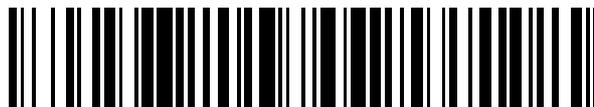


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 814**

21 Número de solicitud: 201531081

51 Int. Cl.:

**C22C 45/08** (2006.01)

**B32B 15/04** (2006.01)

12

## PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**22.07.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**23.01.2017**

Fecha de concesión:

**24.10.2017**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**31.10.2017**

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT DE BARCELONA (100.0%)  
Gran Via 585 Edifici Històric, Patí de Ciències, 1er  
08007 Barcelona (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

**CONCUSTELL FARGAS, Amadeu;  
HENAO, John;  
GARCÍA CANO, Irene;  
DOSTA, Sergi;  
GULEMANY, Josep Maria y  
SUHONEN, Tomi**

74 Agente/Representante:

**SEGURA CAMARA, Pascual**

54 Título: **SISTEMA DE RECUBRIMIENTOS DE VIDRIO METÁLICO CON ALEACIONES BASE ALUMINIO CON PROPIEDADES DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y AL DESGASTE MEJORADAS**

57 Resumen:

Sistema de recubrimientos de vidrio metálico con aleaciones base aluminio con propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste mejoradas.

La invención se refiere a un sistema que comprende recubrimientos de vidrio metálico en base aluminio, los cuales presentan baja porosidad, buena adhesión y excelentes propiedades contra el desgaste y la corrosión en ambiente de cloruros, y a su procedimiento de procesado usando la tecnología de proyección fría. Además, la invención se refiere al uso de dicho sistema de recubrimiento como componente o una parte de un componente de un sistema de protección utilizado en las industrias del automóvil, aeroespacial, aeronáutica, de transporte, naval y minera.

ES 2 597 814 B1

**SISTEMA DE RECUBRIMIENTOS DE VIDRIO METÁLICO CON ALEACIONES BASE ALUMINIO CON PROPIEDADES DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y AL DESGASTE MEJORADAS**

5

**DESCRIPCIÓN**

La invención se refiere a un sistema que comprende recubrimientos de vidrio metálico en base aluminio, los cuales presentan baja porosidad, buena adhesión y excelentes propiedades contra el desgaste y la corrosión en ambiente de cloruros, y a su procedimiento de procesado usando la tecnología de proyección fría. Además, la invención se refiere al uso de dicho sistema de recubrimiento como componente o una parte de un componente de un sistema de protección utilizado en las industrias del automóvil, aeroespacial, aeronáutica, de transporte, naval y minera.

15 **ESTADO DEL ARTE**

Los vidrios metálicos (acrónimo en inglés MG de metallic glasses) con su falta de estructura cristalina han atraído la atención de la comunidad científica debido a sus ventajas ya conocidas, tales como resistencia mecánica y mejores propiedades magnéticas y electroquímicas sobre sus homólogos cristalinos. Gran variedad de MG se ha descubierto en los últimos años en base a aleaciones de los siguientes elementos principales Fe, Ni, Zr, Cu, Al, Mg, Co y también sobre la base de elementos de tierras raras. Entre la diversidad de MGs, las aleaciones en base Al exhiben baja densidad, buena resistencia mecánica y buena resistencia a la corrosión al ser un material ligero, con potencial para la industria aeroespacial y en aplicaciones en la industria automovilística. Desafortunadamente, los MG en base Al son difíciles de fabricar debido a su baja capacidad de formación de sistemas vítreos (acrónimo en inglés GFA de glass forming ability) y la necesidad de atmósfera protectora para su producción. Se han hecho muchos esfuerzos en el diseño de la composición de las aleaciones y en la técnica de fabricación para producir MGs en base Al con un GFA mejorado. Las composiciones más exitosas constan de aleaciones ternarias Al-TM-RE, donde TM es un elemento de transición (es decir, Ni, Co o Fe) y RE un elemento del grupo de las tierras raras (es decir, La, Ce, Di o Y). De hecho, varillas fabricadas con MG en base Al con diámetro de 1 mm se obtuvieron mediante la sustitución simultáneamente de Ni e Y por Co y La respectivamente en el sistema Al-Ni-Y [BJ Yang, J.H.Yao, Y.S. Chao, J.Q. Wang, E.Ma, Philosophical Revista 90-23 (2010) 3215-3231 and BJ Yang, JHYao, YS Chao, J.Q. Wang, E.Ma, Scripta Materialia 61 (2009) 423-426]. La mejorada GFA de la

