio metálico tiene una buena ductilidad y una excelente capacidad de formación de interfaz. Por lo tanto, se utiliza vidrio metálico para la unión de metales mediante la plena utilización de estas características del vidrio metálico.

60 [0012] En la bibliografía de patente 1 mencionada a continuación, por ejemplo, se describe un procedimiento de unión en el que vidrio metálico se calienta en un rango de temperatura de líquido sub-enfriado y luego son unidos los metales con presión. Mediante este procedimiento, sin embargo, es difícil mantener el contacto cara a cara entre las superficies metálicas debido a la cristalización y la deformación del vidrio metálico.

65 [0013] En la literatura de patente 2 mencionada a continuación, se describe un procedimiento de unión en el que los

pasos de calentamiento, presurización, y el enfriamiento del vidrio metálico se estipulan en detalle con el fin de resolver los problemas de la literatura de patente 1. Sin embargo, este procedimiento es también un procedimiento de unión entre metales masivos, y no se puede utilizar satisfactoriamente para diversas aplicaciones.

**[0014]** Además, la prevención de la cristalización es un gran problema, especialmente cuando se forma una capa amorfa sobre la sustrato.

**[0015]** En el caso de una aleación amorfa convencional, si la velocidad de enfriamiento de la masa fundida es lenta, se forma una fase cristalina y es difícil obtener una capa amorfa homogénea. La formación de una fase cristalina no es deseable porque hay un efecto negativo a la resistencia a la corrosión, etc. En el caso de vidrio metálico también, no se ha logrado un recubrimiento de alta calidad con la aleación cristalina normal y la aleación amorfa. En la publicación "D.J. Branagan et al., Metallurgical And Material Transaction A, 32A, 2615-2621, 2001", se da a conocer diferentes procedimientos de recubrimiento de recubrimientos de vidrio metálico. En la publicación "F. Otsubo et al., J. of Thermal Spray Technology, 9(4), 494-498, 2000", se dan a conocer diferentes revestimientos de vidrio metálico amorfo. En la publicación "H. J. Kim et al., J. of Materials Science, 36, 49-54, 2001", se da a conocer la formación de fase amorfa de revestimientos de vidrio metálico por pulverización HVOF.

Bibliografía de patente 1: Publicación de Patente japonesa sin examinar H 5-131279

Bibliografía de patente 2: Publicación de Patente japonesa sin examinar H 11 -33746

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

### PROBLEMA A RESOLVER POR LA INVENCIÓN

**[0016]** La presente invención se realizó en vista de la técnica anteriormente mencionada. Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un artículo laminado, con una excelente propiedad de unión y durabilidad, con una capa de vidrio metálico amorfa densa, altamente fiable y un sustrato.

**[0017]** Se dice que es capaz de obtener vidrio metálico masivo de fase amorfa, sin embargo, si el tamaño del material masivo es grande, el enfriamiento toma tiempo y se vuelve lenta la velocidad de enfriamiento. Como resultado de ello, es difícil obtener un material masivo grande sin cristalización; Por lo tanto, la composición del vidrio metálico y las condiciones de producción de un material masivo son muy limitadas. Por lo tanto, se desea un procedimiento simple por el cual el tamaño del material masivo se puede ajustar libremente, y puede ser obtenido un vidrio metálico masivo de una fase amorfa homogénea.

**[0018]** Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un vidrio metálico masivo de una fase amorfa homogénea y proporcionar también un procedimiento de producción fácil del mismo.

**[0019]** Si un vidrio metálico se puede laminar sobre el sustrato de cualquier tamaño, y puede formarse fácilmente un patrón deseado en la superficie de la capa de vidrio metálico, la funcionalidad del vidrio metálico se puede añadir al sustrato sin limitación de su tamaño. Además, si se utiliza un material ligero y de uso general como sustrato para el laminado, se puede lograr la reducción de peso y la reducción del coste de material.

**[0020]** Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un laminado de vidrio metálico sobre la superficie del sustrato mientras que la superficie de vidrio metálico tiene superficie precisas convexo-cóncavas o una superficie de espejo, y también para proporcionar un procedimiento fácil de producción del mismo.

**[0021]** Se sabe que algunos vidrios metálicos tienen una capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Si el vidrio metálico puede ser laminado sobre una superficie del material base poroso sin formar un agujeritos, se podría utilizar como una membrana de separación de hidrógeno. Sin embargo, nunca se ha obtenido este tipo de laminado.

**[0022]** Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un laminado de vidrio metálico que está hecho de un material de base porosa y una película metálica delgada y se puede utilizar como una membrana de separación de gas y también proporcionar un procedimiento de producción simple del mismo.

**[0023]** En los últimos años, los miembros para el uso de soldadura, que tienen alta resistencia a la corrosión contra la soldadura fundida, especialmente contra la soldadura fundida sin plomo, tienen gran demanda. Es importante revestir densamente la superficie del miembro con un material que tenga una excelente resistencia a la corrosión por la soldadura fundida. Sin embargo, nunca se ha obtenido un material satisfactorio. Además, no ha habido ningún informe relativo a la resistencia a la corrosión del vidrio metálico contra soldadura fundida.

**[0024]** Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un material resistente a la corrosión por soldadura que pueda lograr una excelente resistencia a la corrosión contra la soldadura, especialmente contra soldadura fundida sin plomo y pueda darse lograr una larga vida, mediante el uso de un laminado de vidrio metálico en un miembro resistente a la soldadura de la corrosión.

### MEDIOS DE SOLUCIONAR EL PROBLEMA

**[0025]** Los presentes inventores han estudiado diligentemente y descubierto que es posible formar una capa muy densa de vidrio metálico amorfo sobre el sustrato mediante la laminación de polvo de vidrio metálico sobre el sustrato masivo por un procedimiento específico. Los inventores también han averiguado que una capa de vidrio metálico de una fase amorfa puede ser laminada a un espesor de película y que se puede obtener una masa de vidrio metálico mediante la eliminación del sustrato de un laminado de este tipo.

**[0026]** Así, el primer objeto de la presente invención dado en la reivindicación 1 es un artículo laminado de vidrio metálico, que comprende una capa de revestimiento pulverizado térmicamente de un vidrio metálico de fase amorfa estando formada en una superficie del sustrato y que tiene un espesor de, al menos, 10  $\mu\text{m}$ , en la que está presente

poro no continuo (agujerito) a través de la capa de revestimiento pulverizado térmicamente del vidrio metálico, y en el que el vidrio metálico se compone de una pluralidad de elementos que contienen, al menos, un elemento seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, Ti, Zr, Mg, Cu y Pd, como su componente principal, en el intervalo del 30 al 80 % atómico en donde el intervalo de temperaturas de líquido sub-enfriado  $\Delta T_x$  del vidrio metálico es igual o mayor de 30° C, la porosidad de la capa de revestimiento pulverizado térmicamente del vidrio metálico es igual o menor al 2%, el grado de cristalización de la capa de revestimiento pulverizado térmicamente del vidrio metálico es el 10% o inferior.

[0027] Además, la invención se refiere a una masa de vidrio metálico que se puede obtener mediante la eliminación del sustrato del laminado de vidrio metálico anteriormente mencionado.

[0028] Los presentes inventores han averiguado, que en el artículo laminado de vidrio metálico antes mencionado, puede ser firmemente laminada una capa de vidrio metálico amorfa sobre un sustrato para formar una película gruesa y que el patrón de una matriz puede ser muy bien transferido a la superficie de vidrio metálico presionando la superficie de la capa de vidrio metálico con la matriz en el intervalo de temperatura de líquido sub-enfriado.

[0029] Además, los presentes inventores han averiguado que, en el laminado de vidrio metálico anteriormente mencionado, una capa densa de revestimiento pulverizado térmicamente de vidrio metálico, sin agujeritos, de una fase amorfa homogénea podría ser firme y fácilmente laminada sobre la superficie del material de base poroso por pulverización térmica de un vidrio metálico sobre la superficie del material de base porosa utilizada como sustrato. Los presentes inventores también han averiguado que si se utiliza un vidrio metálico con permeabilidad selectiva para un gas específico, tal como hidrógeno, el compuesto laminado obtenido de material de base poroso y vidrio metálico podría utilizarse satisfactoriamente como una membrana de separación de gas, incluso sin sellar.

[0030] Los presentes inventores han estudiado diligentemente el comportamiento contra erosión, la tolerancia de alta temperatura, el comportamiento de anti-corrosión, y resistencia al desgaste a la soldadura fundida. Como resultado de ello, los presentes inventores han averiguado que el recubrimiento de vidrio metálico amorfo tenía una excelente resistencia a la corrosión contra la soldadura fundida. Por lo tanto, los inventores han descubierto que dicho laminado de vidrio metálico se puede utilizar en los miembros resistentes de soldadura-corrosión.

## EFECTO DE LA INVENCION

[0031] En el laminado de vidrio metálico de la presente invención, se forma una capa de vidrio metálico de una fase amorfa en la superficie del sustrato, y no hay poros continuos (agujeritos), que pasen a través de la capa de vidrio metálico. Debido a que la capa de vidrio metálico puede ser firmemente unida al sustrato, se puede proporcionar con eficacia al sustrato las excelentes funcionalidades de vidrio metálico, tales como resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste. El laminado de vidrio metálico de la presente invención puede ser producido por pulverización térmica de alta velocidad de oxígeno-combustible y puede formarse una capa de vidrio metálico directamente sobre la superficie del sustrato. Además, es posible formar un revestimiento grueso de gran superficie de vidrio metálico sin limitaciones en el espesor y el área. Si el sustrato se retira del laminado de vidrio metálico, es posible obtener fácilmente un material masivo.

[0032] Además, se puede obtener un artículo moldeado que tenga funcionalidades del vidrio metálico sobre el sustrato mediante la laminación de una capa de vidrio metálico sobre el sustrato y presionando un patrón deseado, en el intervalo de temperatura de líquido sub-enfriado, en la superficie del vidrio metálico para transferir el patrón. Si se utilizan como sustrato para el laminado un material ligero y un material de uso general, se puede lograr reducción de peso y reducción de coste del material. Además, una capa de vidrio metálico gruesa puede ser fácil y firmemente laminada sobre el sustrato mediante pulverización térmica de polvo de vidrio metálico, y es posible también formar una capa de vidrio metálico de gran superficie.

[0033] Además, una densa capa de rociado térmico de vidrio metálico, sin agujeritos, de una fase amorfa homogénea puede ser firme y directamente laminada sobre la superficie de un material base poroso por pulverización térmica de alta velocidad de oxígeno-combustible de partículas de vidrio metálicos con en el material de base poroso. Por consiguiente, si se utiliza un vidrio metálico con permeabilidad selectiva a gas, puede ser utilizado satisfactoriamente como una membrana de separación de gas incluso sin sellarse, por ejemplo, como membrana de separación de hidrógeno. En la presente invención, un revestimiento pulverizado térmicamente se obtiene como una fase amorfa homogénea; por lo tanto, la fragilización por hidrógeno es baja, y la resistencia a la corrosión y la resistencia son excelentes en comparación con el metal cristalino. Además, la pulverización térmica de alta velocidad de oxígeno-combustible puede llevarse a cabo en la atmósfera; Por lo tanto, la producción de revestimientos es fácil.

[0034] En un miembro resistente a la corrosión de soldadura en el que es utilizado un laminado de vidrio metálico de acuerdo con la presente invención, se forma un revestimiento denso altamente resistente a corrosión en la superficie que hace contacto con la soldadura fundida. Por lo tanto, incluso cuando se utiliza soldadura exenta de plomo, la corrosión a alta temperatura es muy baja, lo que conduce drásticamente a una larga vida.

## BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

### [0035]

La figura 1, es una vista esquemática de un ejemplo de un sistema de pulverización térmica de oxígeno-combustible de alta velocidad (HVOF).

La figura 2 es una vista en sección transversal de un artículo moldeado.

La figura 3 es una vista en sección transversal de un artículo moldeado.

La figura 4 es una vista esquemática del procedimiento de producción de un artículo moldeado.

La figura 5 es una vista esquemática del procedimiento de producción de un artículo moldeado.

La figura 6 es una vista en sección transversal de un laminado de vidrio metálico en un ejemplo de la presente invención.

La figura 7 es una vista esquemática de un laminado de vidrio metálico tubular en un ejemplo de la presente invención.

La figura 8 es una vista en sección transversal de una punta de soldador.

La figura 9 es una vista en sección transversal de un baño de soldadura.

La figura 10 es un patrón de difracción de rayos X del laminado de vidrio metálico (ejemplo de ensayo 1) en un ejemplo de la presente invención.

La figura 11 es una imagen de la sección transversal del laminado de vidrio metálico (ejemplo de ensayo 1) en un ejemplo de la presente invención.

La figura 12 es un patrón de difracción de rayos X del laminado producido a partir de partículas metálicas amorfas con  $\Delta T_x = 0$  (ejemplo de ensayo 3-3).

La figura 13 es una micrografía electrónica de la superficie del sustrato SUS304L en el ensayo de captura de partícula de pulverización térmica bajo las condiciones de combustible 6,0 GPH y oxígeno 2.000 SCFH (ensayo 4-1).

La figura 14 es una micrografía electrónica de la superficie del sustrato SUS304L en el ensayo de captura de partícula de pulverización térmica bajo las condiciones de combustible 5,5 GPH y oxígeno 2.000 SCFH (ensayo 4-2).

La figura 15 es una micrografía electrónica de la superficie del sustrato SUS304L en el ensayo de captura de partícula de pulverización térmica bajo las condiciones de combustible 4,0 GPH y oxígeno 1.500 SCFH (ensayo 4-3).

La figura 16 es una micrografía electrónica de la sección transversal del gel de agar objetivo en el ensayo de captura de partícula de pulverización térmica bajo las condiciones de combustible 6,0 GPH y oxígeno 2.000 SCFH (ensayo 4-1).

La figura 17 es una micrografía electrónica de la sección transversal del gel de agar objetivo en el ensayo de captura de partícula de pulverización térmica bajo las condiciones de combustible 5,5 GPH y oxígeno 2.000 SCFH (ensayo 4-2).

La figura 18 es una micrografía electrónica de la sección transversal del gel de agar objetivo en el ensayo de captura de partícula de pulverización térmica en las condiciones de combustible 4,0 GPH y oxígeno 1.500 SCFH (ensayo 4-3).

La figura 19 es una micrografía electrónica de la superficie del sustrato en el ensayo de captura de partícula de pulverización térmica con el polvo de pulverización térmica de tamaño de partícula igual o inferior a 120  $\mu\text{m}$  bajo la condición de temperatura del sustrato ordinario (ensayo n° 5-1).

La figura 20 es una micrografía electrónica de la superficie del sustrato en el ensayo de captura de partícula de pulverización térmica con el polvo de pulverización térmica de tamaño de partícula igual o inferior que 120  $\mu\text{m}$  bajo la condición de 200 °C de temperatura del sustrato (ensayo n° 5-2).

La figura 21 es una micrografía electrónica de la superficie del sustrato en el ensayo de captura de partícula de pulverización térmica con el polvo de pulverización térmica de tamaño de partícula igual o inferior de 45  $\mu\text{m}$  bajo la condición de temperatura del sustrato ordinario (ensayo n° 5-3).

La figura 22 es una micrografía electrónica de la superficie del sustrato en el ensayo de captura de partícula de pulverización térmica con el polvo de pulverización térmica de tamaño de partícula igual o inferior de 45  $\mu\text{m}$  bajo la condición de 200 °C de temperatura del sustrato (ensayo n° 5-4).

La figura 23 es una micrografía SEM de la sección transversal del revestimiento pulverizado térmico y sustrato en el ensayo de pulverización térmica con el polvo de pulverización térmica de tamaño de partícula igual o inferior a 45  $\mu\text{m}$  en las condiciones de 200 °C de temperatura del sustrato y 30 veces de pulverización térmica (ensayo n° 6-2).

La figura 24 es una micrografía SEM de la sección transversal del revestimiento pulverizado térmico y sustrato en el ensayo de pulverización térmica con el polvo de pulverización térmica de tamaño de partícula igual o inferior a 45  $\mu\text{m}$  en las condiciones de 200 °C de temperatura del sustrato y 58 veces de pulverización térmica (ensayo n° 6-3).

La figura 25 es un patrón de difracción de rayos X para el revestimiento pulverizado térmico en el ensayo de pulverización térmica con el polvo de pulverización térmica de tamaño de partícula igual o inferior a 45  $\mu\text{m}$  en las condiciones de 200 °C de temperatura del sustrato y 30 veces de pulverización (ensayo n° 6-2).

La figura 26 muestra imágenes de la superficie de (a) un laminado de vidrio metálico en un ejemplo de la presente invención (ejemplo de ensayo 1) y (b) una placa de superficie nitrurada especial para resistencia a la corrosión por soldadura (ejemplo comparativo) después de su inmersión en la soldadura fundida exenta de plomo Sn-3Ag-0,5Cu (550 °C) durante 96 horas.

## MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

### 1. Vidrio metálico

**[0036]** Dado que el sistema Fe-P-C de aleaciones amorfas se desarrolló en la década de 1960, han sido producidas numerosas aleaciones amorfas. Por ejemplo, se han conocido aleaciones amorfas (Fe, Co, Ni)-PB, (Fe, Co, Ni)-Si-B, (Fe, Co, Ni)-M(Zr, Hf, Nb) y (Fe, Co, Ni)-M(Zr, Hf, Nb)-B. Debido a que estas aleaciones son magnéticas, se ha esperado la aplicación como materiales magnéticos amorfos.

**[0037]** Sin embargo, debido a que el rango de temperatura de líquido sub-enfriado para cualquiera de estas aleaciones amorfas convencionales es muy estrecho, puede formarse un material amorfo sólo con un procedimiento de enfriamiento rápido, que se llama procedimiento de revestimiento sencillo, en la velocidad de enfriamiento de nivel 105 K/s. El espesor de una aleación producida con enfriamiento rápido como el procedimiento de laminación individual anterior era igual o inferior a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , la aleación obtenida fue similar a una cinta, y no se pudo obtener un sólido amorfo masivo. Un material sinterizado obtenido por trituración de la cinta y la sinterización era porosa, e inestable frente al ciclo de calor y el impacto; Por lo tanto, había un problema para que tuviera lugar la cristalización. Por

lo tanto, no se puede utilizar como un material de revestimiento superficial anti-corrosión anti-desgaste o un componente masivo, que se utilizan bajo condiciones severas.

**[0038]** En los últimos años, fueron descubiertas aleaciones que tienen un rango relativamente amplio de temperatura de líquido sub-enfriado y que solidifican en una fase de vidrio (fase amorfa) a través de un estado líquido sub-enfriado incluso cuando el metal fundido se enfría a una velocidad de enfriamiento relativamente lenta de aproximadamente 0,1 a 100 K/s. Estas aleaciones se denominan vidrio metálico o de aleación de vidrio, y se distinguen de la aleación amorfa convencional.

**[0039]** El vidrio metálico se define como una aleación de metal que es (1) ternaria o más de ternaria y tiene un rango (2) de temperatura de líquido sub-enfriado amplio. El vidrio metálico tiene un nivel extremadamente alto de rendimiento en propiedades que incluyen resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste, y el sólido amorfo se puede obtener por enfriamiento lento. Últimamente, hay una opinión de que el vidrio metálico es un agregado de nanocristales, y se considera que la estructura fina de vidrio metálico en un estado amorfo es diferente de un estado amorfo del metal amorfo convencional.

**[0040]** El vidrio metálico se caracteriza por exhibir una transición vítrea distinta y un amplio rango de temperatura de líquido sub-enfriado, cuando se calienta, antes de la cristalización.

**[0041]** Cuando el comportamiento térmico de un vidrio metálico se examina con un DSC (calorímetro diferencial de barrido), aparece una ampliamente ancha banda endotérmica, con un aumento de temperatura, a partir de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y apareciendo luego un pico exotérmico agudo en la temperatura de inicio de cristalización ( $T_x$ ). Tras un calentamiento adicional, aparece un pico endotérmico en el punto de fusión ( $T_m$ ). Dependiendo del vidrio metálico, las temperaturas respectivas son diferentes. La región de temperatura comprendida entre  $T_g$  y  $T_x$ , a saber,  $\Delta T_x = T_x - T_g$ , es el rango de temperatura de líquido sub-enfriado. Una característica de vidrio metálico es que  $\Delta T_x$  es, de 10 a 130° C y es muy amplio. Cuanto mayor sea el  $\Delta T_x$ , mayor es la estabilidad del estado líquido sub-enfriado con respecto de la cristalización. En el caso de la aleación amorfa convencional, este tipo de comportamiento térmico no es observado y  $\Delta T_x$  es aproximadamente cero.

**[0042]** La estabilidad del estado líquido sub-enfriado es alta en el caso del vidrio metálico. Por lo tanto, incluso cuando el cristal metálico se enfría desde el estado fundido a la temperatura más baja que el punto de fusión, no tiene lugar la solidificación. Así, el tiempo que puede estar en un estado líquido sub-enfriado es largo, y la cristalización no se produce, incluso cuando la velocidad de enfriamiento es relativamente pequeña. Por lo tanto, es posible enfriar a la temperatura de transición vítrea manteniendo el estado líquido sub-enfriado, dando como resultado la solidificación en un estado de sólido amorfo (vidrio).

**[0043]** Por otro lado, la estabilidad del estado líquido sub-enfriado es muy baja en el caso de la aleación amorfa convencional. Así, el tiempo para poder estar en un estado líquido sub-enfriado, sin solidificación, es muy corto a la temperatura más baja que el punto de fusión. A menos que se enfríe muy rápidamente desde el estado fundido a la temperatura más baja que la temperatura de transición vítrea, durante la solidificación se produce una fase cristalina. Para la aleación amorfa convencional, un sólido amorfo se puede obtener sólo en forma de cinta, lineal, o en forma pulverulenta.

**[0044]** Se han dado a conocer las reglas empíricas para la composición de un líquido sub-enfriado estable (Development Background of Glass Alloys and Alloy Systems: Functional Materials, volumen 22, número 6, páginas 5-9 (2002)), que son como sigue: (1) es un sistema de componentes múltiples con, no menos, de tres componentes; (2) los tamaños atómicos de los principales tres componentes son diferentes entre sí en, no menos, del 12%; y (3) el calor de mezcla para los tres componentes principales tiene un valor negativo para cada uno.

**[0045]** Desde 1988 a 1991 se han encontrado sistemas como vidrios metálicos, Ln-Al-TM, Mg-Ln-TM, y Zr-Al-TM (en este caso, Ln es un elemento de tierra rara y TM es un metal de transición). Desde ese momento, se han reportado numerosas composiciones.