composición ternaria se debe a la función de los átomos de inserción, los átomos de RE son más grandes y facilitan la formación de vidrio, mientras que los átomos TM ayudan a tener un empaquetamiento atómico más eficiente, favoreciendo un estado amorfo energéticamente más estable. A pesar del avance en la composición de las aleaciones, el tamaño de las piezas de MG en base Al sigue siendo una gran limitación para sus aplicaciones prácticas.

La tecnología de proyección fría (acrónimo en inglés CGS de Cold Gas Spray) dentro del conjunto de los procesos de proyección térmica se ha convertido en una de las mejores opciones para desarrollar MGs como material de recubrimiento. Las ventajas del proceso de CGS consisten en ser un proceso en estado sólido; esto significa que el estado amorfo de los MGs, previamente fabricado como material en polvo, se conserva después de la deposición. El recubrimiento se produce a partir del impacto a elevada velocidad del polvo y su consecuente deformación plástica. De esta manera, se pueden recubrir partes de cualquier tamaño que van desde milímetros a metros, aprovechando las propiedades de los MGs en la superficie y de una aleación metálica sobre el substrato. De hecho, los recubrimientos parcialmente amorfos por proyección térmica basados en Ni y basados en Fe se utilizan industrialmente como recubrimientos de protección a causa de sus mejores propiedades físicas y químicas, cómo ya se ha mencionado [<http://www.nakayama-amorphous.co.jp/en/> y <http://scopertainc.com/>]. Recientemente, aleaciones basadas en Al cristalino pero parcialmente amorfas han sido depositadas por CGS. A pesar de la alta porosidad 2%, baja dureza 3,36 GPa y del bajo espesor de 250 micras, esta aleación mostró propiedades interesantes como recubrimientos de protección al desgaste [D. Lahiri, P.K. Gill, S. Scudino, C. Zhang, V. Singh, J. Karthikeyan, N. Munroe, S. Seal, A. Agarwal, de superficies y recubrimientos Tecnología 232 (2013) 33-40 y SB Pitchuka, B.Boesel, D. Lahiri, C. Zhang, A. Nieto, S. Sundararajan, A. Agarwal, Superficie y Coatings Technology 238 (2014) 118-125]. Sin embargo, mejorar el comportamiento frente al desgaste y a la corrosión de estos recubrimientos es todavía un reto.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los vidrios metálicos (acrónimo en inglés MGs de metallic glasses) basados en Aluminio son aleaciones con baja capacidad de formación vítrea, por lo tanto, técnicas de proyección térmica convencionales, tales como Plasma Spray, High Velocity Oxy-Fuel, Flame Spray o Warm Spray, no son adecuadas para producir recubrimientos de este tipo de materiales. Las técnicas de proyección térmica convencionales producen elevadas tasas de oxidación de las partículas en vuelo o el enfriamiento de las partículas impactadas es demasiado lento para

la formación de un vidrio metálico, hecho que lleva a recubrimientos con pobre rendimiento debido a la cristalización parcial o a la oxidación de las partículas. La técnica de proyección fría es por lo tanto ventajosa debido a que el gas de aceleración es nitrógeno, un gas inerte que protege las partículas contra la oxidación; y las bajas temperaturas de trabajo evitan la cristalización de los recubrimientos.

Así pues, la presente invención consiste en la utilización de la técnica de proyección fría con el fin de obtener un sistema de recubrimiento comprendido por un vidrio metálico en base Al y un sustrato adecuado con el que el vidrio metálico en base Al presenta una buena adhesión.

La presente invención cuenta con un sistema de recubrimiento de vidrio metálico en base aluminio que consiste por ejemplo en un sustrato metálico y en un recubrimiento de vidrio metálico basado en aluminio el cual está formado de partículas deformadas y soldadas entre ellas, dichas partículas están formadas a su vez por una fase amorfa y nanocristales de  $\alpha$ -aluminio, donde dichos nanocristales de  $\alpha$ -aluminio están embebidas en dicha matriz de fase amorfa.