**[0046]** Por ejemplo, en la publicación de patente japonesa sin examinar se describe H3-158446,  $X_a M_b Al_c$  (X: Zr, Hf; M: Ni, Cu, Fe, Co, Mn;  $25 \leq a \leq 85$ ,  $5 \leq b \leq 70$ ,  $0 \leq c \leq 35$ ) como una aleación amorfa con un rango de temperatura de líquido sub-enfriado amplio y excelente capacidad de procesamiento.

**[0047]** En la publicación de patente japonesa no examinada H09-279318, se refiere que es adecuado un vidrio metálico que contiene Pd y Pt como elementos esenciales como material de electrodo para la electrólisis de una solución acuosa tal como solución de cloruro de sodio.

**[0048]** En la memoria descriptiva de la patente de US nº 5.429.725, se describe  $Ni_{72}Co_{(8-x)}Mo_xZr_{20}$  ( $x = 0, 2, 4$  o 6% atómico, Z = elemento metaloide) como un material de vidrio metálico adecuado como un material de electrodo para la electrólisis del agua.

**[0049]** Además de Pd se sabe que, metales tales como Nb, V, Ti, Ta, Zr y tienen propiedades de permeabilidad de hidrógeno. Los vidrios metálicos que contienen estos metales como un componente principal pueden exhibir permeabilidad selectiva al hidrógeno. Los ejemplos incluyen el sistema de Nb-Ni-Zr, sistema Nb-Ni-Zr-Al, sistema Nb-Ni-Ti-Zr, sistema Nb-Ni-Ti-Zr-Co sistema, Nb-Ni-Ti-Zr-Co-Cu, sistema Nb-Co-Zr, sistema Ni-V-(Zr, Ti), sistema Co-V-Zr, y sistema Cu-Zr-Ti, que se describen en la publicación de patente japonesa sin examinar 2004-42017.

**[0050]** Los vidrios metálicos usados en la presente invención se pueden seleccionar adecuadamente de acuerdo con el objetivo. Sin embargo, en todos los casos se utiliza un vidrio metálico con  $\Delta T_x$ , que es el rango de temperatura de líquido sub-enfriado expresado por la ecuación  $\Delta T_x = T_x - T_g$  ( $T_x$ : temperatura de inicio de cristalización,  $T_g$ : temperatura de transición vítrea), que es igual a o mayor de 30° C. Si  $\Delta T_x$  es inferior a 30° C, producirán efectos adversos en la densidad de la capa de vidrio metálico y en la formación de la fase amorfa.

**[0051]** Tales vidrios metálicos incluyen aleaciones de vidrio metálicas metal-metaloide (semimetal), aleaciones de vidrio metálico metal-metal y aleaciones de vidrio metálico magnético duro.

**[0052]** Se sabe que las aleaciones de vidrio metálico metal-metaloides tienen un  $\Delta T_x$  igual o mayor de 35° C. Dependiendo de la composición, se sabe que tienen un gran  $\Delta T_x$ , que es igual o mayor de 50° C. En la presente invención, es más preferible un vidrio metálico con  $\Delta T_x$  igual o mayor de 40° C.

**[0053]** Las aleaciones de vidrio metálico metal-metaloides (semimetal) que contiene Fe como un elemento metálico incluyen, por ejemplo, aleaciones que contengan uno o más de un elemento de entre el grupo de Al, Ga, In, y Sn como elemento metálico, además de Fe y uno o más de un elemento del grupo de P, C, B, Ge y Si como elemento semimetal (elemento metaloide).

**[0054]** Los ejemplos de aleaciones de vidrio metálico metal-metal incluyen aleaciones de vidrio metálico que contienen uno o más de un elemento del grupo de Fe, Co, y Ni como elemento principal, y uno o más de un elemento del grupo de Zr, Nb, Ta, Hf, Mo, Ti, y V, así como B.

**[0055]** En la presente invención, es deseable que un vidrio metálico conste de una pluralidad de elementos y que al menos este contenido un elemento del grupo de Fe, Co, Ni, Ti, Zr, Mg, Cu, Pd, como su componente principal, en el rango del 30 al 80 %-atómico. Además, puede ser incluido al menos un elemento de metal del elemento de grupo VIa (Cr, Mo y W), en el rango del 10 al 40% atómico, y al menos un elemento de metal del elemento del grupo IVb (C, Si, Ge, y Sn), en el intervalo del 1 al 10% atómico. Además, se pueden añadir los elementos tales como Ca, B, Al, Nb, N, Hf, Ta, y P dentro del intervalo del 10% atómico al elemento del grupo del hierro dependiendo del propósito. En estas condiciones, se puede lograr la alta capacidad de formación de vidrio.

**[0056]** La resistencia a la corrosión aumenta drásticamente mediante la inclusión de, al menos, Fe como un elemento componente del vidrio metálico. Es preferible que el contenido de Fe en un vidrio metálico sea del 30 al 80 %-atómico. Si el contenido de Fe es menor del 30% atómico, no puede ser alcanzada de manera suficiente la resistencia a la corrosión. Si el contenido de Fe es mayor que del 80% atómico, es difícil formar un vidrio metálico. El contenido de Fe más preferible es del 35 al 60% atómico. La composición anterior de vidrio metálico contribuye a la formación de una capa de vidrio metálico estable de una fase amorfa, así como a la reducción de la temperatura de procesamiento. Por lo tanto, se puede formar una capa de vidrio metálico de composición y constitución homogénea.

## 2. Laminado de vidrio metálico

**[0057]** En los laminados de vidrio metálico de la presente invención, se formó una capa de vidrio metálico de fase amorfa en la superficie del sustrato, y no existiendo poros continuos (agujeritos) que pasen a través de la capa de vidrio metálico. Con tal capa de vidrio metálico amorfa densa, se pueden lograr funciones tales como excelente resistencia a la corrosión y excelente resistencia al desgaste. El espesor de la capa de vidrio metálico es igual o mayor que 1  $\mu\text{m}$ , preferiblemente igual a o mayor de 10  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente igual o mayor de 100  $\mu\text{m}$ . El límite superior del espesor no se limita y se determina de acuerdo con el propósito. Sin embargo, aproximadamente es normalmente suficiente 1  $\mu\text{m}$  para la resistencia a la corrosión y para la resistencia del sustrato al desgaste.

**[0058]** En la presente invención, se forma una capa de vidrio metálico sobre la superficie del sustrato mediante la solidificación y la laminación de, al menos, parte de la partícula de vidrio metálico en el estado líquido sub-enfriado.

**[0059]** Como procedimiento de revestimiento de metales, existe unión a compresión, chapado y deposición en fase de vapor. Como procedimiento de laminación de vidrio metálico de la presente invención, se utiliza pulverización térmica. La pulverización térmica destaca en el control de la deposición en el estado líquido sub-enfriado.

**[0060]** El estado líquido sub-enfriado es generalmente un estado en el que una masa fundida no se solidifica incluso por debajo del punto de fusión. En la pulverización térmica normal, las partículas de pulverización térmica se expulsan desde la boquilla de una pistola de pulverización térmica y se calientan así por encima del punto de fusión hasta un estado fundido. Si el vidrio metálico se calienta en el rango de temperatura que está por debajo de la temperatura de cristalización de partida, se solidifica de manera segura en un estado amorfo sin una gran influencia de la velocidad de enfriamiento.

**[0061]** Como se observa en la medición del DSC descrito anteriormente, un vidrio metálico de una fase amorfa puede tener un estado líquido sub-enfriado incluso durante el calentamiento.

**[0062]** El estado líquido sub-enfriado tiene insensibilidad a condiciones tales como el cambio de temperatura, presión y caudal durante la deposición. Por lo tanto, se puede obtener una capa de vidrio metálico de una fase amorfa (esto se puede confirmar con un patrón de halo de difracción de rayos X), sin el efecto de la velocidad de enfriamiento para la solidificación, en un rango de condiciones amplio.

**[0063]** En el estado líquido sub-enfriado, la viscosidad del vidrio metálico es baja y muestra flujo viscoso. Por lo tanto, cuando un cristal metálico en estado líquido sub-enfriado impacta la superficie del sustrato, al instante se colapsa y se puede extender finamente por la acumulación de estas salpicaduras.

**[0064]** Además, debido a que las salpicaduras se enfrían en el estado líquido sub-enfriado, sólo se obtiene una fase amorfa sin la formación de una fase cristalina.

**[0065]** En general, en el caso de la pulverización térmica en la atmósfera, el óxido del material de pulverización térmica se incorpora en el revestimiento. Por lo tanto, se ejercen a las propiedades del revestimiento efectos indeseables. Si se permite que el material de pulverización térmica impacte en el estado líquido sub-enfriado, casi no hay efecto de oxidación, incluso si la pulverización térmica se lleva a cabo en la atmósfera.

**[0066]** De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, pueden ser obtenidos por pulverización térmica un revestimiento denso, casi sin poros, de un vidrio metálico amorfo homogéneo. Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención es muy útil para la mejora de la superficie (resistencia al desgaste, resistencia al calor, resistencia a la corrosión, etc.) del sustrato, de acondicionamiento de materiales de revestimiento, y preparación de materiales funcionalmente graduados.

**[0067]** De este modo, en la presente invención, se permite que, al menos, una parte de la partícula de vidrio metálico impacte en la superficie del sustrato en el estado líquido sub-enfriado. Si la superficie de la partícula de vidrio metálico está en un estado fundido, hay menos poros en la capa de vidrio metálico. En el caso de un proceso de calentamiento rápido como pulverización térmica, existen casos en que sólo la superficie de partículas de pulverización térmica está en un estado fundido.

**[0068]** Por lo tanto, en la presente invención, puede formarse una capa de vidrio metálico sobre la superficie del sustrato por solidificación y la laminación de, al menos, parte de las partículas de vidrio metálico en un estado líquido sub-enfriado y laminada sobre la superficie del sustrato.

**[0069]** Cuando las partículas de pulverización térmica cambian a un estado fundido, sin embargo, es necesaria una atención especial porque tiende a ser incorporada una fase cristalina en la capa de vidrio metálico. Si el grado de cristalización de la capa de vidrio metálico es de aproximadamente el 20%, hay menos efecto sobre propiedades tales como resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, el grado de cristalización es igual a o menor del 10%. El grado de cristalización puede ser determinado con DSC midiendo el área del pico exotérmico de la temperatura inicio de la cristalización (Tx). Incluso si se incorpora una fase cristalina parcialmente en la capa de vidrio metálico de fase amorfa, la cristalización total no se llevará a cabo con el tiempo a diferencia del caso del metal amorfo convencional.

**[0070]** El revestimiento pulverizado térmico refleja la morfología de la salpicadura cuando la partícula de vidrio metálico golpea la superficie del sustrato (forma de la partícula de pulverización térmica en la superficie del sustrato después del golpe).

**[0071]** Cuando fueron observadas con un microscopio electrónico una sección transversal y superficies (lado del sustrato o lado no-sustrato) de la capa de vidrio metálico, se observó la laminación de salpicaduras finamente colapsadas desde una forma circular a una forma ovalada en la capa de vidrio metálico. Se considera que esto es causado porque la partícula de vidrio metálico impacta sobre la superficie del sustrato en el estado líquido sub-enfriado.

**[0072]** Se observó a veces laminación de la salpicadura, en la que existe un núcleo que se aplastó finamente en una forma entre circular y oval en el centro y extendiéndose desde allí finamente secciones de salpicaduras alrededor de dicho núcleo. Esto es probablemente causado porque la partícula de vidrio metálico impactó la superficie del sustrato, cuya superficie estaba en un estado fundido mientras la sección central estaba en el estado líquido sub-enfriado.

**[0073]** En general, se puede obtener un revestimiento más grueso (igual o mayor de 100  $\mu\text{m}$ ) por pulverización térmica que por chapado o deposición de vapor. Por lo tanto, la pulverización térmica se aplica con el fin de impartir resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, resistencia al calor, y otras funcionalidades. Sin embargo, el revestimiento pulverizado térmico de metal tiene numerosos poros. Como resultado de ello, el revestimiento pulverizado térmico de metal puede ser sólo usado principalmente para la formación de un recubrimiento del tipo de ánodo de sacrificio, y el uso en ambientes corrosivos severos tales como plantas químicas ha sido difícil.

**[0074]** Por otra parte, el revestimiento por pulverizado térmico de la presente invención es extremadamente denso, y también soluciona el problema de la pulverización térmica convencional.

**[0075]** Por ejemplo, en la publicación de patente japonesa sin examinar S61-217568, se da a conocer un procedimiento de formación, de acuerdo con la pulverización de plasma, de un producto de metal amorfo en un gas inerte. En la publicación de patente japonesa sin examinar H05-195107, se da a conocer un procedimiento de formación, de acuerdo con la pulverización de plasma, de carburos y nitruros de metales de transición sobre un sustrato. De acuerdo con este procedimiento, puede ser formado un metal amorfo con alta resistencia a la tracción. Sin embargo, la productividad es inestable debido a que el metal amorfo se forma mediante enfriamiento rápido en la superficie del sustrato. Si se enfría lentamente, hay un problema de cristalización. Si el propósito del producto es una aplicación a las partes deslizantes de un automóvil, hay un problema en la fiabilidad.

**[0076]** En la publicación de patente japonesa sin examinar S63-4031, se da a conocer un procedimiento en el que se hace la materia prima amorfa mediante aleación mecánica, y luego el material obtenido es extrudido en caliente para mantener un estado amorfo. Sin embargo, incluso con este procedimiento, la cristalización es inevitable durante el enfriamiento lento de la extrusión en caliente.

**[0077]** Por otra parte, en la publicación de patente japonesa sin examinar H08-176783, se da a conocer un procedimiento de deposición, en el que la materia prima de polvo amorfo que contiene, al menos, un elemento del grupo de hierro, níquel y cobalto se preparó mediante aleación mecánica, y el material obtenido material fue pulverizado térmicamente. Aunque se espera una gran mejora, también se formó una capa amorfa mediante pulverización térmica a través de un rápido enfriamiento en la superficie del sustrato. Por lo tanto, no es satisfactoria la formación de una película densa y la unión en la interfaz.

**[0078]** Otsubo et al. (Japan Thermal Spraying Society, 2003 National Conference (fall), pp. 37-38) ha revelado el recubrimiento pulverizado térmico amorfo utilizando aleación de Fe-Cr-Mo-(C, B, P). Sin embargo, el propósito no es el de unión con el sustrato, y no se describe nada en relación con el sustrato y las condiciones de formación de un recubrimiento de pulverización térmica de fase amorfa densa. Téngase en cuenta también Otsubo et al. ; Formation of Amorphous Fe-Cr-Mo-8P-2C Coatings by the high Velocity Oxy-Fuel Process', Journal of Thermal Spray Technology, December 2000.

**[0079]** En la presente invención, como materia prima se utiliza la partícula de vidrio metálico de fase amorfa.

**[0080]** La forma de la partícula de vidrio metálico no está limitada en particular, e incluye placas, lascas, partículas y polvo. Preferiblemente son partículas o polvo. En cuanto al procedimiento de preparación de partículas de vidrio metálico, existe atomización, aleación química, y aleación mecánica. Atendiendo a la productividad, resulta preferible la preparación mediante atomización.

**[0081]** El tamaño máximo de partícula de las partículas de vidrio metálico es preferiblemente igual o inferior a 80  $\mu\text{m}$ , y

más preferiblemente igual o inferior a 50  $\mu\text{m}$ . El tamaño medio de partícula de las partículas de vidrio metálico es preferiblemente de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ . Cuanto más fino es el tamaño de partícula, más homogéneo el recubrimiento. Sin embargo, propiedades tales como fluidez de polvo son pobres en el suministro de partículas de vidrio metálico finas a la boquilla de pulverización térmica, dando lugar a una pobre manejabilidad y productividad. Si el tamaño de partícula es demasiado grande, la laminación puede llegar a ser difícil, o no puede ser obtenido un recubrimiento de pulverización térmica de alta calidad.

**[0082]** Puesto que se utiliza un vidrio metálico con el rango de temperatura de líquido sub-enfriado  $\Delta T_x$  igual o mayor de 30 ° C, se puede formar una densa capa de vidrio metálico, sin agujeritos, de una fase amorfa. La porosidad de la capa de vidrio metálico formado es igual a o menor del 2%. Si la porosidad es superior al 2%, será causado un efecto indeseable a las propiedades que incluyen resistencia a la corrosión. El porcentaje máximo de área de poros puede ser adoptado como la porosidad mediante el análisis de una imagen en sección transversal arbitraria de la capa de vidrio metálico.

**[0083]** La densidad de la capa de vidrio metálico de la presente invención es del 80 al 100% de la densidad real del vidrio metálico.

**[0084]** En la presente invención, la carga de temperatura en el sustrato es igual o mayor de 100 ° C, normalmente necesaria con el fin de obtener una interfaz de unión de alto grado. La carga de temperatura es preferiblemente igual o mayor de 200 ° C, y más preferiblemente igual o mayor a 250 ° C. El límite superior de la carga de temperatura no está restringido; sin embargo, normalmente es igual o menor que la temperatura de transición vítrea.

**[0085]** Ejemplos de sustratos son metales de uso general, tales como hierro, aluminio, y acero inoxidable, cerámica, vidrio, y algunos plásticos resistentes al calor tales como poliimidas. En particular, son preferibles materiales metálicos como el cobre y el acero inoxidable, que tienen alta resistencia térmica, alta capacidad térmica, y alta conductividad térmica. Se pueden utilizar también metales ligeros tales como aluminio, magnesio y sus aleaciones, cuyo peso específico es igual a o menor que 3,0.

**[0086]** Además, el sustrato se usa normalmente después de tratamiento de corrugado superficial por un procedimiento conocido públicamente, tal como tratamiento de granallado con el fin de aumentar la unión con la capa de vidrio metálico.

**[0087]** La pulverización térmica es un procedimiento de revestimiento en el que un material en forma de barra, o pulverulento de pulverización térmica se calienta con una llama de combustión o con energía eléctrica, y las partículas de pulverización térmica se pulverizan sobre la superficie del sustrato. Existen pulverización de plasma atmosférica, pulverización de plasma a vacío, pulverización térmica de llama, pulverización térmica de oxígeno-combustible a alta velocidad (HVOF), pulverización térmica de arco y pulverización en frío. Por ejemplo, en la pulverización térmica de oxígeno-combustible a alta velocidad, un material en polvo de pulverización térmica es introducido en la llama para calentarse y ser acelerado.

**[0088]** En la presente invención, la pulverización térmica de oxígeno-combustible a alta velocidad es especialmente superior, con el fin de obtener una recubrimiento fase amorfa de alta densidad.

**[0089]** La pulverización en frío es aplicable para una aleación de vidrio metálico con un rango de temperatura de líquido sub-enfriado relativamente bajo.

**[0090]** La figura 1 es una vista esquemática de un ejemplo de sistemas de pulverización térmica de oxígeno-combustible a alta velocidad (HVOF). Como se muestra en la figura, el sistema HVOF está equipado con una pistola térmica de pulverización 10, siendo suministrados combustible y oxígeno desde la base (lado izquierdo en la figura) de la pistola de pulverización térmica 10 a través de la tubería de combustible 12 y la tubería de oxígeno 14, respectivamente, y formándose una llama de combustión a alta velocidad (llama de gas) 16 en el borde de llama (lado derecho en la figura) de la pistola de pulverización térmica 10. Una tubería de suministro 18 del material de pulverización térmica está dispuesta próxima del borde de llama la pistola de pulverización térmica 10, y el material en polvo de pulverización térmica es alimentado a presión desde la tubería 18 con un gas portador (por ejemplo,  $\text{N}_2$  gaseoso).

**[0091]** Las partículas de polvo de pulverización térmica suministradas a través de la tubería 18 se calientan y son aceleradas por la llama de gas 16. Las partículas calentadas (partículas de pulverización térmica) 20 impactan en la superficie del sustrato 22 a alta velocidad, y se enfrían en la citada superficie del sustrato solidificándose para formar salpicaduras planas. El revestimiento de pulverización térmica 24 se conforma mediante la acumulación de estas salpicaduras.

**[0092]** Como combustible se pueden utilizar queroseno, acetileno, hidrógeno, propano, propileno, o similares.

**[0093]** La presente invención es, básicamente, para la laminación apretada de una película densa sobre el sustrato; sin embargo, también se pueden producir laminados con varios patrones.

**[0094]** Por ejemplo, si la superficie del sustrato tiene una máscara y se forma una capa de vidrio metálico sólo en la región sin máscara es posible formar en la superficie del sustrato una capa de vidrio metálico con un patrón.

**[0095]** Además, es posible formar en la superficie del sustrato un patrón cóncavo-convexo y formar una capa de vidrio metálico sobre la superficie.

**[0096]** Como se describirá más adelante, también es posible transferir un patrón cóncavo-convexo o una superficie especular sobre una superficie de capa de vidrio metálico, presionando la capa de vidrio metálico después de formarse sobre la superficie del sustrato.

**[0097]** Por lo tanto, pueden obtenerse productos laminados de vidrio metálico con diversas formas y modelos ajustando las condiciones de pulverización térmica o mediante la aplicación de máscaras y otros procesos.

**[0098]** Los productos laminados de la presente invención pueden utilizarse para diversas aplicaciones. Por ejemplo, es posible la aplicación a un modelo de electrodo de gran superficie, que necesita resistencia a la corrosión.

**[0099]** Además, es posible variar la fuerza de adhesión del laminado y las propiedades como material de revestimiento mediante la formación, previamente, de un patrón convexo-cóncavo sobre la superficie del sustrato.

**[0100]** Además, se puede obtener un vidrio metálico masivo de una fase amorfa, eliminando el sustrato del producto laminado de vidrio metálico de la presente invención.

**[0101]** El sustrato se puede eliminar por procedimientos conocidos públicamente tales como disolución o corte. Si la adhesión entre el sustrato y la capa de vidrio metálico es dificultada previamente, el sustrato puede ser fácilmente separado del producto laminado. Por ejemplo, si la superficie del sustrato se hace plana y lisa como la superficie de un espejo, el sustrato puede ser fácilmente separado por un ligero impacto sobre el producto laminado. El sustrato también puede ser separado utilizando una diferencia de coeficiente de expansión lineal entre el sustrato y el vidrio metálico. Cuando se fabrica un vidrio metálico masivo utilizando un sustrato que tiene un patrón cóncavo-convexo predefinido en la superficie, puede ser transferido el patrón cóncavo-convexo con una buena precisión dimensional. Así, es posible utilizarlo como una matriz. Un patrón cóncavo-convexo o superficie especular también puede ser transferido al vidrio metálico mediante prensado.

**[0102]** En la presente invención, es posible formar una capa de vidrio metálico amorfo gruesa con un área grande; así, se puede formar una capa de vidrio metálico de espesor y tamaño deseados. En consecuencia, pueden ser fácilmente obtenidos productos laminados en vidrio metálico y vidrio metálico masivo con variadas y complejas formas.

**[0103]** Los productos laminados en vidrio y el vidrio metálico masivo obtenidos en la presente invención se pueden utilizar en diversas aplicaciones, tales como piezas de deslizamiento para automóviles, electrodos, y carcasas de equipos electrónicos. La aplicación para material termoeléctrico, material de almacenamiento de hidrógeno, y de membrana de separación de hidrógeno también pueden ser consideradas como aplicaciones especiales.

**[0104]** Un vidrio metálico a base de hierro con una excelente resistencia a corrosión es adecuado para su utilización en separadores de pilas de combustible. Las siguientes aplicaciones son posibles en el campo de los separadores: la formación de una capa de vidrio metálico sobre la superficie de un material ligero (por ejemplo, aluminio) separador (para prevención de corrosión, reducción de peso), la formación de una capa de vidrio metálico sobre el patrón de paso de flujo de un material de base (para prevención de corrosión), y la formación de patrón de paso de flujo tipo hembra contra el patrón de paso de flujo de tipo macho.

**[0105]** En el caso de un laminado con vidrio metálico a base de Zr, el vidrio metálico, en una atmósfera de hidrógeno, absorbe hidrógeno, dando lugar a un cambio en las propiedades eléctricas. Además, el laminado tiene propiedades para separación del hidrógeno. Por lo tanto, el laminado es adecuado para un sensor de hidrógeno o para una membrana de separación de hidrógeno. En particular, un tubo de metal poroso pulverizado térmicamente se puede aplicar adecuadamente a un reactor de membrana para la separación de hidrógeno.

### 3. Producto laminado en vidrio metálico moldeado-estampado

**[0106]** El vidrio metálico es excelente en dureza, solidez, resistencia a calor y resistencia a corrosión, incluyendo resistencia contra erosión y corrosión, en comparación con la aleación amorfa convencional. Además, la capacidad de procesamiento del vidrio metálico también es excelente debido a que la tensión de fluencia disminuye marcadamente en el rango de temperatura de líquido sub-enfriado; por lo tanto, se convierte en un material de flujo viscoso.

**[0107]** Por consiguiente, es concebible formar material masivo de vidrio metálico primero y luego conformarlo en el margen de temperatura de líquido sub-enfriado. Sin embargo, por el procedimiento convencional, el enfriamiento toma tiempo y la velocidad de enfriamiento se vuelve lenta si el tamaño del material masivo es grande. Como resultado de ello, es difícil obtener un amplio material masivo sin cristalización.

**[0108]** Por otro lado, si un vidrio metálico puede ser laminado en cualquier tamaño sobre un sustrato y cualquier modelo deseado puede moldearse fácilmente en la superficie de la capa de vidrio metálico, puede proporcionarse al sustrato la funcionalidad de vidrio metálico, independientemente del tamaño del sustrato. Además, si se utilizan como sustrato para el laminado un material ligero y un material de uso general, pueden alcanzarse tanto la reducción de peso como la reducción de coste de material.

**[0109]** Como procedimiento de revestimiento de la superficie del sustrato con vidrio metálico, se utiliza generalmente un procedimiento de deposición física en fase de vapor, tal como deposición catódica.

**[0110]** Sin embargo, por este procedimiento sólo puede formarse una fina capa de vidrio metálico, y no puede lograrse un suficiente espesor de película necesario para el procesamiento posterior. Además, es difícil alcanzar un área de revestimiento amplia.

**[0111]** En el caso de un sistema húmedo tal como chapado, las condiciones de deposición son delicadas, y es difícil lograr una composición estable.

**[0112]** En la publicación de patente japonesa sin examinar H11-33746, se describe un procedimiento en el que una placa de vidrio metálico (espesor: 1 mm) se superpone a otra placa de metal, y luego son unidas mediante prensado en estado líquido sub-enfriado. Con el fin de unir las fuertemente por este procedimiento, es necesaria la formación de nuevas superficies. Por lo tanto, la deformación de los dos materiales de placa es inevitable. Además, como se ha descrito anteriormente, es difícil obtener un material masivo de vidrio metálico amplio sin cristalización; por tanto, el procedimiento convencional no es adecuado para utilizarse para gran superficie.

**[0113]** Se presenta también un artículo estampado que es un laminado de vidrio metálico sobre una superficie de sustrato y con una concreta superficie cóncavo convexo y de espejo sobre la superficie de vidrio metálico, y un procedimiento de fabricación sencillo del mismo.

**[0114]** Los presentes inventores han encontrado que el producto laminado obtenido por pulverización térmica del polvo de vidrio metálico era un producto laminado en el que sobre el sustrato estaba firmemente laminada una capa de vidrio

metálico gruesa de una fase amorfa. Los presentes inventores también han encontrado que podría ser muy bien transferido un patón de una matriz sobre la superficie de vidrio metálico del producto laminado, prensando la superficie de la capa vidrio metálico con una matriz en el rango de temperatura de líquido sub-enfriado.

**[0115]** Por tanto, un artículo estampado preferible se caracteriza porque una capa de vidrio metálico está laminada sobre la superficie del sustrato, conformando en la superficie de la capa de vidrio metálico un patrón cóncavo-convexo y/o una superficie lisa a modo de espejo.

**[0116]** El producto laminado en vidrio metálico mencionado anteriormente se puede utilizar convenientemente para un tal artículo estampado.

**[0117]** En un artículo estampado, el espesor de la capa de vidrio metálico en la sección delgada es preferentemente igual o superior a 0,1 mm.

**[0118]** Además, en un artículo estampado, es preferible que el vidrio metálico contenga del 30 al 80% atómico de átomos de Fe.

**[0119]** Además, en un artículo estampado, el peso específico del sustrato puede ser igual o inferior a 3,0.

**[0120]** El procedimiento para fabricación de un artículo estampado puede comprender:

una etapa en la que una capa de vidrio metálico se lamina sobre la superficie del sustrato; y

una etapa en la que el patrón de una matriz es transferido a la superficie de la capa vidrio metálico mediante prensado, con una matriz, de la superficie de la capa de vidrio metálico anteriormente mencionada en el rango de temperatura de líquido sub-enfriado.

**[0121]** En tal procedimiento, es preferible que una capa de vidrio metálico sea laminada sobre la superficie del sustrato mediante pulverización térmica oxígeno-combustible a alta velocidad de partículas de vidrio metálico.

**[0122]** Además, en tal procedimiento, es preferible que el grosor de la capa de vidrio metálico sea igual o superior a 0,1  $\mu\text{m}$  en la etapa de laminación del vidrio metálico sobre la superficie del sustrato.

**[0123]** Además, en tal procedimiento, es preferible que el grosor de la capa de vidrio metálico, después de la transferencia de un patrón, sea igual o superior a 0,1  $\mu\text{m}$  en la sección delgada.

**[0124]** En la figura 2, un artículo moldeado 110 con un patrón cóncavo-convexo en la superficie, se muestra como ejemplo de artículo estampado (en adelante puede ser referido simplemente como "artículo moldeado").

**[0125]** En el artículo moldeado 110 de la figura 2, sobre la superficie del sustrato 112 se lamina una capa de vidrio metálico 114, y sobre la superficie de la capa de vidrio metálico 114 se conforma un patrón cóncavo-convexo 116.

**[0126]** En el artículo moldeado estampado, como se muestra la figura 3, las capas de vidrio metálico 114a y 114b con respectivos patrones cóncavo-convexos predeterminados 116a y 116b, se pueden formar en ambas superficies del sustrato 112.

**[0127]** En el artículo moldeado, una capa de vidrio cristal metálico puede laminarse en una parte de o en toda la superficie del sustrato. El patrón formado sobre la superficie se puede seleccionar a voluntad para cada superficie.

**[0128]** El vidrio metálico tiene un amplio rango de temperatura de líquido sub-enfriado y tiene muy baja viscosidad en estado líquido sub-enfriado. Por lo tanto, prensando el vidrio metálico, en tal rango de temperatura, con una matriz puede transferirse a la superficie un patrón cóncavo-convexo preciso.

**[0129]** Un artículo laminado puede ser preparado mediante la formación de una capa de vidrio metálico sobre la superficie del sustrato, y luego transferirse a la capa de vidrio metálico el patrón de una matriz para así obtener un artículo moldeado. Esto se consigue prensando la superficie de la capa de vidrio metálico con una matriz en el rango de temperatura de líquido sub-enfriado.

**[0130]** Por ejemplo, como se muestra en la figura 4, el artículo moldeado 110 de la figura 2 se puede obtener mediante las siguientes etapas:

(i) una etapa en la que la capa de cristal metálico 114 se forma sobre la superficie del sustrato 112 para preparar el laminado 118; y

(ii) una etapa en la que el patrón cóncavo-convexo previsto 116 se conforma en la superficie de la capa de vidrio metálico 114 por prensado, con la matriz 120 con un patrón predeterminado, la superficie de la capa de vidrio metálico 114 del laminado 118 en el estado líquido sub-enfriado, transfiriéndose el patrón de la matriz 120 a la capa de vidrio metálico 114.

**[0131]** Como se muestra en la figura 5, el artículo moldeado 110 de la figura 3 también se puede obtener mediante las siguientes etapas:

(i) una etapa en la que se forman capas de vidrio metálico 114a y 114b en ambas superficies del sustrato 112, respectivamente, para preparar el artículo laminado 118; y

(ii) una etapa en la que los patrones cóncavo-convexos pretendidos 116a y 116b, se conforman en las superficies de las capas de vidrio metálico 114a y 114b, respectivamente, mediante prensado, con las matrices 120a y 120b con los patrones predeterminados, estando ambas superficies del vidrio metálico capas 114a y 114b del artículo laminado 118 en el estado líquido sub-enfriado y transfiriéndose los patrones de las matrices 120a y 120b a las capas de vidrio metálico 114a y 114b, respectivamente.

**[0132]** Un procedimiento como éste se puede aplicar de manera similar al caso en el que una capa de vidrio metálico es laminada sobre la totalidad superficie del sustrato, y puede conformarse un patrón deseado sobre la superficie de la capa de vidrio metálico mediante la transferencia del patrón utilizando una matriz adecuada.

**[0133]** Si para transferir el patrón se utiliza una matriz que tenga una superficie altamente lisa, se puede preparar una superficie especular. Se puede utilizar también una matriz que tiene tanto un patrón cóncavo-convexo como una superficie lisa.

**[0134]** El espesor de la película de la capa de vidrio metálico para estampado es preferiblemente igual o superior a 0,1  $\mu\text{m}$  en la sección delgada desde el punto de vista de propiedades tales como la resistencia a corrosión

- 5 **[0135]** Pueden ser utilizados procedimientos públicamente conocidos para el prensado; sin embargo, en la presente invención, es necesario calentar la capa de vidrio metálico para prensarlo en el rango de temperatura de líquido sub-enfriado para alcanzar el estado líquido sub-enfriado. Mediante el suministro de calor a la capa de vidrio metálico (o laminado), la capa de vidrio metálico puede ser llevada al estado líquido sub-enfriado. Alternativamente, el calor puede ser suministrado a la capa de vidrio metálico desde la matriz, o pueden combinarse ambos procedimientos
- 10 **[0136]** En la presente invención, otras medidas conocidas públicamente tales como tratamiento térmico y tratamiento de prensado se pueden incorporar según sea necesario si no producen problemas.
- 15 **[0137]** En un artículo estampado, un vidrio metálico producido de acuerdo con la invención con rango  $\Delta T_x$  de temperatura de líquido sub-enfriado igual o mayor de  $30^\circ\text{C}$  puede ser utilizado de manera conveniente. Aquí,  $\Delta T_x$  se expresa con la siguiente ecuación,  $\Delta T_x = T_x - T_g$  ( $T_x$ : temperatura de inicio de cristalización,  $T_g$ : temperatura de transición vítrea)
- 20 **[0138]** Cuanto mayor sea el  $\Delta T_x$ , más estable es el estado líquido sub-enfriado, y el control en la laminación y transferencia del patrón resulta fácil. Por lo tanto, en la presente invención,  $\Delta T_x$  del vidrio metálico es igual o mayor de  $30^\circ\text{C}$ , y preferiblemente igual o mayor de  $40^\circ\text{C}$ .
- 25 **[0139]** A continuación, se explicará la laminación con una capa de vidrio metálico.
- 30 **[0140]** En la laminación de la superficie del sustrato con una capa de vidrio metálico, es necesario conseguir un espesor suficiente para que un patrón cóncavo-convexo y una superficie de espejo deseadas, se puedan formar durante la transferencia, por prensado, del patrón. El espesor de la capa de vidrio metálico (espesor de la capa de vidrio metálico antes de la transferencia de patrón) del artículo laminado puede ser elegido en función de la anchura, profundidad y densidad del patrón a transferir y el propósito. Por ejemplo, cuando el espesor deseado en la sección delgada de la capa de vidrio metálico es igual o superior a  $0,1\ \mu\text{m}$ , el espesor debe ser de al menos  $0,1\ \mu\text{m}$ , y preferiblemente debería ser igual o superior a  $1\ \mu\text{m}$ . El límite superior del espesor para la capa de vidrio metálico de la lámina no está restringido. Sin embargo, si la capa de vidrio metálico es demasiado gruesa, no es económico, y normalmente será igual o inferior a  $5\ \mu\text{m}$ .
- 35 **[0141]** En un artículo moldeado, si la capa de vidrio metálico contiene demasiados poros y fases cristalinas, se ven socavadas las excelentes propiedades del vidrio metálico. Por consiguiente, cuando una capa de vidrio metálico se lamina sobre el sustrato, es deseable obtener un laminado de una fase amorfa homogénea densa. Además, es importante que la capa de vidrio metálico y el sustrato sean firmemente unidos en la laminación.
- 40 **[0142]** Como el artículo laminado de este tipo, se utiliza adecuadamente el laminado de vidrio metálico anteriormente mencionado, y la pulverización térmica es adecuadamente utilizada como procedimiento de laminación de una capa de vidrio metálico sobre el sustrato. En la pulverización térmica, es deseable para formar firmemente, sobre el sustrato, un revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico de una fase amorfa homogénea permitiendo que, al menos, parte de las partículas de vidrio metálico impacten en la superficie del sustrato en el estado líquido sub-enfriado. A fin de aumentar la fuerza de unión, normalmente se lleva a cabo sobre la superficie del sustrato un tratamiento superficial de corrugado.
- 45 **[0143]** De acuerdo con este procedimiento, puede formarse una densa capa amorfa de vidrio metálico por pulverización térmica de vidrio metálico sobre la superficie de materiales tales como metales, aleaciones, cerámicas y resinas. En particular, los materiales metálicos tales como cobre y acero inoxidable, que tienen alta resistencia al calor, capacidad de calentamiento, y conductividad térmica, se puede recubrir adecuadamente mediante pulverización térmica.
- 50 **[0144]** Además, también se pueden utilizar materiales con pequeños pesos específicos, por ejemplo, aluminio, magnesio, y sus aleaciones, que tienen un peso específico que es igual o inferior a 3,0.
- 55 **[0145]** En la presente invención, el tamaño y la forma del sustrato son arbitrarios, y no existe limitación alguna. En la laminación por pulverización térmica, no hay deformación del sustrato, que está presente en la unión por laminación a presión. Por lo tanto, la forma del sustrato puede ser mantenida, como es, en el artículo estampado.
- 60 **[0146]** La reducción de peso y costes, que han sido difíciles de lograr en el pasado, son posibles con el artículo laminado con un sustrato de aluminio.
- 65 **[0147]** Un revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico se puede formar con un espesor de película uniforme; alternativamente, se puede formar una película graduada según sea necesario.
- [0148]** La superficie microscópica de un revestimiento pulverizado térmico no es lisa debido a la acumulación salpicaduras. Como se ha descrito anteriormente, sin embargo, se puede obtener fácilmente una superficie lisa, transfiriendo un patrón en el estado líquido sub-enfriado.
- [0149]** Pueden elegirse tamaños y formas deseadas para los artículos estampados, y puede lograrse una excelente funcionalidad por medio de la capa de vidrio metálico. Por lo tanto, son componentes funcionales útiles utilizados en diversos campos. Los ejemplos incluyen diversos componentes masivos tales como placas bipolares (separadores) para pilas de combustible, electrodos para electrólisis del agua y síntesis orgánica, y componentes ópticos tales como espejo poligonal y rallado.
- [0150]** En ambas superficies de una placa bipolar para la célula de combustible, están normalmente tallados pasajes para circulación de gas de manera que el combustible hidrógeno y oxígeno (aire) circule en contacto uniforme con la totalidad de la superficie de una membrana de intercambio de iones. La profundidad del pasaje de circulación es normalmente aproximadamente de  $0,5\ \text{mm}$ , y la anchura es aproximadamente de  $1\ \text{mm}$  a varios  $\text{mm}$ . Normalmente se utiliza material de carbono para la placa bipolar, y el tallado se lleva a cabo normalmente con una máquina herramienta de NC (Numeric Control [control numérico]). Lo que es muy lento y muy caro. Además, la reducción de peso de la pila de combustible es también una de las cuestiones importantes.
- [0151]** De acuerdo con la presente invención, tales pasajes de circulación pueden ser fácilmente formados mediante el patrón transferido, y también puede ser resuelta la cuestión de reducción de peso. Son también requisitos para las

placas bipolares, buena conductividad eléctrica, resistencia a ambientes severamente corrosivos, variación de tamaño pequeña, e idoneidad para procesamiento de alta precisión. Los artículos moldeados pueden satisfacer todas estas cuestiones.

**[0152]** La eficacia de electrólisis y la resistencia a corrosión son requisitos para los electrodos utilizados para la electrólisis de soluciones acuosas diferentes incluyendo la solución acuosa de cloruro de sodio y también para los electrodos utilizados para la síntesis orgánica. En la publicación de patente japonesa sin examinar mencionada anteriormente H09-279318, se informa que un vidrio metálico en el que el Pd y el Pt son elementos esenciales, resulta deseable como material para electrodos. Sin embargo, metales nobles tales como Pt son muy caros, y resulta deseable reducir su utilización.

**[0153]** Si para estos electrodos se utilizan artículos estampados en T, el empleo de vidrio metálico puede reducirse. Además, el modelado convexo-cóncavo sobre la capa de vidrio metálico aumentará el área superficial, lo que contribuye a la miniaturización de los electrodos.

**[0154]** Es requerida la reducción de peso de los diversos componentes ópticos tales como espejos poligonales. Si se lamina vidrio metálico sobre la superficie del sustrato y luego un patrón convexo-cóncavo de espejo superficial preciso se transfiere por prensado a la superficie, se puede lograr reducción de peso. La excelente solidez y resistencia a desgaste de la capa de vidrio metálico resultan ser ventajas adicionales.

#### 4. Artículo laminado compuesto de material de base poroso y vidrio metálico

**[0155]** En el pasado, han sido investigadas las membranas permeables a diversos gases. Últimamente, se ha vuelto alto el interés por un combustible de hidrógeno como energía limpia; por tanto, ha aumentado la necesidad de membranas de separación de hidrógeno en relación con el desarrollo de pilas de combustible.

**[0156]** La membrana separadora de hidrógeno a base de una película de metal con permeabilidad selectiva de hidrógeno se utiliza para la producción de hidrógeno de alta pureza. El principio es que se permite que un gas de partida (mezcla gaseosa que contiene hidrógeno) de alta presión se ponga en contacto con un lado de una membrana metálica permeable a hidrógeno, y sólo se permite el paso de hidrógeno a través de la membrana; Por lo tanto, en el lado opuesto se obtiene hidrógeno de alta pureza. Las membranas metálicas a base de Pd que contienen Pd o aleaciones de Pd (por ejemplo, aleaciones de Pd-Ag) tienen alta selectividad de hidrógeno y una alta tasa de permeabilidad a hidrógeno. Como resultado de lo cual son a menudo utilizadas como una membrana de separación de hidrógeno.

**[0157]** Sin embargo, el Pd es un metal noble muy caro, y resulta codiciado un producto alternativo que está hecho de un material menos costoso que el Pd y aleaciones Pd. Como producto alternativo al Pd y aleaciones de Pd, por ejemplo, se describe una membrana de separación de hidrógeno, hecha a base de una hoja de aleación de niobio cuya estructura cristalina es amorfa en la publicación de patente japonesa sin examinar 2.004-42,017. Debido a que la separación de hidrógeno se lleva a cabo normalmente en el rango de temperaturas de iguales o mayores de unos pocos cientos de grados, no se ha obtenido material alguno satisfactorio en términos de estabilidad.

**[0158]** Con el fin de aumentar el rendimiento de permeabilidad a hidrógeno, es deseable aumentar la tasa de permeabilidad a hidrógeno mediante el adelgazamiento de la película metálica y así aumentar la diferencia de presión entre ambos lados de membrana de separación de hidrógeno. Sin embargo, si la película de metal se adelgaza, no puede alcanzarse la resistencia mecánica para resistir la diferencia de presión. Por lo tanto, se han hecho intentos para lograr el adelgazamiento de la película metálica y también para lograr la resistencia mecánica mediante formación de una película metálica permeable a hidrógeno sobre un material de base poroso.

**[0159]** Un procedimiento para formar una película metálica permeable a hidrógeno sobre un material base poroso se describe, por ejemplo, en la publicación de patente japonesa sin examinar H05-76738. En este procedimiento, una película a base de Pd, que fue adelgazada por laminación, se unió sobre la base metálica porosa para preparar una membrana de separación de hidrógeno.

**[0160]** Sin embargo, existen numerosas ocasiones, en las que en la película adelgazada por laminado, están presentes materiales extraños, con diámetros de varios mm, entre un rodillo y una placa de material matriz a laminar. Es difícil eliminar completamente estos materiales extraños. Como resultado de ello, se encuentran materiales extraños atrapados en el momento de la laminación, y a veces se producen defectos que pasan a través de la dirección de espesor. Además, una película delgada es frágil y se carga eléctricamente fácilmente. Por lo tanto, se dificulta el manejo durante el proceso lo que a menudo se traduce en un bajo rendimiento.