Estos sistemas de recubrimiento presentan baja porosidad, buena adhesión y excelentes propiedades contra el desgaste y la corrosión en entornos ricos en cloruros.

Por lo tanto, los sistemas pueden ser utilizados como componente o una parte de un componente de un sistema de protección utilizado en los sectores del automovilismo, aeroespacial, aeronáutica, del transporte, marino e industrias mineras que puedan estar expuestos a ambientes corrosivos y que generen desgaste mientras se requiera un bajo peso.

Una ventaja de tener un sistema de recubrimiento es que es fácil de reemplazar. Por la técnica de proyección fría la reparación y sustitución del recubrimiento se puede realizar in situ. Además, el recubrimiento utiliza plenamente las mejores propiedades del material aplicado, es decir, del vidrio metálico o del vidrio metálico nanocompuesto, para proteger el componente contra la corrosión y el desgaste.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un sistema de recubrimiento que se caracteriza porque comprende:

• Un recubrimiento que consiste en partículas de vidrio metálico de una aleación de base aluminio aplanadas y soldadas entre sí, dichas partículas consisten de una fase amorfa y, opcionalmente de nanocristales de  $\alpha$ -aluminio, en el que dichos nanocristales de  $\alpha$ -aluminio se encuentran embebidos dentro de dicha fase amorfa;

5

• Un sustrato.

En una realización preferible, las partículas del recubrimiento de vidrio metálico en base Al son aleaciones ternarias de fórmula

10



en la que TM es un metal de transición seleccionado de la lista que consiste en Ni, Co y Fe, y RE es un elemento de tierras raras seleccionado de la lista que consiste en La, Ce, Gd y Y.

15

En otra realización preferible de la presente invención, el recubrimiento tiene un volumen de fracción de porosidad entre 0,1% y 2%. Es bien sabido que la baja porosidad mejora el rendimiento del recubrimiento. Los recubrimientos altamente porosos conducen a una mala resistencia a la corrosión porque pueden permitir que el electrolito alcance el material de sustrato y ofrezcan una pobre resistencia al desgaste.

20

En una preferible realización, el recubrimiento tiene un espesor superior a 25  $\mu\text{m}$ . Aunque, preferiblemente tiene un espesor comprendido entre 100  $\mu\text{m}$  y 2000  $\mu\text{m}$ .

25

El sustrato sobre el que se deposita el recubrimiento debe ser adecuado, esto significa, que el recubrimiento de vidrio metálico en base Al tiene una buena adhesión al sustrato.

Preferiblemente el sustrato es metálico.

30

Ejemplos de sustratos en la presente invención son aluminio, otras aleaciones de aluminio y aceros.

Como se ha mencionado antes, el sistema de recubrimiento de la invención comprende

35

- Un recubrimiento que consiste partículas de vidrio metálico en base Al aplanadas y soldadas entre ellas.

- Dichas partículas constan de fase amorfa y, opcionalmente  $\alpha$ -Al, en el que dichos nanocristales  $\alpha$ -Al están embebidos en dicha fase amorfa;

En el sistema de recubrimiento de la invención, la fase amorfa se extiende entre un 100% y un 70% en volumen.

10 En otra realización preferible de la invención, las partículas aplanadas del recubrimiento de vidrio metálico en base Al están constituidos por fase amorfa, esto significa que el recubrimiento está formado al 100% por una fase amorfa.

Otra realización se refiere a las partículas aplanadas de vidrio metálico en base Al que están  
15 constituidas por una fase amorfa y nanocristales  $\alpha$ -aluminio. En este caso, dichos nanocristales de  $\alpha$ -aluminio se encuentran embebidos en dicha fase amorfa.

Los nanocristales de  $\alpha$ -aluminio están en un porcentaje en volumen de menos del 30%.