**[0161]** Además, con el fin de preparar una hoja de aleación mediante laminado, resultan necesarias condiciones de laminado especiales y la repetición de etapas de recocido. Como resultado de ello, el costo de producción será extremadamente alto. Si el recocido se repite durante la preparación de una hoja, a menudo tendrá lugar la segregación de los elementos en la lámina. Además, la operación debe llevarse a cabo en una atmósfera de gas inerte con el fin de prevenir la oxidación de la aleación. Si las etapas de laminación y de recocido se llevan a cabo en una atmósfera de gas inerte, el tamaño del equipo se volverá muy grande.

**[0162]** En la publicación de patente japonesa sin examinar H05-123548, se describe la formación de una película a base de Pd, mediante chapado, sobre la superficie de un metal poroso.

**[0163]** Además, en la publicación de patente japonesa sin examinar H10-297906, se describe la formación de una película a base de Pd, por deposición en fase de vapor, sobre en la superficie de un material de base metálico poroso.

**[0164]** Aunque es posible formar una película directamente sobre la superficie del material de base poroso mediante chapado o deposición en fase de vapor, pasando tiempo los poros del material poroso se cierran por completo; por lo tanto, la productividad es baja. Además, el espesor de la película es delgado en el centro de un poro. Por lo tanto, existen problemas porque la resistencia a la presión no es suficiente y porque es difícil eliminar completamente los

agujeritos.

**[0165]** En la publicación de patente japonesa sin examinar H06-91144, se describe la formación de una película a base de Pd, mediante pulverización de plasma a vacío, sobre la superficie de un material poroso.

**[0166]** La pulverización de plasma al vacío se lleva a cabo en una cámara de presión reducida y en una atmósfera sin oxígeno. Por tanto, no tiene lugar la oxidación del material de pulverización, y puede lograrse un revestimiento de alta pureza. Sin embargo, el revestimiento por pulverización es generalmente poroso, y su aplicación sin tratamiento adicional a una membrana de separación de hidrógeno es difícil.

**[0167]** La presente invención resuelve estos problemas proporcionando un artículo laminado de vidrio metálico que está hecho de un material de base porosa y una película metálica delgada y que es utilizable como una membrana de separación de gas. La presente invención también proporciona un procedimiento simple de fabricación.

**[0168]** Los presentes inventores han encontrado que una densa capa de pulverización térmica de vidrio metálico, sin agujeritos, de una fase amorfa homogénea podría ser fácilmente laminada sobre la superficie del material de base poroso mediante la pulverización térmica de un vidrio metálico sobre la superficie del material de base porosa. Los presentes inventores también han encontrado que si se utiliza un vidrio metálico con permeabilidad selectiva a un gas específico, tal como hidrógeno, el artículo laminado de vidrio metálico obtenido podría utilizarse satisfactoriamente como una membrana de separación de gas incluso sin sellar.

**[0169]** Por lo tanto, el artículo laminado de vidrio metálico fabricado de acuerdo con la presente invención se caracteriza en que un revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico sin agujeritos se lamina sobre la superficie de un material base poroso.

**[0170]** En el vidrio metálico de la presente invención es preferible que el revestimiento de pulverización térmica tenga permeabilidad selectiva de gas, y siendo más preferible que el gas seleccionado sea hidrógeno.

**[0171]** Además, es preferible que el espesor de la capa de pulverización térmica de vidrio metálico sea de 1 a 1.000  $\mu\text{m}$ .

**[0172]** Además, es preferible que el diámetro de poro del material de base porosa se encuentre en el intervalo de 0,1 a 1000  $\mu\text{m}$ .

**[0173]** Además, es preferible que la forma del artículo laminado de vidrio metálico sea tubular.

**[0174]** Para la membrana de separación de gas de la presente invención, puede ser utilizado cualquier laminado de material compuesto descrito anteriormente.

**[0175]** El procedimiento de fabricación de un artículo laminado de vidrio metálico respectivo de la presente invención, se caracteriza porque un revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico sin agujeritos es laminado sobre la superficie de un material base poroso, mediante pulverización térmica oxígeno-combustible a alta velocidad de un vidrio metálico sobre la superficie del material de base poroso.

**[0176]** El vidrio metálico anteriormente mencionado se puede aplicar adecuadamente a este tipo de artículo laminado de vidrio metálico.

**[0177]** Un ejemplo de artículo laminado de vidrio metálico fabricado de acuerdo con la presente invención se muestra en la figura 6. En el artículo laminado compuesto 210 de la figura, un revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico 214 es laminado sobre una superficie del material de base poroso 212. El material de base poroso 212 tiene una pluralidad de poros 216, pasantes a lo largo de la dirección del espesor, y estando una cara de las aberturas de los poros 216, completamente cerrada por el revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico 214. Los poros no tienen necesariamente una forma fija o una dirección fija como los poros pasantes del material de base poroso tal como un material cerámico poroso y una tela metálica sin tejer. A veces, el revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico 214 entra de alguna manera en las aberturas de los poros 216 del material de base poroso 212. El revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico 214, está fuertemente unido a la superficie del material de base poroso 212.

**[0178]** Si el revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico 214 tiene permeabilidad selectiva a gas, el artículo laminado compuesto puede ser utilizado como una membrana de separación de gas. Por ejemplo, si el revestimiento tiene permeabilidad selectiva a gas hidrógeno y una mezcla gaseosa conteniendo hidrógeno (gas de partida) hace contacto con el revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico 214, sólo el gas hidrógeno pasará a través del revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico 214 y luego a través de los poros 216 del material de base poroso 212. Mediante esta recuperación de hidrógeno puede obtenerse gas hidrógeno de gran pureza.

**[0179]** La figura 7 muestra un ejemplo de artículo laminado de vidrio metálico 210 en forma de tubo. Un revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico 214 con permeabilidad selectiva a gas hidrógeno está laminado sobre la superficie tubular exterior del material de base porosa 212. En este tipo de artículo laminado de material compuesto, la sección hueca interior del tubo funciona como un pasaje de circulación de gas hidrógeno de alta pureza, que ha permeado a través de la revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico 214 y que luego pasa a través del material de base porosa 212.

**[0180]** Cuando se utiliza como membrana de separación las condiciones de separación se pueden ajustar según sea apropiado. Por ejemplo, la temperatura y presión de una mezcla de gas suministrado se pueden establecer en 500 °C y 1 MPa, respectivamente, y pudiendo establecerse la presión del lado de permeable en 0,1 MPa.

**[0181]** Se proponen diversos materiales, estructuras, formas y tamaños para el material base poroso 212, y que pueden ser seleccionados de acuerdo con el propósito. Como forma, por ejemplo, existen formas a modo de hoja, fibrosa, en forma de placa, y formas tubulares. Como material, existen metales tales como acero al carbono, acero inoxidable, y aluminio, materiales inorgánicos tales como cerámicas, y materiales poliméricos orgánicos. Los materiales porosos metálicos son a menudo ventajosos en cuanto a resistencia mecánica, capacidad de unión con otros materiales, resistencia al calor, y costo.

- 5 **[0182]** Cuando se emplea un material de base metálica porosa, si la membrana de separación de hidrógeno se utiliza durante un largo período a una temperatura alta, la eficiencia de separación puede disminuir debido a la reacción de difusión entre el revestimiento de pulverización térmica y el material de base metálico. En este caso, con el fin de suprimir la inter-difusión, puede instalarse una capa de barrera entre el material base poroso 212 y el revestimiento de pulverización térmica 214. Por ejemplo, en la publicación de patente japonesa sin examinar mencionada anteriormente H-5-7673 8, una capa de barrera de cerámica se instala con un procedimiento tal como CVD.
- 10 **[0183]** Con el fin de mejorar el rendimiento de permeabilidad a hidrógeno, la superficie del revestimiento de pulverización térmica 214 se puede revestir adicionalmente con una película de Pd etc., mediante un procedimiento conocido públicamente.
- 15 **[0184]** El diámetro del poro 216 del material de base poroso 212 puede ajustarse en el rango de 0,1 a 1.000  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente de 1 a 100  $\mu\text{m}$ . La distancia entre poros vecinos puede ajustarse en el rango de 2 a 50  $\mu\text{m}$ . Cuanto mayor sea el diámetro del poro y el porcentaje de área abierta del material de base porosa, mejor será la permeabilidad a gas. En este caso, sin embargo, la resistencia mecánica no será suficiente como material de base. Además, si el diámetro de los poros es demasiado grande, el espesor del revestimiento de pulverización térmica se vuelve demasiado grueso con el fin de cubrir completamente el poro. Como resultado de ello, la tasa de permeabilidad a gas puede llegar a ser demasiado pequeña.
- 20 **[0185]** El material de base poroso 212 de la figura 6 es SUS430 con un espesor de 0,1 mm. La forma en sección transversal (forma en la abertura) del poro 216, pasante a lo largo de la dirección del espesor, es un rectángulo con el lado mayor de 50  $\mu\text{m}$  y el lado menor de 10  $\mu\text{m}$ . La distancia entre los poros vecinos es de 20  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, no se limitan a estos valores.
- 25 **[0186]** La forma del poro no está limitada en particular, y los ejemplos de la forma de la abertura incluyen círculos, óvalos, cuadrados, lineales, y con forma irregular.
- [0187]** En la presente invención, los materiales base porosos diferentes en cuanto al diámetro de poro, forma de sección transversal, y tipo de material pueden superponerse, según resulte apropiado, de modo que la permeabilidad y la resistencia mecánica sean lo mejor posible. Por ejemplo, pueden superponerse una pluralidad de materiales de base porosos, de manera que cuanto más próximos al revestimiento de pulverizado térmico tanto menor será el diámetro de la abertura.
- 30 **[0188]** A continuación, se explicará el revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico.
- [0189]** En el artículo laminado de material compuesto de la presente invención, el  $\Delta T_x$  del vidrio metálico es igual o superior a 30°C, preferiblemente, igual o mayor de 40°C.
- 35 **[0190]** Ejemplos de vidrio metálico se han descrito anteriormente. Entre estos, se sabe que metales tales como Nb, V, Ti, Ta, Zr y además del Pd tienen propiedades de permeabilidad a hidrógeno. Los vidrios metálicos a base de estos metales pueden tener permeabilidad selectiva a hidrógeno. Los ejemplos incluyen sistemas de Nb-Ni-Zr, Nb-Ni-Zr-Al, Nb-Ni-Ti-Zr-Co, Nb-Ni-Ti-Zr-Co-Cu, Nb-Co-Zr, Ni-V-(Zr, Ti), de Co-V-Zr, y Cu-Zr-Ti, que se describen en la mencionada publicación de patente japonesa sin examinar 2004 42017.
- 40 **[0191]** En la aplicación en la que no se requiere permeabilidad a gas, puede formarse un artículo laminado de material compuesto, utilizando un vidrio metálico adecuado al propósito. Como sustrato es ventajoso utilizar un material de base poroso de peso reducido. Si el material de base poroso es recubierto con un vidrio metálico, puede obtenerse un material de peso reducido con excelente funcionalidad de vidrio metálico.
- 45 **[0192]** El revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico 214 puede ser laminado por la pulverización térmica de vidrio metálico sobre la superficie del material de base poroso 212. En concreto, en la fabricación del artículo laminado del vidrio metálico anteriormente mencionado, como sustrato se utiliza un material de base poroso.
- [0193]** Un revestimiento de pulverización térmica de metal por lo general tiene numerosos poros. Por lo tanto, cuando el metal se pulveriza sobre un sustrato poroso mediante pulverización térmica, resulta difícil cerrar completamente los poros del sustrato incluso cuando se forma un revestimiento pulverización térmica grueso.
- 50 **[0194]** En la presente invención, es posible formar fácilmente un fuerte revestimiento de vidrio metálico de una fase amorfa densa y homogénea sobre la superficie del material de base poroso en un corto período de tiempo al permitirse que, al menos, parte de partículas de vidrio metálico impacten en la superficie del material base poroso en un estado líquido sub-enfriado.
- 55 **[0195]** El revestimiento de pulverización térmica y la superficie del material de base pueden unirse fuertemente. Además, en el impacto de pulverización térmica, algunas de las partículas de pulverización térmica llegan algo dentro de los poros del material de base poroso alrededor de la abertura; por lo tanto, desempeñan un papel de anclaje.
- [0196]** El metal amorfo se fragiliza poco debido al hidrógeno en comparación con el metal cristalino, y es excelente en resistencia a corrosión y solidez. Si en el revestimiento de vidrio metálico está contenida una fase cristalina, se perderán tales excelentes propiedades del vidrio metálico. El grado de cristalización en la capa de vidrio metálico es preferentemente igual o inferior al 10%.
- 60 **[0197]** El tamaño de las partículas de pulverización térmica es del orden de micrómetros. Cuando estas partículas golpean la superficie del sustrato, se aplastan finamente y pueden cubrir ampliamente los poros del material de base poroso. Como resultado de ello, los poros serán completamente cerrados en un tiempo extremadamente corto en comparación con el proceso en fase de vapor.
- [0198]** Además, en la laminación por pulverización térmica, una película de metal se puede formar directamente sobre el material de base. Por lo tanto no es necesaria la etapa de unir una hoja de metal al material de base.
- 65 **[0199]** Si se desea un artículo laminado en forma de tubo, un material de base poroso tubular puede ser directamente pulverizado térmicamente. Alternativamente, un material de base poroso a modo hoja o de placa puede ser pulverizado térmicamente, y a éstos pueden ser conformados a modo de tubo.

[0200] Mediante pulverización térmica es posible obtener un revestimiento más grueso (igual o mayor de 1000 µm) que mediante chapado o deposición en fase de vapor. Sin embargo, cuando el revestimiento se utiliza como membrana de separación de gas, el espesor de la capa de pulverización de vidrio metálico es preferiblemente de 1 a 1000 µm, y más preferiblemente de 20 a 200 µm. En la pulverización térmica de un material de base porosa, partículas de pulverización térmica entran en los poros en el momento del impacto. Así, es posible controlar el espesor del revestimiento de pulverización térmica de la superficie más externa hacia el interior del poro en el rango de 1 a 1000 µm mediante el ajuste de la temperatura del sustrato, tipo vidrio metálico, y las condiciones de pulverización térmica.

[0201] El revestimiento pulverizado térmicamente de vidrio metálico se puede formar con un espesor uniforme, o puede ser formado como una película con gradiente según resulte necesario.

##### 5. Miembro resistente a corrosión por soldadura

[0202] Un procedimiento de soldadura ampliamente utilizado en plantas de montaje de dispositivos electrónicos es permitir que un soldador haga contacto con una pieza de trabajo y tierra, que están en la placa, para calentarlos, derretir la soldadura y extenderla sobre la sección de unión, a continuación, retirar la punta del soldador para permitir que la soldadura solidifique. Además, la denominada "soldadura de corriente" también se utiliza ampliamente. En este procedimiento de soldadura, una placa de circuito impreso se pasa sobre el baño de soldadura que contiene soldadura fundida caliente y permitir que la soldadura fundida (normalmente una ola de chorro de soldadura fundida se forma con una aleta instalada en el baño) para hacer contacto con una sección de soldadura de la placa.

[0203] Para soldar, han sido principalmente utilizadas aleaciones de soldadura Sn-Pb. A fin de mejorar las capacidades de soldadura tales como humectabilidad inicial y capacidad de extensión de la soldadura, se mezcla un fundente. Este fundente provoca el problema de que los miembros para soldar son corroídos por una sustancia corrosiva tal como cloro contenido en el fundente.

[0204] Últimamente, la contaminación ambiental debida a plomo es también un gran problema. Existe una tendencia a soldaduras de Sn sin plomo, a saber, se está adoptando soldadura sin plomo en lugar de soldadura eutéctica Sn-Pb. En Restricción de Sustancias Peligrosas (RoHS[Hazardous Substances]) en virtud de la directiva de la UE sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), la finalización de la utilización de sustancias peligrosas tales como el plomo termino a partir de julio de 2006. De este modo, el cambio a la soldadura exenta de plomo es una tarea urgente, principalmente en el montaje de placas impresas.

[0205] Sin embargo, esta soldadura sin plomo es altamente corrosiva y tiene puntos de fusión mayores e inferior humectabilidad en comparación con la soldadura Sn-Pb. En las soldaduras sin plomo, la disolución de cobre e hierro es rápida, y también se ha informado sobre daños de disolución incluso para otros metales tales como acero inoxidable, que tiene alta resistencia a corrosión contra la soldadura de Sn-Pb convencional. Por lo tanto, los componentes de soldadura convencionales, tales como un baño de soldadura y punta de soldador no se pueden utilizar tal cual.

[0206] Para una punta del soldador, se ha utilizado una punta de material a base de cobre teniendo en cuenta la eficaz conductividad térmica. Con el fin de mejorar la vida de una punta, la superficie de la punta del cuerpo principal a base de cobre se chapó con material metálico a base de hierro, cromo o cromo duro. Sin embargo, su vida en el uso industrial es de aproximadamente 1 semana; por lo tanto, la punta deteriorada debe ser reemplazada en la planta de fabricación. En el caso de equipos de soldadura automática, por ejemplo, es necesario llevar a cabo un posicionamiento preciso tales como la determinación de la posición central. Por lo tanto, se desea disminuir la frecuencia de la operación de sustitución mediante la mejora de la resistencia a la corrosión y durabilidad de la punta del soldador.

[0207] Por otro lado, un baño de soldadura utilizado para inmersión y suministro de soldadura está habitualmente fabricado en acero inoxidable. Sin embargo, como se ha descrito anteriormente, cuando se aloja soldadura exenta de plomo extremadamente corrosiva, la superficie se corroe y la vida útil se vuelve extremadamente corta. En particular, cuando se utiliza soldadura sin plomo, por ejemplo, soldadura Sn-Ag-Cu, que en la actualidad es la corriente principal de soldadura sin plomo, la diferencia entre la temperatura de uso (aproximadamente 250° C) y la temperatura de fusión (aproximadamente 220° C) es de aproximadamente 30°C, y es alrededor de la mitad de 57° C, que resulta ser la diferencia de temperatura con la soldadura eutéctica convencional de Sn-Pb. Como resultado de ello, la calidad de la soldadura tiende a disminuir debido a la segregación de los componentes de soldadura. Con el fin de suprimir este tipo de deterioro de la calidad, son necesarios en el interior del baño de soldadura calentamiento y agitación suficientes. Por lo tanto, la erosión de la superficie progresa más fácilmente, y la vida útil se vuelve extremadamente corta.

[0208] Con el fin de mejorar dicha resistencia a corrosión contra la soldadura fundida, han sido considerados diversos materiales resistentes a corrosión.

[0209] Por ejemplo, en la publicación de patente japonesa sin examinar H01-309780 y la publicación de patente japonesa H07-112272, como punta de soldador con una excelente resistencia a la corrosión y durabilidad, se da a conocer una punta de soldador en la que mediante pulverización catódica se forma una película de revestimiento de metal amorfo en la sección de punta, y una punta de soldador, en el que se realizó chapado de hierro sobre la anterior película de revestimiento del metal amorfo. En esta punta del soldador, incluso cuando se corroe la chapa de hierro, la protección del cuerpo principal está asegurada por medio de la película de revestimiento subyacente de metal amorfo. Como resultado de ello, pueden mejorarse la durabilidad y resistencia a corrosión.

[0210] Para resistencia a corrosión de un baño de soldadura, son conocidos el procedimiento en el que la superficie interior del baño de soldadura está hecha de una capa de titanio, utilizando un material de revestimiento que tiene la capa de titanio sobre la primera superficie y el procedimiento en el que en la superficie interior de un baño de soldadura fabricada en acero inoxidable que está cubierto con una capa de cerámica (por ejemplo, publicación de patente japonesa 2002- 28778). Además, se conoce también el procedimiento en el que la superficie interior de un baño de

soldadura está recubierta con una capa dura formada por nitruración (publicación de patente japonesa sin examinar 2004-141914).

**[0211]** Sin embargo, estos procedimientos presentan problemas porque no son eficaces o son caros, o por que el procesamiento es difícil.

**[0212]** La presente invención se refiere al uso de un artículo laminado de vidrio metálico de acuerdo con la invención en un miembro resistente a corrosión de soldadura que lleva a una excelente resistencia a corrosión contra soldadura especialmente contra soldadura exenta de plomo y se alcanza una larga vida.

**[0213]** Los presentes inventores han estudiado diligentemente la resistencia a erosión, la tolerancia de alta temperatura, la resistencia a corrosión, y la resistencia a desgaste contra soldadura. Como resultado de ello, los presentes inventores han encontrado que el metal amorfo (aleación) y en especial el revestimiento de vidrio metálico son excelentes para la resistencia a corrosión contra la soldadura.

**[0214]** El miembro resistente a corrosión por soldadura en el que se utiliza dicho laminado de vidrio metálico se caracteriza porque sobre la superficie de contacto con la soldadura fundida o sobre la capa subyacente de la superficie de contacto con la soldadura fundida se forma un revestimiento de vidrio metálico amorfo.

**[0215]** Resulta preferible que el diámetro del poro presente en el revestimiento de vidrio metálico sea igual o menor que espesor de revestimiento y que no estén presentes poros continuos pasantes a través del revestimiento.

**[0216]** También es preferible que el espesor del revestimiento de vidrio metálico sea igual o superior a 0,01 mm.

**[0217]** También es preferible que el vidrio metálico contenga del 30 al 80% atómico de átomos de Fe.

**[0218]** También es preferible que el revestimiento de vidrio metálico sea formado por pulverización térmica de oxígeno-combustible a alta velocidad.

**[0219]** Resulta también preferible que la soldadura sea una soldadura exenta de plomo.

**[0220]** Tal elemento resistente a corrosión a soldadura puede tener una estructura del artículo laminado de vidrio metálico anteriormente mencionado.

**[0221]** Una punta de soldador se puede fabricar a partir de cualquiera de los miembros mencionados resistentes a corrosión por soldadura.

**[0222]** Además, se puede fabricar un baño de soldadura a partir de cualquiera de los miembros resistentes a corrosión por anteriormente mencionados.

**[0223]** El artículo laminado de vidrio metálico anteriormente mencionado se puede aplicar de forma adecuada a este tipo de miembro resistente a corrosión por soldadura.