20 Preferiblemente, los nanocristales de  $\alpha$ -aluminio son de tamaños que van entre los 5 y 50 nm.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un proceso de obtención del sistema de recubrimiento en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas:

25 a) preparación de vidrio metálico base Al en forma de polvo en donde las partículas de vidrio metálico tienen una composición en el siguiente sistema:



en el que TM es un metal de transición seleccionado de la lista siguiente: Ni, Co y Fe, y  
30 RE es un elemento de la familia de las tierras raras seleccionado de la siguiente lista: La, Ce, Gd y Y; dichas partículas consisten en fase amorfa y, opcionalmente de  $\alpha$ -aluminio nanocristalino;

y b) deposición del polvo obtenido en la etapa a) sobre un sustrato por proyección fría bajo  
35 los siguientes parámetros de proyección:

- la temperatura del gas entre 250°C y 600 °C,
- la presión del gas entre 15 bar y 50 bar,
- y la distancia de proyección entre los 10 a 100 mm.

5 Además, el polvo amorfo en base aluminio está formado por partículas de forma esférica o irregular que tienen una distribución de tamaño de partícula promedio de entre 10  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ .

10 El último aspecto de la invención se refiere al uso del sistema de recubrimiento de la invención como un componente o una parte de un componente de un sistema de protección utilizado en la industria del automóvil, aeroespacial, aeronáutica, del transporte, naval y minera.

15 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados aquí tienen el mismo significado que el comúnmente entendido por un experto ordinario en la técnica a la que esta invención pertenece. Métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en este documento se pueden utilizar en la práctica de la presente invención. En toda la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no  
20 adicionales, ventajas y características de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica tras la examinación de la descripción o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

## 25 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

FIG. 1 Características de los polvos atomizados base Al amorfos a) Morfología de la superficie, b) distribución de tamaño de partícula, c) patrones de difracción de rayos X (acrónimo en inglés XRD de X-ray diffraction), d) Calorimetría diferencial de barrido  
30 (acrónimo en inglés DSC de Differential Scanning Calorimetry) del polvo de base Al amorfo .

FIG. 2. a) Eficiencia de deposición de los recubrimientos bajo diferentes condiciones de proyección, b) espesor, dureza y porosidad de los recubrimientos obtenidos por proyección fría en las mejores condiciones de proyección, c) estructura de la sección transversal de los  
35 recubrimientos basados en Al-MG en las mejores condiciones del proceso, d) superficie libre de los recubrimientos MG basados en Al.

FIG. 3 a) Patrón de difracción de rayos X (XRD) del polvo amorfo y del recubrimiento, b) Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del polvo MG basado en Al (negro línea discontinua) y del recubrimiento (línea continua).

5

FIG. 4 Patrón de difracción de rayos X del recubrimiento calentado a 10K/min hasta a) 275°C y b) 300°C.

FIG. 5 a) Velocidad de desgaste después de la prueba de desgaste para los recubrimientos de MG en base Al a diferentes fuerzas aplicadas b) en función del coeficiente de fricción (COF) y c) COF en función de la distancia de deslizamiento en diferentes cargas aplicadas para el recubrimiento de MG basado en Al.

10

FIG. 6 a) Micrografía adquirida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie desgastada a 10N a), y b) señalando el tamaño de los productos de desgaste y la forma de la pista de deslizamiento a 10N de carga.

15

FIG. 7 Superficie desgastada del recubrimiento de MG basado en Al a : a) 10 N, b) a 15 N, c) a 20 N, d) a 10 N y a menores aumentos, (e) - (j) mapeo de EDS de la pista de desgaste de (d) que muestra la superficie desgastada rica en los siguientes elementos, e) Al, f) O, g) Ni, h) Co, i) La, j) Y.

20

FIG. 8 a) Curvas de potencial en circuito-abierto (EOC) en función del tiempo para los recubrimientos de MG basado en Al y el sustrato Al-7075. b) y c) Ciclo típicos de polarización potenciodinámica de los recubrimientos de MG basado en Al y del sustrato Al7075 en NaCl 0,6 M.

25

## EJEMPLOS

### 30 Preparación del polvo inicial y de los recubrimientos

El polvo base Al amorfo de composición nominal  $Al_{88}Ni_6Y_{4.5}Co_1La_{0.5}$  se fabricó por atomización con gas y posteriormente fue tamizado con el fin de obtener una distribución de tamaño de partículas desde 20 a 40 micrómetros antes de la proyección.

35

Un equipo comercial de proyección fría (CGS) Kinetics® 4000/17 kW (Impact Innovations, Ampfing, Alemania) con una presión de trabajo máxima de 40 bar y temperatura de 800°C fue usado para depositar los recubrimientos sobre sustratos de la aleación Al-7075-T6 con una geometría plana (100 x 50 x 5 mm). Los sustratos de Al-7075-T6 fueron desbastados utilizando papel de SiC de grano 240. El equipo de CGS utilizado permite establecer diferentes parámetros de proyección tales como la distancia de proyección, la presión del gas y la temperatura del gas. Los detalles sobre los parámetros de proyección se presentan en la Tabla 1. Por conveniencia, los recubrimientos han sido preparados bajo diferentes condiciones de proyección fría y se denotan como C1 hasta C8, respectivamente.

10

Tabla 1. Parámetros del proceso de proyección para las diferentes series estudiadas.

Condición	Gas utilizado (N <sub>2</sub> )		Distancia de proyección (mm)
	Temperatura (°C)	Presión (bar)	
C1	300	30	10, 20, 30
C2	300	35	10, 20
C3	350	35	10, 20
C4	350	40	10, 20, 30
C5	400	25	10, 20, 30, 40
C6	400	30	10, 20, 30, 40
C7	400	35	10, 20, 30, 40
C8	400	40	10, 20, 30, 40, 50

### Caracterización del polvo para proyección y de los recubrimientos

15

La caracterización del polvo inicial se llevó a cabo usando un equipo de difracción láser (LS 13 320 difracción láser, Beckman Coulter, Inc., 250 S. Kraemer Blvd, Brea, CA) para verificar la distribución del tamaño de partícula después del tamizado. La microscopía electrónica de barrido (SEM Jeol JSM 5310, JEOL, Inc., Peabody, MA) fue usada para revelar morfología del polvo inicial. La estructura atómica del polvo inicial fue estudiada por difracción de rayos X (DRX) (PANalytical X'Pert PRO MPD, PANalytical Almelo, Países Bajos). El equipo de DRX está equipado con una fuente monocromática Cu K $\alpha$  de rayos X ( $\lambda$  = 1,54056 Å; 40 kV; 100 mA). Los patrones de difracción de rayos X se tomaron en el rango de 10° <2 $\theta$  <100° con un paso de 0,017° y el tiempo fue de 300 segundos por etapa de

20

medición. Las temperaturas características y la entalpía de cristalización ( $\Delta H_x$ ) se determinaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC-1, Mettler-Toledo SAE, Barcelona, España), a una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

5 La eficiencia de deposición del proceso se calculó midiendo el incremento de masa del sustrato después de la deposición y se normalizó por la masa del polvo proyectado durante la deposición. La sección transversal de los recubrimientos se caracterizó por medio de un microscopio óptico (MO) (Leica DMI 5000 M, Leica Microsystems, GmbH). El software de análisis de imagen, Image J, se utilizó para calcular la porosidad (ASTM E2109-01 estándar)  
10 de la sección transversal. Las medidas de dureza Vickers se realizaron en un microdurómetro Vickers (Matsuzawa MXT CX-1, Matsuzawa Co., Ltd, Akita-shi, Akita, Japón). Al menos, se hicieron 10 indentaciones en la superficie de la sección transversal pulida de cada recubrimiento. La carga en los ensayos de dureza se estableció a 100 gF y el tiempo de permanencia fue 10 s. Los análisis de DRX y DSC de los recubrimientos se  
15 realizaron utilizando condiciones similares a los análisis de los polvos iniciales.

Pruebas de desgaste: las pruebas de desgaste se llevaron a cabo después de seleccionar los recubrimientos optimizados es decir, con la mejor eficiencia de deposición y las mejores propiedades mecánicas. Los recubrimientos se caracterizaron antes y después de la prueba  
20 de desgaste, se utilizó SEM con un detector de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) y la estructura amorfa se comprobó por XRD. La prueba de desgaste por deslizamiento se realizó con un tribómetro de bola (BOD), siguiendo la norma ASTM G99-04. Se utilizó una bola de óxido de aluminio, una velocidad relativa de la muestra de 124 rpm, una longitud total de 1.000 metros y se utilizaron diferentes cargas de 10N a 20N. La  
25 humedad y la temperatura se mantuvieron por debajo de 30% y 25 °C, respectivamente. La pérdida de volumen y la recreación del camino de desgaste se hizo con el equipo confocal Leica TCS-SE.