**[0224]** Una punta de soldador se muestra en la figura 8 como un ejemplo de miembros resistentes a corrosión por soldadura. Como se muestra en la figura 8, en la punta de soldador 302, precisamente en la porción de punta del cuerpo principal 304 de la punta de soldador a base de cobre exento de oxígeno, están laminadas una capa subyacente 306 de vidrio metálico de alta resistencia a corrosión y una capa superficial 308 (por ejemplo, chapada de hierro puro) de la metal con buena capacidad de humectación de soldadura. El resto de la superficie se recubre con un material con baja humectabilidad a la soldadura, por ejemplo, revestimiento 310 de cromo duro.

**[0225]** En este tipo de punta del soldador 302, la porción de punta con la capa superficial de metal 308 tiene buena capacidad de humectación con soldadura; por lo tanto, la capacidad de trabajo en soldadura es muy buena. Además, la sección de punta tiene como capa subyacente 306 un vidrio metálico altamente resistente a corrosión. Por lo tanto, incluso cuando la capa superficial 308 se corroe, la capa inferior vidrio metálico 306 no será corroída. Como resultado de ello, el cuerpo principal no se corroe, y la punta de soldador tiene excelente resistencia a la corrosión.

**[0226]** Por otro lado, además de la porción de punta otras partes están formadas de un material con escasa humectabilidad a soldadura tales como el cromado 310; por lo tanto, no tendrá lugar ascenso de soldadura alguno.

**[0227]** La capa superficial 308 no es necesaria si el carácter de manejabilidad con solo el revestimiento de vidrio metálico resulta satisfactorio.

**[0228]** Si la humectabilidad a soldadura del revestimiento de vidrio metálico es baja, la capa subyacente de vidrio metálico 306 se puede equipar de forma continua en lugar del cromado duro 310 en la superficie de otra parte diferente de la porción de punta. Alternativamente, en otra parte distinta de la porción de punta, se puede formar una capa de revestimiento de vidrio metálico, que es continuo desde la capa subyacente de vidrio metálico 306, y puede formarse una capa de revestimiento de baja humectabilidad a soldadura tal como cromado sobre la superficie de la capa de revestimiento de vidrio metálico.

**[0229]** A fin de aumentar la adherencia entre la capa inferior de vidrio metálico 306 y la capa superficial 308, se puede formar entre las dos capas una capa intermedia de un material con buena adhesión a ambas capas. Un ejemplo del material con buena adhesión a ambas capas es normalmente el mismo tipo de metal como el metal de la capa superficial 308 y formada por los mismos medios que la formación de la capa inferior 306, por ejemplo, por pulverización térmica.

**[0230]** Si el revestimiento metálico es de vidrio demasiado fino, no se puede lograr una resistencia a la corrosión satisfactoria. El espesor es preferiblemente igual o superior a 10  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente igual o superior a 100  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, si es demasiado grueso, el costo será demasiado alto; por lo tanto, el espesor de película de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , como máximo, es suficiente.

**[0231]** En la figura 9 se muestra, un baño de soldadura como un ejemplo de los miembros resistentes a la corrosión por soldadura en el que se utiliza un laminado de vidrio metálico de acuerdo con la presente invención. En la figura 9, el acero inoxidable 314 del baño de soldadura 312 está revestido, al menos en su superficie en contacto con la soldadura fundida 318 presente en el interior, con un revestimiento de vidrio metálico 316. El baño de soldadura tiene forma de caja y la parte superior está abierta. Cuando una tobera de chorro, aleta, calentador, etc., están instalados en el interior del baño de soldadura 312, las caras de contacto con la soldadura de estos miembros también se puede recubrir con un

revestimiento de vidrio metálico.

**[0232]** Si el revestimiento metálico es de vidrio demasiado fino, no se puede lograr una resistencia a la corrosión satisfactoria. El espesor es preferentemente igual o superior a 50µm, y más preferiblemente igual o superior a 100 µm. Por otro lado, si es demasiado gruesa, el costo será demasiado alto; por lo tanto, el espesor de película de aproximadamente 1 mm, como máximo, es suficiente.

**[0233]** Por lo tanto, puede conseguirse que los miembros de soldadura resistente a la corrosión utilizables de forma segura no sean corroídos por un largo período por soldadura libre de plomo altamente corrosivo, mediante la formación de un revestimiento de vidrio metálico, para los distintos miembros de equipos de soldadura, en la cara en contacto con la soldadura fundida.

**[0234]** En la presente invención, es preferible que el intervalo de temperatura de sub-enfriado  $\Delta T_x$  del vidrio metálico sea igual o mayor de 30° C. Un revestimiento denso de fase amorfa se puede obtener mediante el uso de este tipo de vidrio metálico.

**[0235]** La resistencia a la corrosión se puede mejorar drásticamente si, al menos, en el vidrio metálico está contenido Fe. Es deseable que el vidrio metálico contenga del 30 al 80% atómico de Fe. Si el contenido de Fe es menor del 30% atómico, la resistencia a la corrosión no es satisfactoria. Si el contenido de Fe supera el 80% atómico, la formación de vidrio metálico es difícil.

**[0236]** La composición preferible incluye, por ejemplo, vidrios metálicos a base de hierro, tales como  $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{15}B_{10}$  (subíndices indican el % atómico),  $Fe_{75}Mo_4P_{12}C_4B_4Si_1$ , y  $Fe_{52}Co_{20}B_{20}Si_4Nb_4$ .

**[0237]** Se ha sabido que el vidrio metálico es generalmente más resistente a la corrosión y tiene mayor resistencia mecánica que la aleación amorfa normal. Sin embargo, ha sido difícil formar una película gruesa de vidrio metálico de una fase amorfa homogénea.

**[0238]** En la presente invención, se puede conseguir un artículo laminado en vidrio metálico de una fase amorfa homogénea por pulverización térmica, que comprende la pulverización térmica de polvo de vidrio metálico amorfo que tenga  $\Delta T_x$  de 30° C o mayor sobre un sustrato para formar laminado de vidrio metálico, en el que al menos una parte del polvo de vidrio metálico amorfo se calienta por debajo de la temperatura de inicio de la cristalización de este por pulverización térmica a convertir en un estado líquido sub-enfriado y en donde el del polvo de vidrio metálico amorfo en estado líquido sub-enfriado se solidifica y se lamina sobre una superficie del sustrato

**[0239]** Un revestimiento más grueso (igual o mayor de 100 µm) se puede obtener por pulverización térmica en comparación con el chapado o deposición de vapor. Sin embargo, un revestimiento por pulverización térmica de metales normalmente contiene muchos poros, y no se puede lograr resistencia a corrosión satisfactoria. En la presente invención, un revestimiento denso, con alta resistencia a la corrosión puede ser formado por la pulverización térmica de vidrio metálico, como materia prima. El revestimiento puede soportar por largo tiempo la utilización en ambientes corrosivos severos tales como baño de soldadura sin plomo y un soldador.

**[0240]** De acuerdo con este procedimiento, un vidrio metálico puede ser pulverizado térmicamente sobre la superficie de materiales tales como metal, aleación, cerámica, y resina para formar un revestimiento resistente a la corrosión. En particular, la pulverización térmica puede llevarse a cabo convenientemente en materiales metálicos como el cobre y el acero inoxidable, que tienen alta resistencia al calor, alta capacidad de calor, y alta conductividad térmica.

**[0241]** Puede formarse un revestimiento de vidrio metálico directamente sobre la superficie de varios miembros que están en contacto con la soldadura fundida, por ejemplo, en la superficie de una punta de soldador y la superficie interior de un baño de soldadura, así como la aleta, el eje, y el calentador. Alternativamente, la superficie de un sustrato adecuado puede ser pulverizada térmicamente para preparar un material compuesto, y el material compuesto se puede formar en una forma de preparar un miembro.

**[0242]** Un revestimiento de vidrio metálico puede formarse con un espesor de película uniforme o a una película graduada tal como resulte necesario.

**[0243]** En la siguiente sección, la presente invención se explicará con ejemplos específicos; sin embargo, la presente invención no está limitada por estos ejemplos. En los siguientes ejemplos de ensayo, se utilizó el sistema HVOF (JP5000 de Eutectic of Japan, Ltd., longitud barril: 4 pulgadas) para pulverización térmica.

## EJEMPLOS

### Ejemplo de ensayo 1 Producción de artículo laminado en vidrio metálico

**[0244]** Se llevó a cabo un ensayo de pulverización térmica, usando como un material de pulverización térmica polvo atomizado en gas de  $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{15}B_{10}$ , que es conocido por ser un vidrio metálico excelente en resistencia a la corrosión. Según un análisis por DSC, la temperatura de transición vítrea del polvo de vidrio metálico ( $T_g$ ) era 611,7° C, la temperatura de iniciación de cristalización ( $T_x$ ) era 675,2° C, y  $\Delta T_x$  era 63,5° C. El punto de fusión ( $T_m$ ) era alrededor de 900° C. Además, por difracción de rayos X se confirmó que el polvo era una fase amorfa. Las condiciones de pulverización térmica fueron como sigue.

Tabla 1

Substrato	Placa de SUS304L
Materia prima de pulverización térmica	Polvo atomizado en gas de $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{15}B_{10}$ $\Delta T_x$ : 63° C aproximadamente Tamaño partícula: Tamiz menor de 53 $\mu$ m (diámetro de partícula máximo: 53 $\mu$ m)
Condiciones pulverización térmica	Gas transportador del polvo: $N_2$ Combustible: Queroseno, 6,0 GPH (galones por hora) Oxígeno: 2000 SCFH (pies cúbicos por hora) Distancia pulverización térmica (distancia desde el borde de la pistola de pulverización térmica hasta la superficie del sustrato): 380mm Velocidad de movimiento de la pistola de pulverización térmica: 200 mm/segundo Temperatura superficie del sustrato: 200°C (calentado con una placa caliente)

5 **[0245]** Bajo las condiciones descritas en la tabla 1, se formó un revestimiento pulverizado térmicamente con un espesor de película de aproximadamente 1 mm para obtener un artículo laminado. Un patrón característico de halo para una fase amorfa se observó en la difracción de rayos X del revestimiento pulverizado térmicamente. Por lo tanto, el revestimiento se confirmó que era una fase amorfa homogénea (figura 10).

10 **[0246]** En la figura 11 se muestra una imagen de la sección transversal. No se observó en la imagen poro continuo pasante a través del revestimiento de pulverización térmica y la porosidad fue del 1,2%. En cuanto a la porosidad, se realizó un análisis de la imagen de dos dimensiones de una sección transversal arbitraria (n=10) del revestimiento de pulverización térmica, y como porosidad se adoptó la tasa de área máxima obtenida de los poros.

15 **[0247]** Se realizó un ensayo por inmersión en agua regia (25° C, 2 horas) para la capa de revestimiento pulverizado térmico del artículo laminado. No se observó corrosión, y el revestimiento tenía muy alta resistencia a la corrosión.

Ejemplo de ensayo 2 - Efecto de la porosidad

20 **[0248]** Como se describe a continuación, el suministro de combustible y el oxígeno fue variado, y la pulverización térmica se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo de ensayo 1 para obtener un artículo laminado (revestimiento pulverizado térmico: alrededor de 200  $\mu$ m).

Tabla 2

Ensayo	Combustible	Oxígeno	Porosidad	Resistencia a la corrosión
2-1	6.0 GPH	2000 SCFH	Aprox. 1%	O
2-2	3.5 GPH	1250 SCFH	Aprox. 5%	X

25 **[0249]** Como el laminado del ejemplo de ensayo 2-1 de la tabla 2, cuando la porosidad era igual o inferior a 2%, se observó alta resistencia a la corrosión similar a la del ejemplo de ensayo 1. Sin embargo, cuando la porosidad excedió el 2% como el laminado de ejemplo de ensayo de 2-2, la resistencia a la corrosión disminuye y se observó corrosión en el ensayo con agua regia.

Ejemplo de ensayo 3 - Efecto de  $\Delta T_x$

30 **[0250]** Los artículos laminados fueron obtenidos por pulverización térmica de polvos metálicos amorfos con diferentes rangos de temperatura de líquido sub-enfriado  $\Delta T_x$  de la misma manera que en el ejemplo de ensayo 1 (revestimiento pulverizado térmico: alrededor de 200  $\mu$ m). Los revestimientos pulverizados térmicos se evaluaron para la formación de una fase amorfa basada en los criterios que se muestran a continuación.

(Formación de una fase amorfa)

40 **[0251]**

O: Se observó un patrón de halo mediante difracción de rayos X (fase amorfa única)

$\Delta$ : Se observaron tanto el pico del patrón de halo y el pico cristalino por difracción de rayos X (fase parcialmente cristalina)

45 X: No se observó un patrón de halo mediante difracción de rayos X (fase cristalina)

Tabla 3

Ensayo	Metal	$\Delta T_x$	Formación de un amorfo
3-1	$Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{15}B_{10}$	Aprox. 63° C	O
3-2	$Fe_{52}Co_{20}B_{20}Si_4Nb_4$	Aprox. 31° C	O
3-3	$Fe_{78}Si_{10}B_{12}$	Aprox. 0° C	X

[0252] Como ejemplos de ensayo 3-1 a 3-2 en la tabla 3, cuando se utiliza un vidrio metálico con el rango de temperatura de líquido sub-enfriado  $\Delta T_x$  igual o máyor a 30° C, se podría formar un revestimiento pulverizado térmico de una fase amorfa única. Sin embargo, si  $\Delta T_x$  fuera inferior a 30° C, se reconoció la formación de una fase cristalina, y era difícil formar un revestimiento pulverizado térmico de una fase amorfa. El patrón de difracción de rayos X para el revestimiento pulverizado térmico del laminado 3-3 se muestra en la figura 12.

[0253] La formación de una fase cristalina no es deseable debido a que se produce un efecto indeseable en la resistencia a la corrosión. Si  $\Delta T_x$  es inferior a 30° C, la porosidad llegará a ser alta. En consecuencia, es preferible un vidrio metálico con  $\Delta T_x$  igual o mayor a 30°C.

Ejemplo de ensayo 4 - Ensayo de captura de partículas de pulverización térmica (1)

[0254] Con el fin de investigar la condición cuando las partículas de pulverización térmica impactan la superficie del sustrato, se llevó a cabo un ensayo de captura de partículas de pulverización térmica. Inmediatamente después del inicio de la pulverización térmica sobre la superficie del sustrato, el suministro de llama de gas y la pulverización térmica de partículas a la superficie del sustrato se interrumpió con una placa de interrupción, y se investigaron la forma de las salpicaduras individuales y la condición de la superficie del sustrato antes de la acumulación de las salpicaduras.

[0255] Las tasas de suministro de combustible y oxígeno se cambiaron a las condiciones mostradas en la tabla 4. Otras condiciones fueron las mismas que las del ejemplo de ensayo 1 antes mencionado.

Tabla 4

Ensayo N°	Combustible (GPH galones por hora)	Oxígeno (SCFH pie cúbico por hora)	Imagen de sustrato	
			SUS304L	Gel Agar
4-1	6.0	2000	figura 13	figura 16
4-2	5.5	2000	figura 14	figura 17
4-3	4.0	1500	figura 15	figura 18

[0256] Las figuras 13 a 15 muestran la superficie de los sustratos cuando la placa de sustrato SUS304 L, fue pulverizada térmicamente bajo las condiciones de los ensayos 4-1 a 4-3.

[0257] En el ensayo 4-1 (combustible: 6,0 GPH, oxígeno: 2.000 SCFH) y ensayo 4-2 (combustible: 5,5 GPH, oxígeno: 2000 SCFH), la salpicadura de las partículas de pulverización térmica tenía una forma circular u ovalada finamente aplastada o consistía en un núcleo que está finamente aplastado en una forma de oval a circular en el centro y secciones de salpicaduras finamente diseminadas alrededor del núcleo. La pulverización térmica bajo estas condiciones produce un denso y homogéneo revestimiento pulverizado térmico de vidrio metálico amorfo por la acumulación de tales salpicaduras.

[0258] Por otro lado, en el ensayo 4-3 (combustible: 4,0 GPH, oxígeno: 1.500 SCFH), como se ve en la figura 15, se observan numerosas salpicaduras densas con una forma casi esférica y sin difusión fina. Hubo pocas salpicaduras como las observadas en las figuras 13 y 14. Además, fue suprimida la generación de secciones de salpicaduras. Estas son consideradas debidas a la baja temperatura de la llama. No pudo obtenerse un revestimiento pulverizado térmico denso mediante la acumulación de tales salpicaduras.

[0259] Las figuras 16 a 18 muestran una imagen en sección transversal de un gel cuando la pulverización térmica se llevó a cabo bajo las condiciones del ensayo 4-1 a 4-3, utilizando gel de agar (concentración de gel: 7% en peso) como sustrato (objetivo). Cuando la pulverización térmica se lleva a cabo en tal gel de agar duro, las partículas de pulverización térmica en un estado fundido o estado líquido sobre-enfriado no pueden penetrar en el interior del gel, y las mismas son atrapadas sobre la superficie del gel. Las partículas de pulverización térmica en un estado solidificado pueden penetrar en el interior del gel, y son atrapadas en el interior del gel. Por consiguiente, la condición de las partículas de proyección térmica sobre la superficie del sustrato se puede estimar mediante dicho ensayo de objetivo de gel.

[0260] En los ensayos 4-1 a 4-2 (figuras 16 y 17), las partículas de pulverización térmica casi no penetraban en el interior del gel, una gran parte de ellas quedaron atrapadas en la superficie del gel (sección negra sobre la superficie del gel).

[0261] Por otro lado, en el ensayo 4-3 (figura 18), una gran parte de las partículas de pulverización térmica penetraron en el interior del gel, y apenas fueron atrapadas en la superficie de gel (la sección negra en la superficie de gel es apenas reconocible).

[0262] Por consiguiente, se considera que la mayoría de partículas de pulverización térmica impactan la superficie del sustrato en un estado fundido o en un estado líquido sub-enfriado en los ensayos 4-1 y 4-2, mientras que la mayoría de

las partículas de pulverización térmica golpean la superficie del sustrato en un estado solidificado en el ensayo 4-3.

Ejemplo de ensayo 5 - Ensayo de captura de partículas de pulverización térmica (2)

5 **[0263]** Se llevó a cabo otro ensayo de captura de partículas de pulverización térmica mediante la variación de la temperatura de la superficie del sustrato y del tamaño de partícula de las partículas de pulverización térmica. Las condiciones de ensayo fueron como sigue.

Tabla 5

Ensayo nº	Tamaño de partícula	Temperatura de superficie de sustrato	Imagen superficial sustrato
5-1	Igual o menor a 120µm	Temperatura ordinaria (sin calentamiento)	Figura 19
5-2	Igual o menor a 120µm	200º C	Figura 20
5-3	Igual o menor a 45µm	Temperatura ordinaria (sin calentamiento)	Figura 21
5-4	Igual o menor a 45µm	200º C	Figura 22

\* Sustrato: placa SUS304, combustible: queroseno, cantidad pulverizada: 3,2 kg/h, presión gas portador: 45 psi, distancia de pulverización térmica: 200 mm, el resto son los mismos que los del ejemplo de ensayo 1.

15 **[0264]** Como se ve en las figuras 19 y 20, cuando el tamaño de partícula es igual o inferior a 120 µm (tamiz menor de 120 µm), la salpicadura de partículas de pulverización térmica no se extendió, y la salpicadura era espesa y casi esférica para ambas temperaturas de la superficie del sustrato. Además, se observan en la superficie del sustrato abolladuras, que se consideran eran debidas al impacto de partículas de pulverización térmica. En estas condiciones, el diámetro de partícula era grande y las partículas estaban a velocidad alta. Por lo tanto, se considera que las partículas de pulverización térmica no alcanzaron un estado fundido o estado líquido sub-enfriado, y que golpearon la superficie del sustrato en un estado solidificado.

20 **[0265]** Cuando el tamaño de partícula es igual o inferior a 45 µm (menos de 45 µm de tamiz), a una temperatura de superficie del sustrato ordinaria, se observaron aquí y allá algunas malas salpicaduras sin extenderse; sin embargo, se observaron numerosas buenas salpicaduras finamente aplastadas y extendidas, como se muestra en la figura 21. Cuando la temperatura de la superficie del sustrato fue de 200°C, la mayoría las salpicaduras eran excelentes y se aplastaron muy finamente y se extendieron en forma circular u oval como se muestra en la figura 22.

25 **[0266]** Se considera que las partículas de pulverización térmica calentadas con llama de gas golpean la superficie del sustrato en el estado líquido sub-enfriado o en un estado completamente fundido debido a que el diámetro de partícula era pequeño.

30 **[0267]** Si las salpicaduras están finamente extendidas, es ventajoso para la formación de un revestimiento de pulverización térmica denso. Además, al estar las salpicaduras finamente extendidas, toda la salpicadura puede enfriarse y solidificarse rápidamente. Lo que es, también ventajoso para la formación de un revestimiento de pulverización térmica amorfo homogéneo.

Ejemplo de Ensayo 6 - Ensayo de pulverización térmica

35 **[0268]** Bajo las mismas condiciones de ensayo como las de ejemplo de ensayo 5, se llevó a cabo un ensayo real de pulverización térmica. En el ensayo de pulverización térmica, una pistola de pulverización térmica fue conducida a lo largo de una línea recta a velocidad constante paralelamente a la superficie del sustrato para la pulverización térmica de la superficie del sustrato. Una lanzadera de pistolas de pulverización térmica se imputó en dos ocasiones de pulverización térmica. La temperatura del sustrato estaba a 200° C. Las condiciones de ensayo fueron como sigue.

Tabla 6

Ensayo nº	Tamaño de partícula	Numero pulverizaciones térmicas	Espesor película	Imagen sección transversal revestimiento	Durabilidad (ensayo en agua regia)
6-1	Igual o menor a 120µm	108 veces	-	-	-
6-2	Igual o menor a 45µm	30 veces	1.164 mm	Figura 23	O
6-3	Igual o menor a 45µm	58 veces	2.087mm	Figura 24	O

\* polvo pulverizado por gas: Fe<sub>43</sub>Cr<sub>16</sub>Mo<sub>16</sub>C<sub>15</sub>B<sub>10</sub>

45 **[0269]** En el caso del tamaño de partícula igual o inferior a 120 µm, sobre la superficie del sustrato no se formó un revestimiento pulverizado térmico, incluso después de que la pulverización térmica se repitiera hasta 108 veces. De manera especulativa a partir de los resultados de la ensayo de captura anteriormente mencionada, se considera que las partículas de pulverización térmica golpearon la superficie del sustrato en un estado sólido, y la adhesión al sustrato fue baja.

50 **[0270]** Por otro lado, en el caso del tamaño de partícula igual o inferior a 45 µm, después de 30 pulverizaciones térmicas, se formó un revestimiento pulverizado térmico del espesor de película máximo de 1,164 mm. Después de 58 pulverizaciones térmicas, se formó un revestimiento pulverizado térmico del espesor de película máximo de 2,087 mm.

- 5 **[0271]** Las micrografías SEM de sección transversal para revestimientos de pulverización térmica, después de 30 y 58 pulverizaciones térmicas se muestran en la figuras 23 y 24, respectivamente. El número de poros, que se muestran como puntos negros, en el revestimiento son muy pocos (porosidad es igual o inferior al 2%). Además, cada poro es independiente, y no se observó poro continuo pasante a través del revestimiento de pulverización térmica.
- 10 **[0272]** Generalmente, en la pulverización térmica de metal, se forma a menudo una película porosa por la captura de gas de los alrededores ya que las partículas de pulverización térmica se enfrían durante un vuelo para solidificarse de manera no uniforme debido al estrecho margen de temperatura de líquido. En la pulverización térmica de vidrio metálico de la presente invención, puede formarse una película densa debido a que el vidrio metálico golpea la superficie del sustrato en el estado líquido sub-enfriado.
- 15 **[0273]** Por consiguiente, estos revestimientos aplicados por pulverizado térmica se sugieren como excelentes para protección de la superficie del sustrato contra factores externos.
- [0274]** En realidad, en el ensayo de inmersión en agua regia (25°C, 2 horas), la pérdida de peso por corrosión fue aproximadamente del 3%, lo que demostró una excelente resistencia a la corrosión.
- 20 **[0275]** El análisis por difracción de rayos X, se llevó a cabo para el revestimiento de pulverización térmica obtenida. La figura 25 muestra un patrón de difracción de rayos X del revestimiento de pulverización térmica del ejemplo de ensayo 6-2 (pulverización térmica: 30 veces). Como se ve en la figura, el revestimiento de pulverización térmica obtenido era un vidrio metálico de una fase amorfa, que no contenía fase cristalina ni una capa de óxido.
- [0276]** Generalmente, en la pulverización térmica en la atmósfera, el metal llega a ser muy oxidable cuando el metal se funde a un estado líquido fundido a alta temperatura. Por lo tanto, se observa normalmente en el revestimiento de pulverización térmica una fase de óxido. En el caso del vidrio metálico, la oxidación no tiene lugar fácilmente.
- 25 **[0277]** Como se describió anteriormente, se puede formar un revestimiento de vidrio metálico amorfo muy denso permitiendo que las partículas de pulverización térmica del vidrio metálico impacten la superficie del sustrato en el estado líquido sub-enfriado.
- [0278]** En el ejemplo anterior, el vidrio metálico  $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{15}B_{10}$  fue pulverizado térmicamente sobre una placa de acero inoxidable. Sin embargo, el vidrio metálico se puede seleccionar dependiendo de la funcionalidad deseada en la superficie de diversos sustratos y tipo de sustrato.
- 30 **[0279]** En el ejemplo anterior, se utilizó el HVOF como método de pulverización térmica. Pero se puede lograr el propósito de la presente invención, utilizando otros métodos de pulverización térmica, tales como pulverización de plasma atmosférico (APS), pulverización de plasma al vacío (VPS), y pulverización en frío.
- [0280]** La fuerza de adhesión entre un sustrato y la capa de vidrio metálico se puede aumentar mediante un tratamiento para hacer más rugosa la superficie tal como tratamiento de corrugado de la superficie del sustrato antes de la formación de un revestimiento de pulverización térmica según la presente invención.
- 35 **[0281]** En la presente invención, no existe poro pasante a través del revestimiento de pulverización térmica. Por lo tanto, no es necesario sellado con resina o similar después de la formación de un revestimiento de pulverización térmica. Sin embargo pueden llevar a cabo, diversos tratamientos de superficie de acuerdo con el propósito.

Ejemplo de Ensayo 7 - Producción de vidrio metálico masivo

- 40 **[0282]** Un laminado de vidrio metálico se obtuvo por pulverización térmica en las condiciones de la tabla 7 (grosor del revestimiento de pulverización térmica: aproximadamente 1 mm).

Tabla 7

Substrato	Placa SUS304L Tamaño: 50x100x5 mm Superficie del sustrato: tiene tres convexidades con el tamaño 30x20x1 mm Superficie del sustrato tiene un acabado superficial de espejo
Materia prima de pulverización térmica	Polvo de gas atomizado de $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{15}B_{10}$ $\Delta T_x$ : aprox. 63°C Tamaño partícula: Tamiz menor 53µm (diámetro de partícula máximo: 53µm)
Condiciones pulverización térmica	Gas transportador del polvo: $N_2$ Combustible: Queroseno, 6,0 GPH Oxígeno: 2000SCFH Distancia pulverización térmica (distancia desde el borde de la pistola de pulverización térmica hasta la superficie del sustrato): 380mm Velocidad de movimiento de la pistola de pulverización térmica: 200mm/segundo Temperatura superficie del sustrato: 200°C (calentado con una placa caliente)

- 45 **[0283]** Después de la formación de un artículo laminado en vidrio metálico, la capa de vidrio metálico fue fácilmente separada del sustrato mediante impacto leve; de este modo, se obtuvo vidrio metálico masivo. La convexidad del sustrato fue transferida adecuadamente a la superficie de separación del vidrio metálico masivo obtenido. Además, la superficie de separación del vidrio metálico masivo obtenido era muy liso.

Ejemplo de ensayo 8 - Resistencia a corrosión por soldadura

- 5 **[0284]** Se utilizó polvo atomizado en agua (diámetro de partícula: 32 a 53 µm, amorfo) del vidrio metálico con la composición de Fe<sub>43</sub>Cr<sub>16</sub>V<sub>16</sub>C<sub>15</sub>B<sub>10</sub> para pulverización térmica con un sistema de pulverización térmica de combustible-oxígeno a alta velocidad.
- 10 **[0285]** La materia prima Fe<sub>43</sub>Cr<sub>16</sub>V<sub>16</sub>C<sub>15</sub>B<sub>10</sub> polvo de vidrio metálico se analizó con un DSC (calorímetro de barrido diferencial). La temperatura de transición vítrea (Tg) fue de 646,6 °C, la temperatura de inicio de cristalización (Tx) fue 694,8 °C, ΔTx fue de 48,2 °C y el punto de fusión (Tm) era aproximadamente 1094,8 °C. Las condiciones de ensayo fueron como sigue.

Tabla 8

Substrato	Placa SUS304L (tratamiento para hacer más rugosa la superficie)
Materia prima de pulverización térmica	Polvo de gas atomizado de Fe <sub>43</sub> Cr <sub>16</sub> V <sub>16</sub> C <sub>15</sub> B <sub>10</sub> ΔTx: Alrededor de 48 °C Tamaño partícula: 32-53 µm
Condiciones pulverización térmica	Gas transportador del polvo: N <sub>2</sub> Combustible: Queroseno, 6.0 GPH Oxígeno: 2000SCFH Distancia pulverización térmica (distancia desde el borde de la pistola de pulverización térmica hasta la superficie del sustrato): 200mm Velocidad de movimiento de la pistola de pulverización térmica: 200mm/segundo Temperatura superficie del sustrato: 200°C

- 15 **[0286]** Inmediatamente después del inicio de la pulverización térmica sobre la superficie del sustrato, la llama de gas y la pulverización térmica de partículas a la superficie del sustrato se interrumpió con una placa de interrupción. Se examinó la forma de las salpicaduras individuales ante la acumulación de salpicaduras. Se encontró que la salpicadura se había aplastado y extendido en una forma plana extremadamente delgada. Por lo tanto, se consideró que el material impacta contra la superficie del sustrato en un estado fundido o estado líquido sub-enfriado.
- 20 **[0287]** Cuando la pulverización térmica se llevó a cabo continuamente sin una placa de interrupción, podrían formarse revestimientos de pulverización térmica con varios espesores en la superficie del sustrato en función de la densidad de la pulverización térmica; por lo tanto, se podrían formar revestimientos de pulverización térmica con un espesor igual o superior a 0,01 mm. También fue posible formar revestimientos de un espesor igual o superior a 0,1 mm, por ejemplo, revestimiento de un espesor de 2-3 mm. El revestimiento de pulverización térmica, estaba firmemente unido a la superficie del sustrato. Además, se confirmó por difracción de rayos X que el revestimiento de pulverización térmica era completamente amorfo. Su sección transversal se observó con un microscopio electrónico. Como resultado de ello, se encontró que el revestimiento de pulverización térmica era muy denso casi sin poros, y no se apreciaron poros continuos. Además, no se observó la formación de capa de óxido.
- 25 **[0288]** Estos resultados se deben a la colisión contra la superficie del sustrato de las partículas de vidrio metálico de pulverización térmica, en un estado líquido sub-enfriado.
- 30 **[0289]** Con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión, una muestra de ensayo (aproximadamente 5x20x80 mm) de una capa de revestimiento de pulverización térmica de vidrio metálico, se obtiene a partir de este artículo laminado. Además, la superficie de la placa SUS304 (aproximadamente 5.x20x 80 mm) fue pulida con papel de lija y se utilizó como un espécimen de ensayo comparativo.
- 35 **[0290]** Se aplicó flujo de soldadura sin plomo en las superficies de estas muestras de ensayo. Entonces se repitió la inmersión y elevación de estos especímenes dentro y fuera de la soldadura fundida exenta de plomo Sn-3Ag-0,5Cu (550 °C) durante 6 horas a una tasa de inmersión durante 3 segundos y elevación durante 2 segundos. La distancia de inmersión fue de aproximadamente 20 mm a lo largo del eje mayor desde un extremo de la muestra de ensayo.
- 40 **[0291]** Después del ensayo, la soldadura fundida adherida a la superficie de la muestra de ensayo fue eliminada, fue examinada la apariencia. Fue reconocida una significativa corrosión (erosión) en la muestra de ensayo comparativa; pero no se observó en la muestra de ensayo de vidrio metálico.
- 45 **[0292]** Los cambios de peso para las muestras de ensayo antes y después de la ensayo se muestran en la tabla 9. En la muestra de ensayo comparativa, se observó una pérdida de peso evidente debido a la erosión después de la ensayo. En la muestra de ensayo de vidrio metálico, sin embargo, se observó apenas ningún cambio de peso antes y después del ensayo.

Tabla 9

Muestra	Pérdida de peso
Muestra de ensayo de vidrio metálico	No se observa
Muestra de ensayo comparativa (SUS304)	Observada (aproximadamente 6% de pérdida de peso)

- 5 **[0293]** La figura 26 es una imagen de la superficie (a) para el laminado de los anteriormente mencionados ejemplo de ensayo 1 y (b) para una placa de superficie nitrurada especial para resistencia a soldadura de corrosión (tratamiento de superficie por la Corporación Kanuc) después de la ensayo durante 96 horas bajo las mismas condiciones de inmersión de soldadura descritos anteriormente. En el caso de la placa nitrurada especial se muestra en la figura 26 (b), fue reconocida erosión significativa en la sección sumergida. En contraste, el laminado de la presente invención, se muestra en la figura 26 (a), no mostró ningún cambio de superficie antes y después de la ensayo; Por lo tanto, es evidente que no tuvo lugar la erosión.
- 10 **[0294]** Como se describió anteriormente, el revestimiento de vidrio metálico fabricado de acuerdo con la presente invención tiene una excelente resistencia a la corrosión contra de soldadura especialmente contra soldadura libre de plomo. Por lo tanto, en los diversos miembros de equipos de soldadura, mediante la formación de este tipo de revestimiento de vidrio metálico en la superficie de contacto para la soldadura fundida, es posible mejorar drásticamente su resistencia a la corrosión y lograr una larga vida
- 15 **[0295]** Además, un patrón de matriz puede ser transferido, con alta precisión, a la superficie de la capa de vidrio metálico prensando cualquier artículo laminado obtenido en los respectivos ejemplos de ensayo en el rango de temperatura del líquido sub-enfriado.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Artículo laminado de vidrio metálico (118), que comprende una capa de revestimiento pulverizado térmico de un vidrio metálico (114, 214) de una fase amorfa que se forma sobre una superficie del sustrato y que tiene un espesor de, al menos, 10  $\mu\text{m}$  en el que está presente un poro no continuo (agujerito) a través de la capa de revestimiento pulverizada térmicamente (114, 214), y en la que el vidrio metálico se compone de una pluralidad de elementos que contienen al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, Ti, Zr, Mg, Cu y Pd como su componente principal en el intervalo del 30 al 80% atómico, en el que el intervalo de temperatura de líquido sub-enfriado  $\Delta T_x$  del vidrio metálico es igual o mayor de 30 grados, la porosidad de la capa de revestimiento pulverizado térmicamente del vidrio metálico es igual o menor que el 2%, caracterizado porque el grado de cristalización de la capa de revestimiento pulverizado térmicamente del vidrio metálico (114, 214) es inferior o igual al 10% .
- 15 2. Artículo laminado de vidrio metálico (118) según la reivindicación 1, en el que el vidrio metálico se compone de una pluralidad de elementos que contienen Fe como su componente principal en el intervalo del 30 al 80% atómico y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ca, B, al, Nb, N, Hf, Ta, y P dentro del intervalo del 10% atómico.
- 20 3. Artículo laminado de vidrio metálico (118) según la reivindicación 1, en el que el vidrio metálico se compone de pluralidad de elementos que contienen Fe como su componente principal en el intervalo del 35 al 60% atómico y al menos un elemento seleccionado de Ca, B, al, Nb, N, Hf, Ta, y P dentro del intervalo de 10% atómico.
- 25 4. Artículo laminado de vidrio metálico (118) según la reivindicación 1, en el que el vidrio metálico se compone de una pluralidad de elementos que contienen Fe como su componente principal en el intervalo del 30 al 80% atómico, al menos un elemento metálico seleccionado entre Cr, Mo, y W en el intervalo del 10 al 40% atómico, al menos un elemento de metal seleccionado de entre C, Si, Ge y Sn, en el intervalo del 1 al 10% atómico y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ca, B, al, Nb, N, Hf, Ta, y P dentro del intervalo del 10% atómico.
- 30 5. Artículo laminado de vidrio metálico (118) según la reivindicación 1, en el que el vidrio metálico es  $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{16}\text{V}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$  o  $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ .
- 35 6. Artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, siendo formada dicha capa de revestimiento pulverizada térmicamente de un vidrio metálico (114, 214) por la solidificación y la laminación de al menos una parte de polvo de vidrio metálico en un estado líquido sub-enfriado sobre la superficie del sustrato.
- 40 7. Artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el sustrato (22) es de metal o de cerámica.
- 45 8. Artículo laminado de vidrio metálico (118) según la reivindicación 7, en el que el sustrato (22) es de metal ligero cuya peso específico es igual a o menor que 3,0.
- 50 9. Artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la capa de revestimiento pulverizado térmicamente de un vidrio metálico (114, 214) formado sobre la superficie del sustrato tiene un patrón.
- 55 10. Artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la superficie del sustrato tiene un patrón convexo-cóncavo y sobre la misma se forma la capa de revestimiento pulverizada térmicamente de un vidrio metálico.
- 60 11. Artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que una superficie de la capa de revestimiento pulverizada térmicamente de un vidrio metálico (114, 214) tiene un patrón convexo-cóncavo (116) y/o superficie de espejo.
- 65 12. Artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la capa de revestimiento pulverizada térmicamente de un vidrio metálico (114, 214) absorbe hidrógeno en atmósfera de hidrógeno para cambiar un valor eléctrico característico de la misma.
13. Artículo laminado de vidrio metálico (118) según la reivindicación 11 o 12, en el que el espesor de la capa de revestimiento pulverizada térmicamente de un vidrio metálico en la sección delgada es igual o mayor de 0,1 mm.
14. Artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el sustrato (22) es un material de base porosa (212).
15. Artículo laminado de vidrio metálico (118) según la reivindicación 14, en el que el revestimiento pulverizado térmicamente de un vidrio metálico tiene permeabilidad selectiva a gas.

16. Artículo laminado de vidrio metálico (118) según la reivindicación 15, en el que el gas seleccionado es hidrógeno.
- 5 17. Artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que el diámetro de poro del material de base poroso (212) está comprendido en el intervalo de 0,1 a 1000  $\mu\text{m}$ .
18. Artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que la forma de laminado de vidrio metálico es tubular.
- 10 19. Artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el patrón de difracción de rayos X de la capa de revestimiento pulverizada térmicamente de un vidrio metálico no tiene ningún pico cristalino.
- 15 20. Utilización del artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de un vidrio metálico masivo mediante la eliminación del sustrato (22) del laminado de vidrio metálico (118).
21. Utilización del artículo laminado de vidrio metálico (118) según la reivindicación 12 en un sensor de hidrógeno.
- 20 22. Utilización del artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18 en una membrana de separación de gas.
- 25 23. Utilización del artículo laminado de vidrio metálico (118) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en un miembro resistente a la corrosión de soldadura, en el que una superficie de contacto para la soldadura fundida (318) o una capa inferior de una superficie de contacto para la soldadura fundida (318), está formada por la capa revestimiento pulverizado térmicamente del vidrio metálico (316) de fase amorfa.
24. Utilización de acuerdo con la reivindicación 23, en el que la soldadura es una soldadura exenta de plomo.
- 30 25. Utilización de acuerdo con la reivindicación 23 o 24, en el que el elemento resistente a la corrosión de soldadura es una punta de soldador (302).
- 35 26. Utilización de acuerdo con la reivindicación 23 o 24, en el que el elemento resistente a la corrosión de soldadura es un baño de soldadura (312).
27. Vidrio metálico masivo, en el que la masa se obtiene mediante la eliminación del sustrato (22) del laminado de vidrio metálico (118) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

FIG. 1

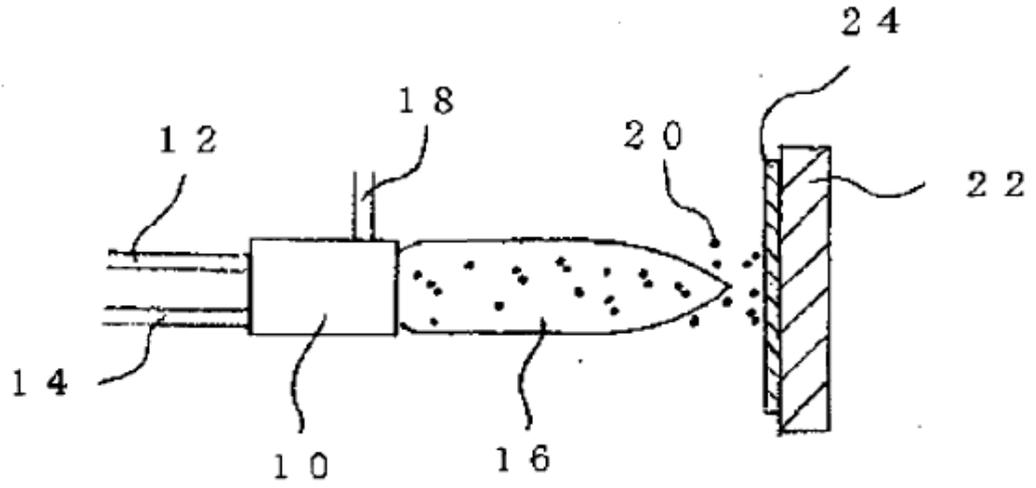


FIG. 2

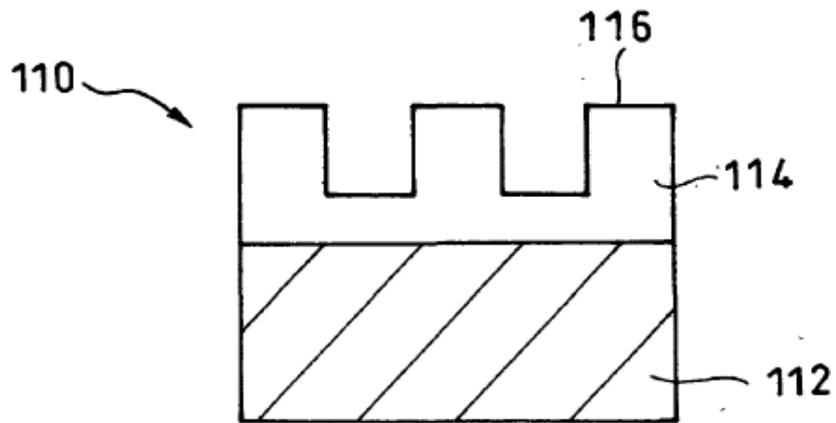


FIG. 3

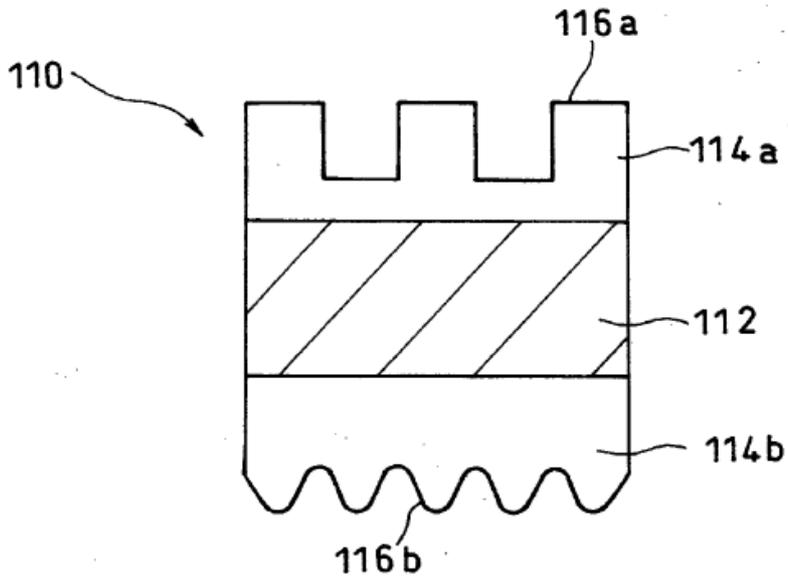


FIG. 4

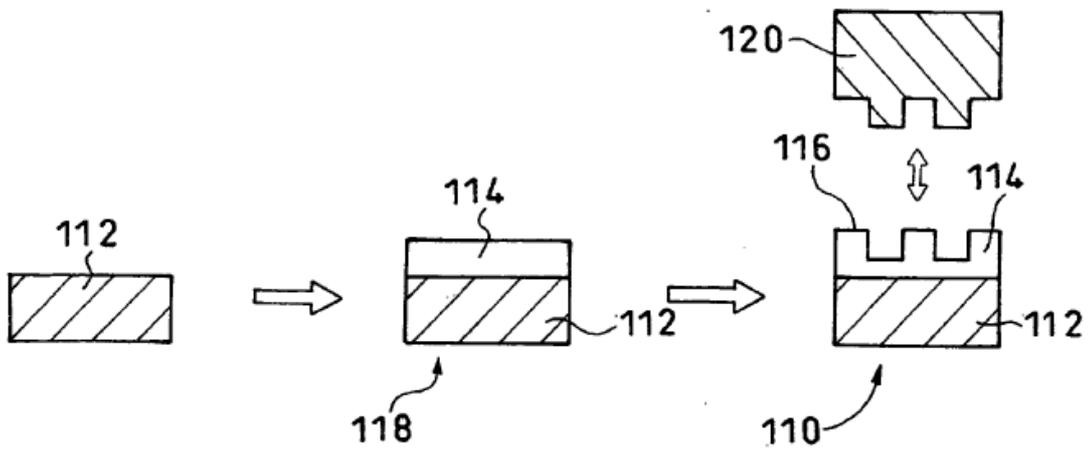


FIG. 5

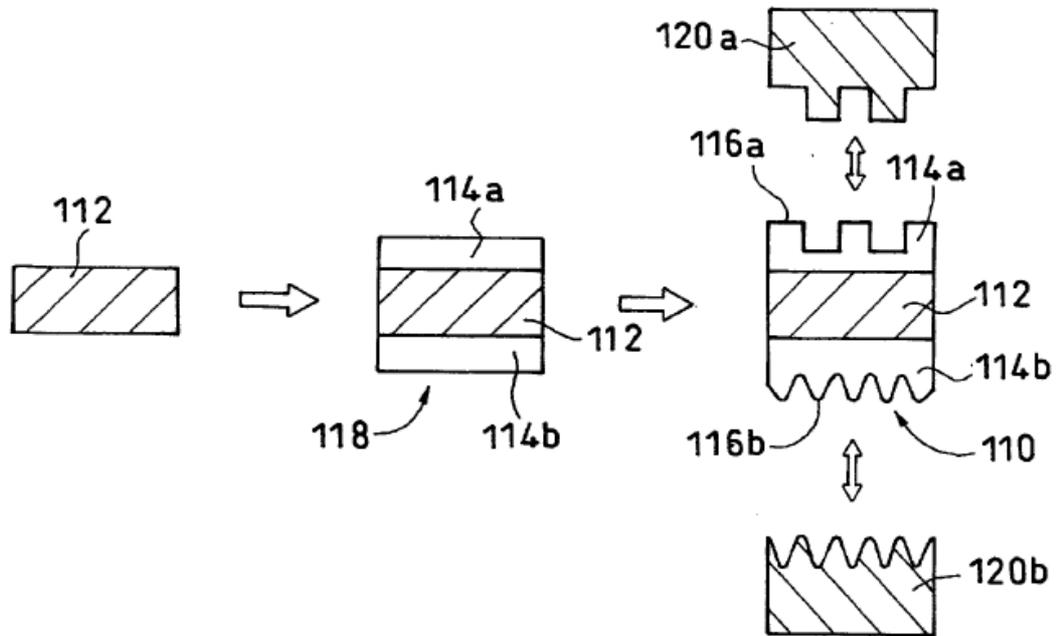


FIG. 6

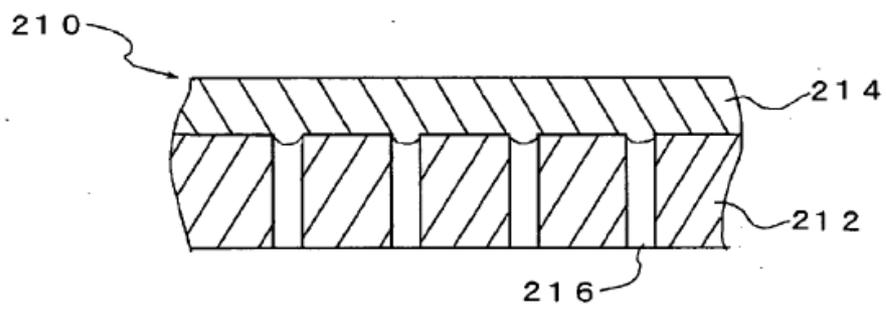


FIG. 7

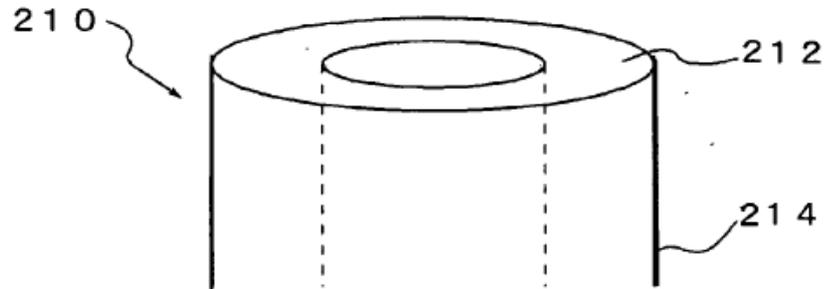


FIG. 8

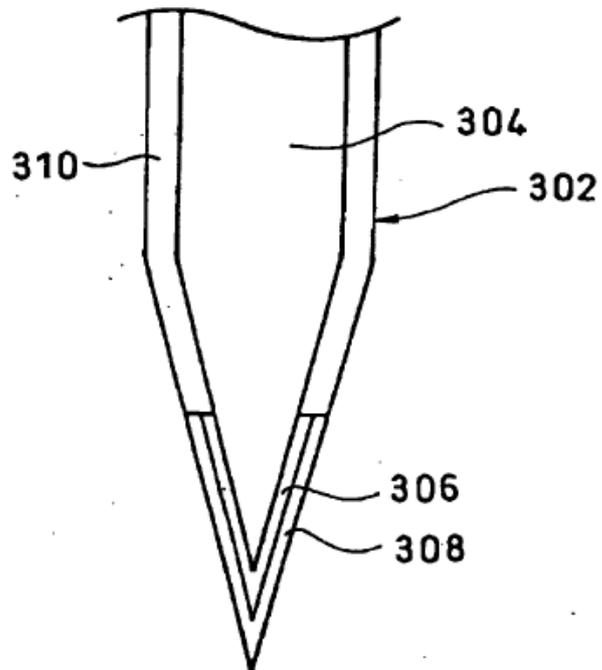
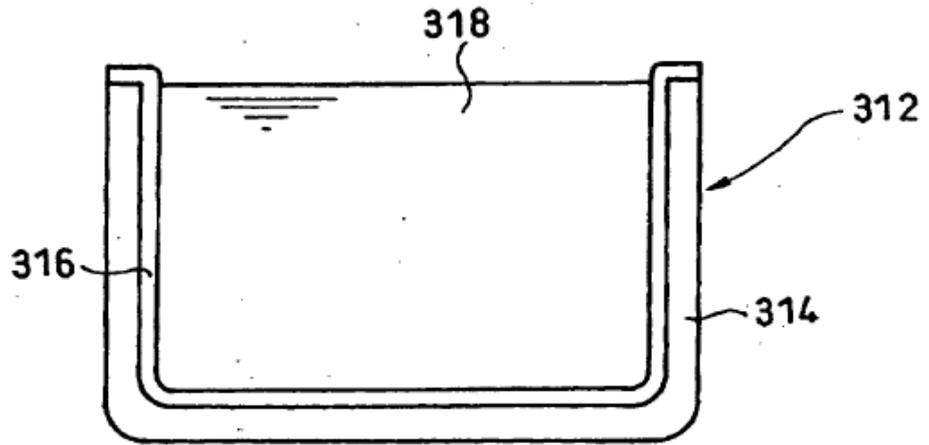


FIG. 9



**FIG. 10**

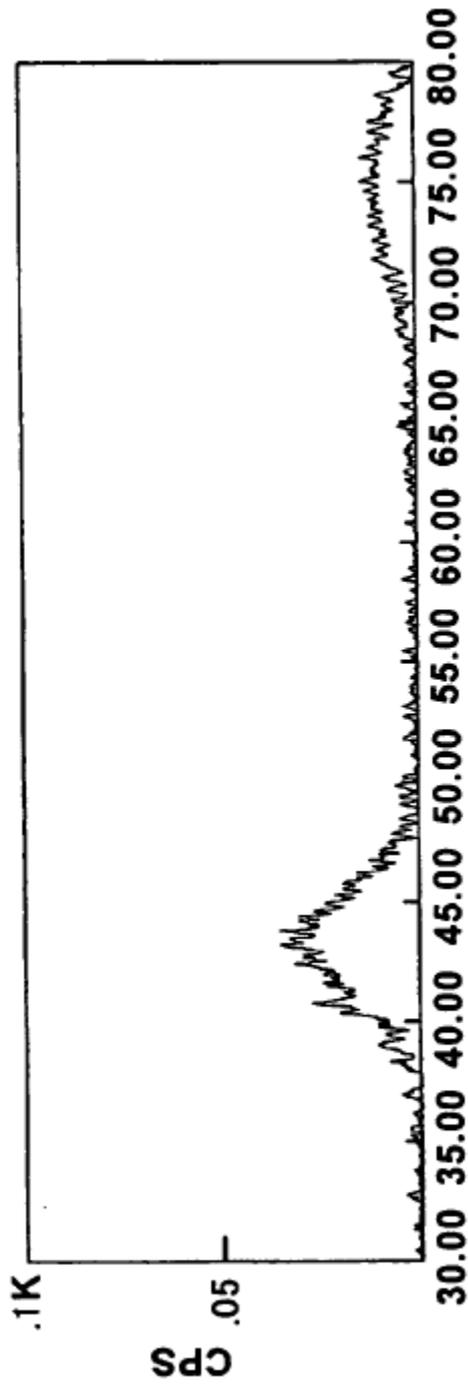


FIG. 11

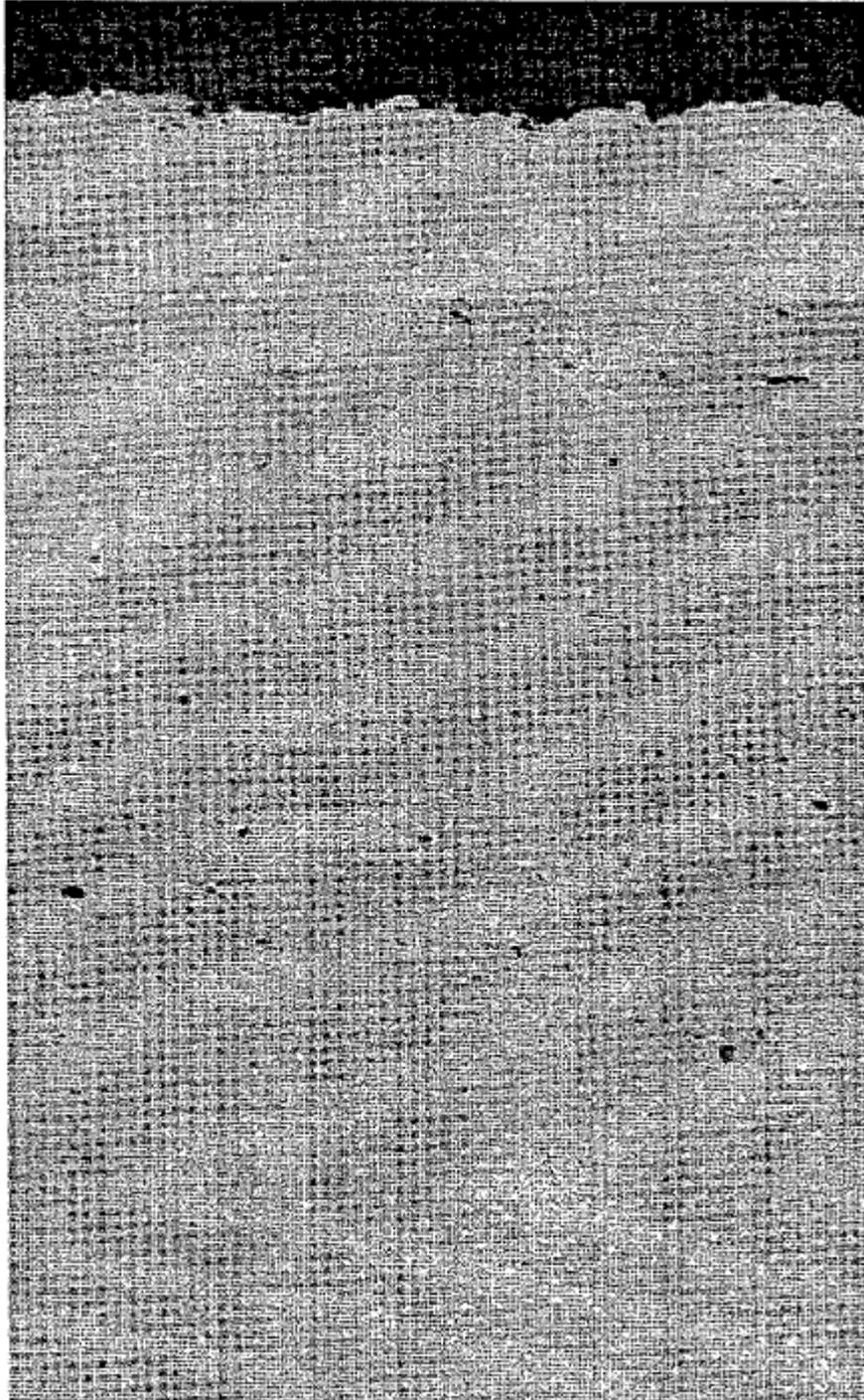


FIG. 12

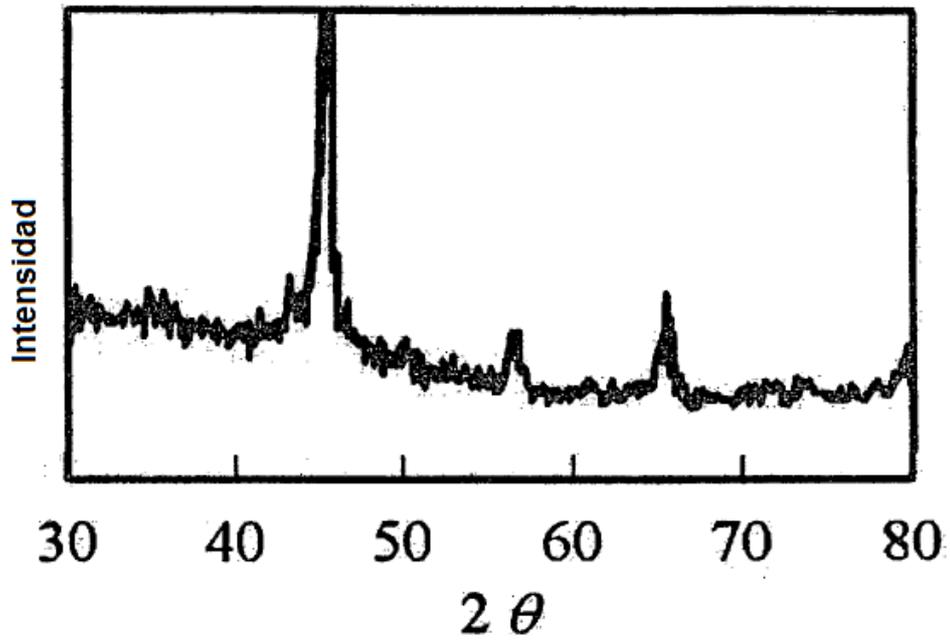


FIG. 13

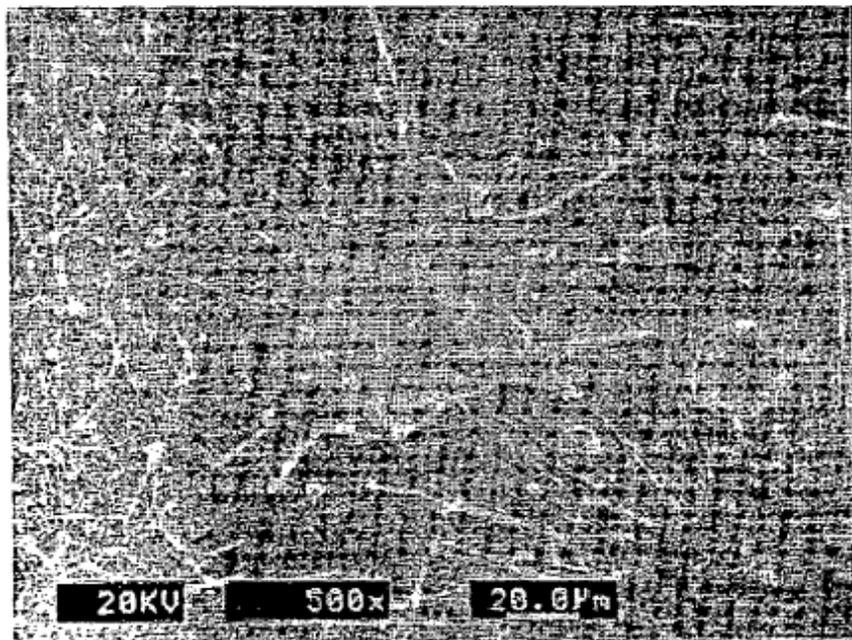
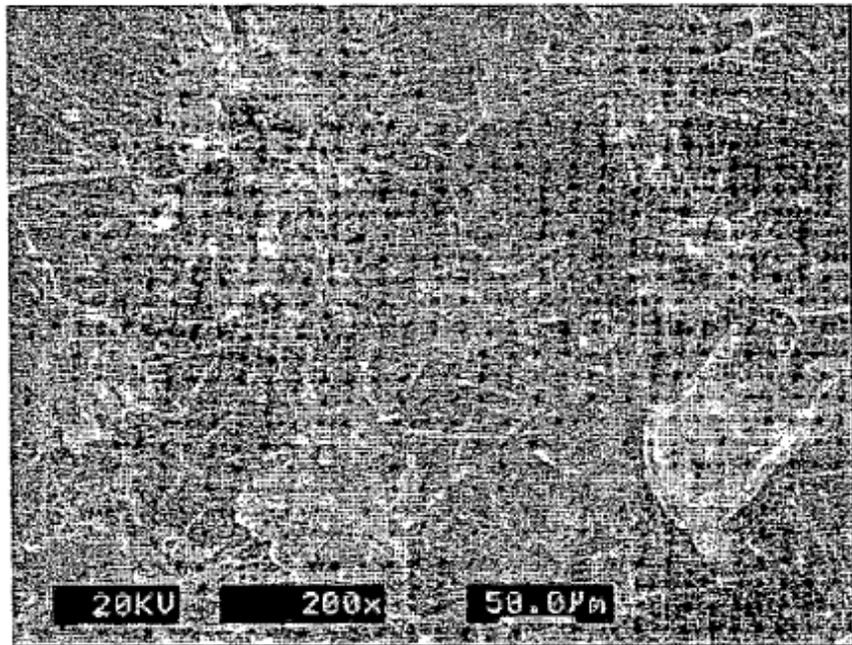


FIG. 14

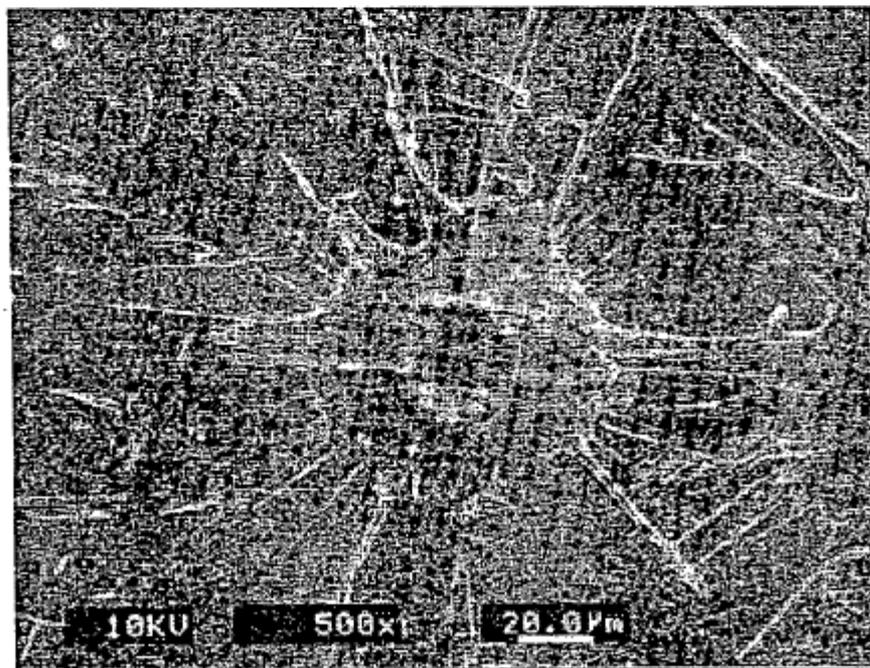
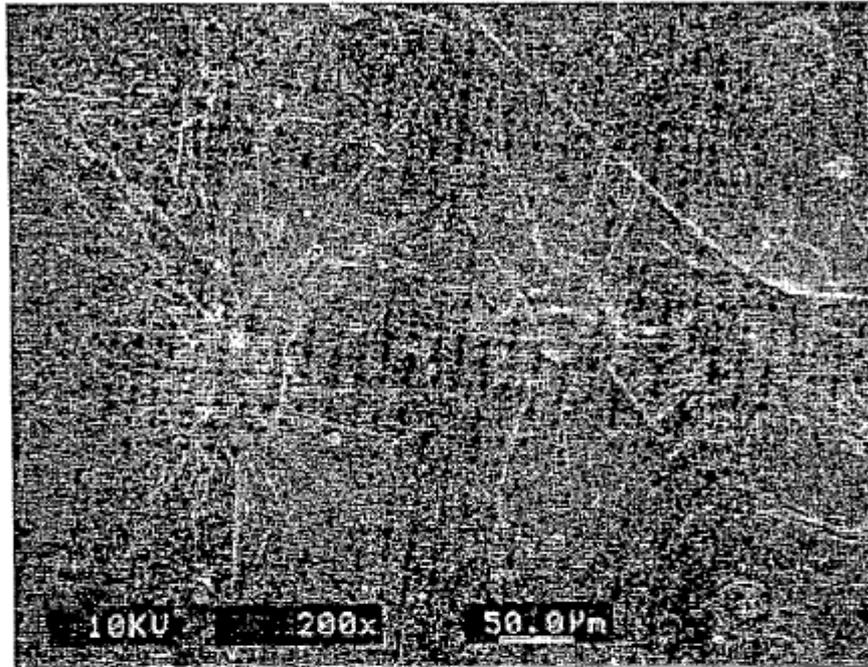
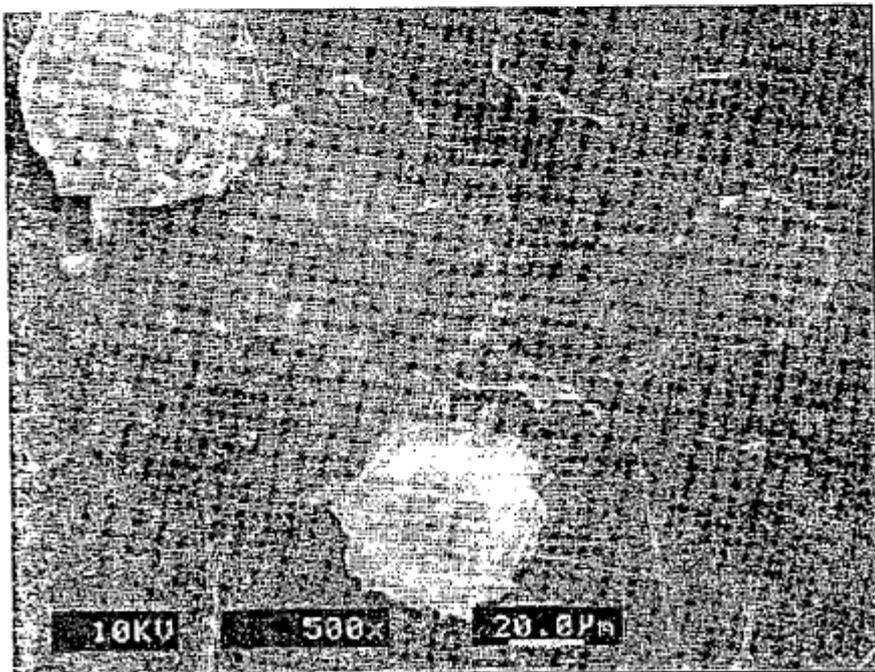
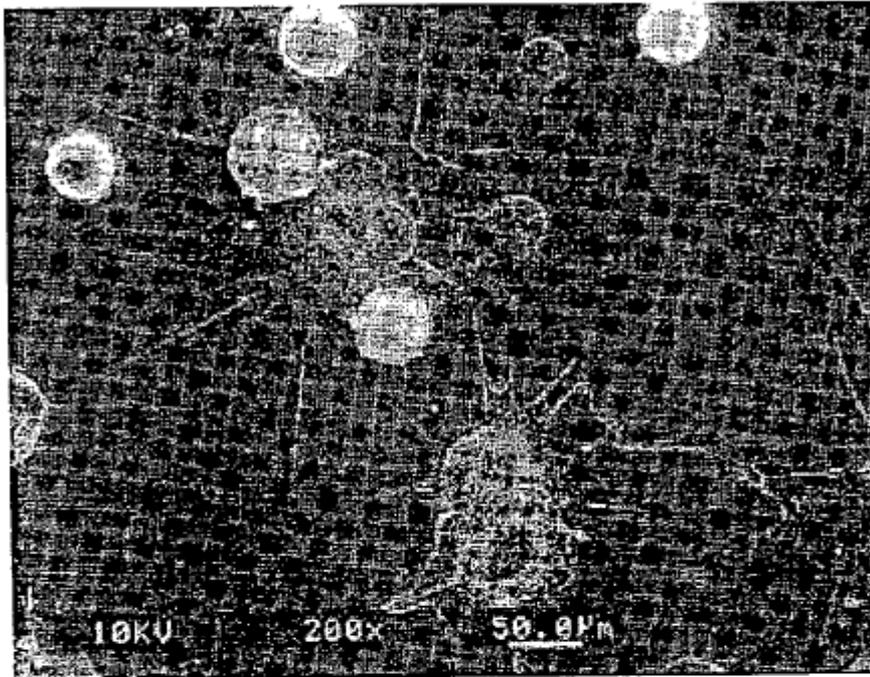
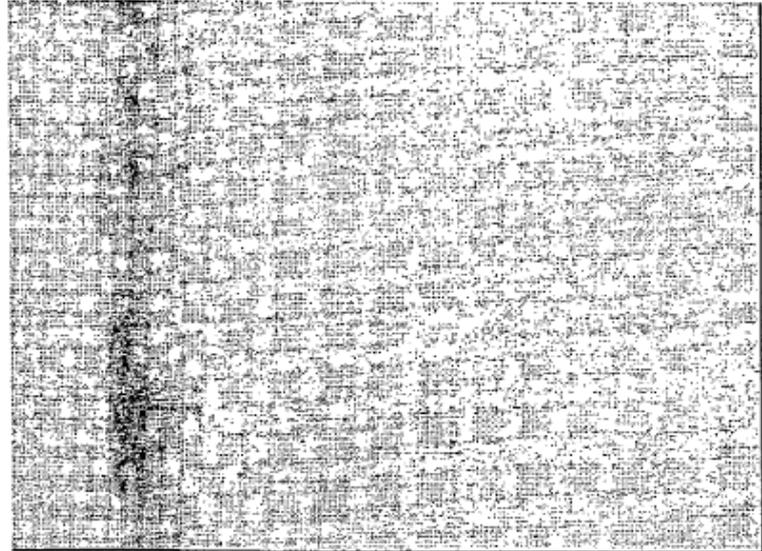


FIG. 15



**FIG. 16**



**FIG. 17**

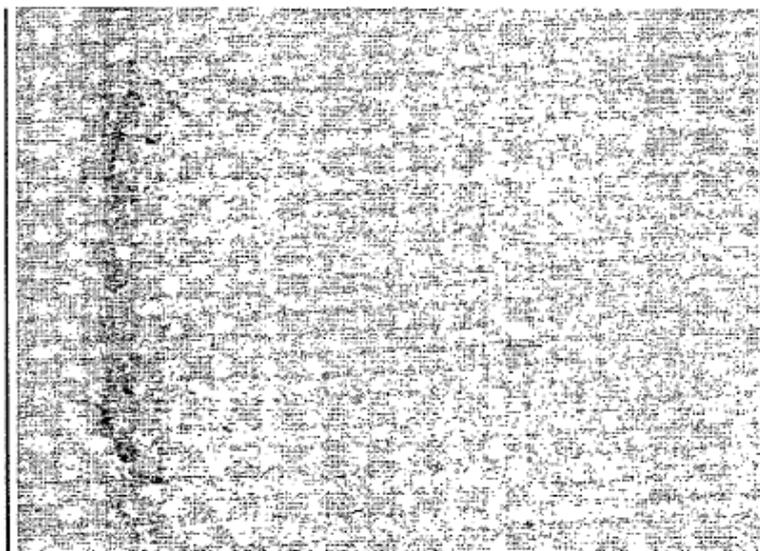


FIG. 18

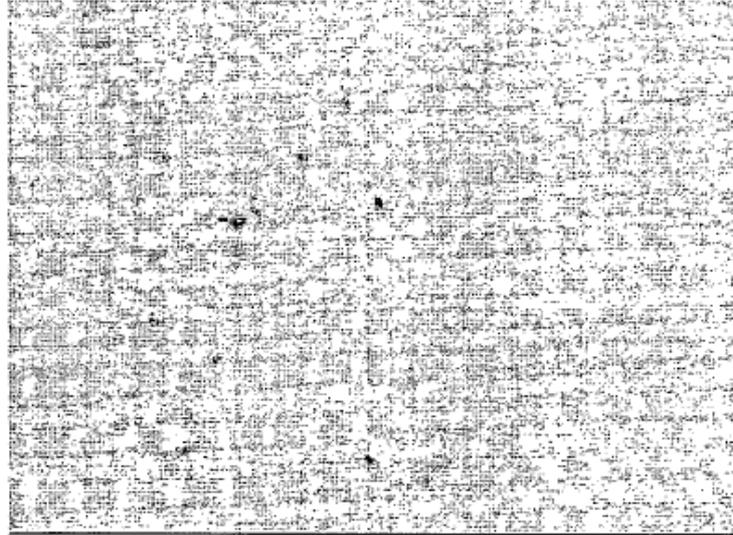


FIG. 19

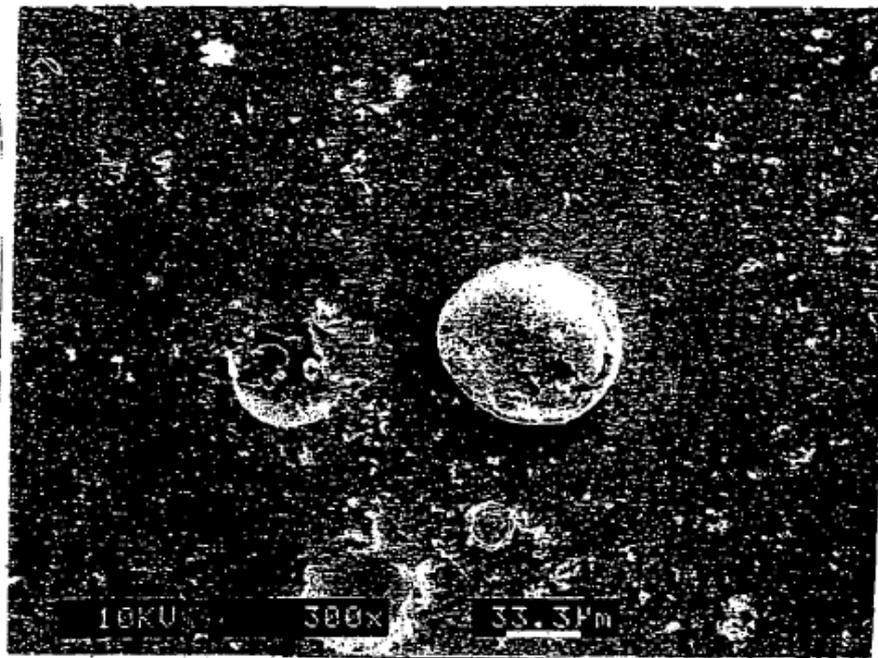


FIG. 20

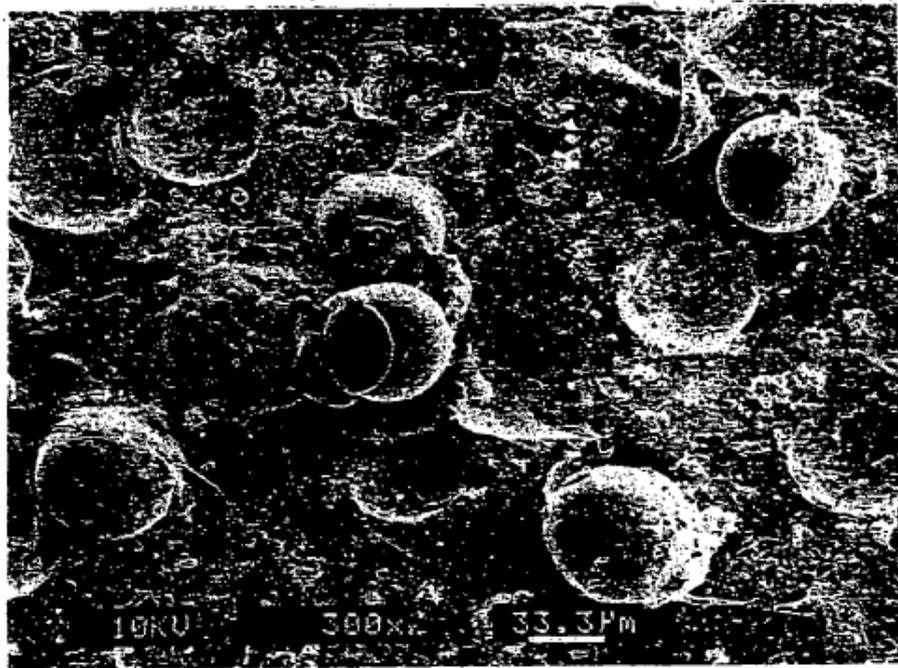


FIG. 21

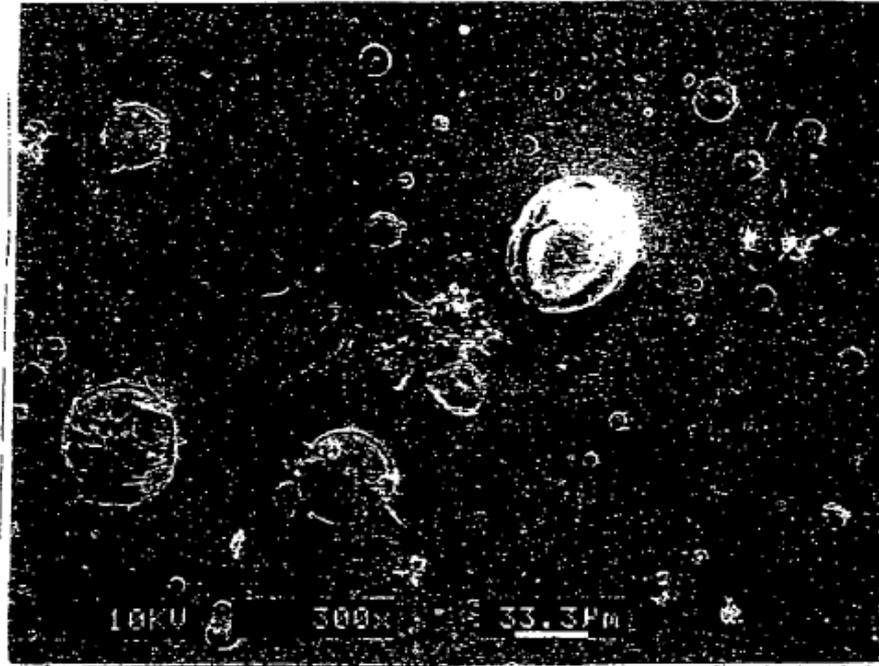


FIG. 22

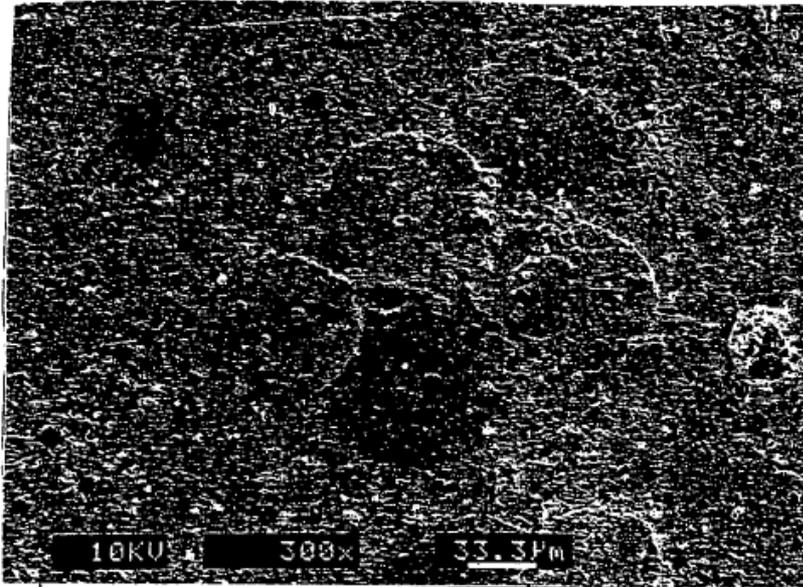


FIG. 23



FIG. 24

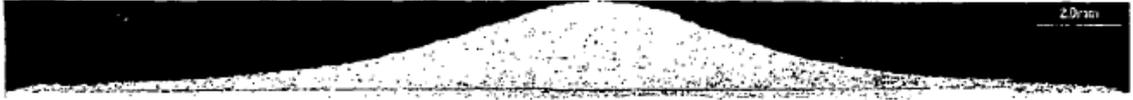
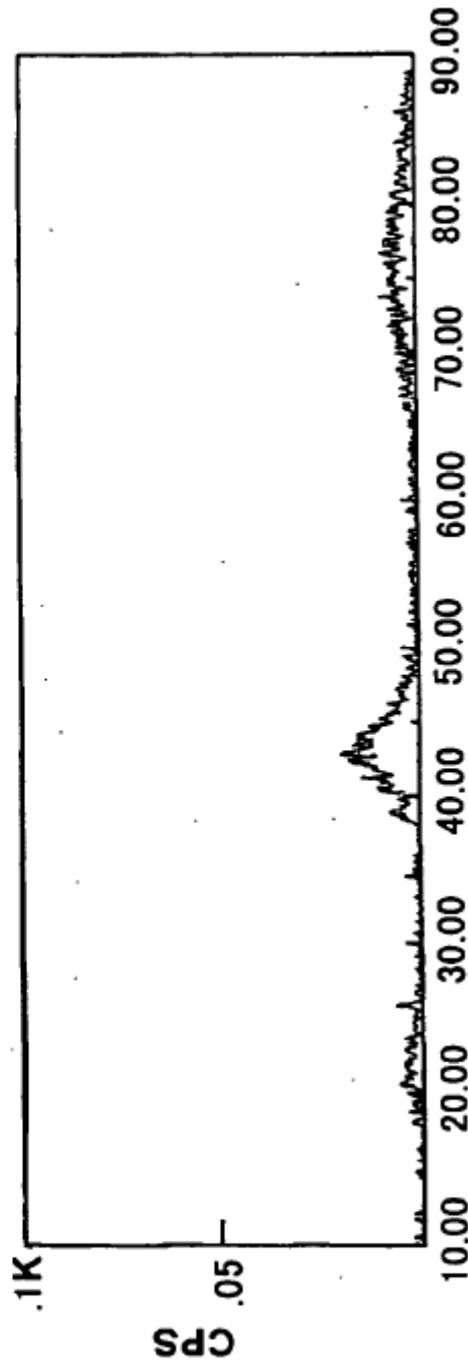
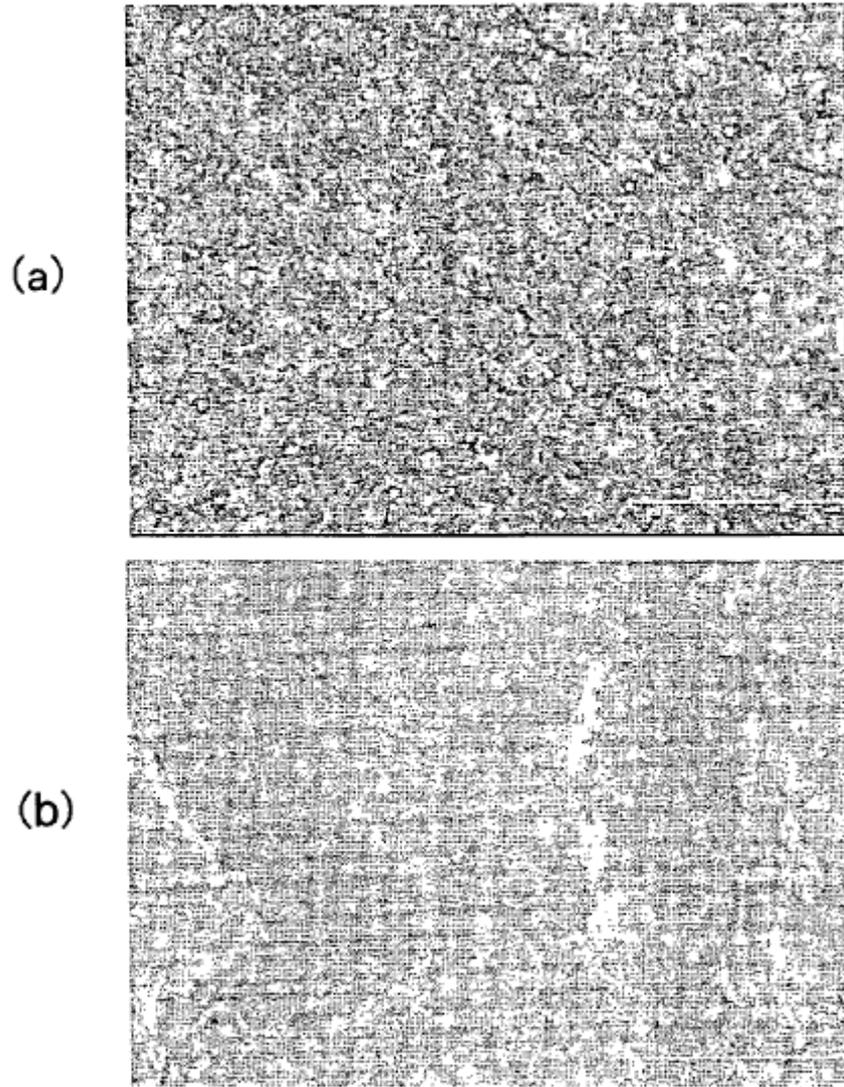


FIG. 25



**FIG. 26**



**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

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

**Documentos de patente citado en la descripción**

- JP H5131279 B [0015]
- JP H1133746 B [0015] [0112]
- JP H3158446 B [0046]
- JP H09279318 B [0047] [0152]
- US 5429725 A [0048]
- JP 2004042017 A [0049] [0157] [0190]
- JP S61217568 B [0075]
- JP H05195107 B [0075]
- JP S634031 B [0076]
- JP H08176783 B [0077]
- JP H0576738 B [0159]
- JP H05123548 B [0162]
- JP H10297906 B [0163]
- JP H0691144 B [0165]
- JP H576738 B [0182]
- JP H01309780 B [0209]
- JP H07112272 B [0209]
- JP 2002028778 A [0210]
- JP 2004141914 A [0210]

10 **Bibliografía no de patentes citada en la descripción**

- **D.J. BRANAGAN et al.** *Metallurgical And Material Transaction A*, 2001, vol. 32A, 2615-2621 [0015]
- **F. OTSUBO et al.** *J. of Thermal Spray Technology*, 2000, vol. 9 (4), 494-498 [0015]
- **H. J. KIM et al.** *J. of Materials Science*, 2001, vol. 36, 49-54 [0015]
- *Development Background of Glass Alloys and Alloy Systems: Functional Materials*, 2002, vol. 22 (6), 5-9 [0044]
- **OTSUBO et al.** National Conference (fall). Japan Thermal Spraying Society, 2003, 37-38 [0078]
- **OTSUBO et al.** Formation of Amorphous Fe-Cr-Mo-8P-2C Coatings by the high Velocity Oxy-Fuel Process. *Journal of Thermal Spray Technology*, December 2000 [0078]