Pruebas de corrosión: el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de MG  
30 en base Al fue evaluado por mediciones de polarización potenciodinámicas en 0,6 M (3.5 wt.%) solución de NaCl (ASTM G31-72 estándar). El potencial de circuito abierto (EOC en función del tiempo) y la curva de polarización (PC) se midieron usando un potenciostato-galvanostato EG & G Princeton Applied Modelo de investigación 2.273 en un equipo de celda de tres electrodos. El potencial se escaneó de 1,3 V a -1,3 V (frente a Ag / AgCl (3,0 M  
35 KCl) con una velocidad de barrido de 0,5 mV/s. Platinum y Ag / AgCl se utilizaron como el contra electrodo y el electrodo de referencia, respectivamente. Las mediciones

potenciostáticas se llevaron a cabo en la superficie sin pulir de los recubrimientos actuando esta como electrodo de trabajo con una superficie de  $1 \text{ cm}^2$ . Todos los ensayos electroquímicos se realizaron a temperatura ambiente. Los potenciales mencionados en este trabajo se refieren a electrodo estándar Ag / AgCl. La superficie del recubrimiento expuesto a la solución de NaCl se analizó por medio de SEM / EDS después de las pruebas de corrosión.

### Caracterización de los polvos iniciales

El polvo de MG basado en Al mostró una morfología esférica y uniforme, como se observa en la Figura 1 (a). El polvo tenía una distribución de tamaño de partícula monomodal y un tamaño de partícula promedio de  $32 \pm 10$  micras, Figura 1 (b). El análisis por XRD del polvo mostró un espectro amplio típico de un material amorfo y la presencia de pequeños picos correspondiente a la fase  $\alpha$ -Al, Figura 1 (c). Las curvas de DSC del polvo estudiado exhiben tres procesos de cristalización a los que se les pueden asociar tres temperaturas de cristalización,  $T_{P1}$ ,  $T_{P2}$  y  $T_{P3}$  a  $231^\circ\text{C}$ ,  $342^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ , respectivamente (Figura 1 (d)). La temperatura de inicio de la cristalización ( $T_{on}$ ) también se muestra a  $224^\circ\text{C}$ . La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en la curva de DSC no se puede observar. Esto es debido a la superposición de la transición vítrea con el primer pico de cristalización en los MG basados en Al. La cristalización en tres procesos separados es típica en aleaciones amorfas Al-TM-RE, donde TM es un elemento de transición (es decir, Ni, Co o Fe) y RE es un elemento del grupo de las tierras raras (es decir, La, Ce, Di o Y). Para la aleación estudiada, el primer pico corresponde a la precipitación de nanocristales  $\alpha$ -Al, los resultados del segundo pico de cristalización es el crecimiento de los nanocristales  $\alpha$ -Al y la formación de las fase intermetálicas,  $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}_4$  y  $\text{Al}_2\text{CoY}$ . La cristalización completa se produce cuando el polvo se calienta aún más por encima del tercer pico conduciendo a la desaparición de la matriz amorfa.

### Caracterización de los recubrimientos

Las eficiencias de deposición de los recubrimientos proyectados con las condiciones C1 hasta C8 se muestran en la Figura 2 (a). La eficiencia aumentó claramente cuando la temperatura del gas también aumentó, ya que la temperatura del gas no solo contribuye a la aceleración de las partículas debido a la expansión del flujo supersónico de gas en el conducto convergente-divergente, sino también, al calentamiento de las partículas en vuelo. El efecto de aumentar la temperatura del material por encima de  $T_g$  causa el ablandamiento

térmico de las partículas, lo que permite que los vidrios metálicos se deformen homogéneamente, y se genere una mayor unión entre partículas. La eficiencia de deposición más alta se obtuvo para las condiciones C8, correspondiente a la presión y la temperatura del gas más elevadas. La presión del gas juega un papel secundario que contribuye a aumentar la energía cinética de las partículas en vuelo. La mayor energía cinética de las partículas resulta en una mayor energía disponible para la deformación durante el impacto. Esto está de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 2 (a) y la Figura 2 (b) para la condición C8, donde las partículas sometidas a suficiente temperatura y energía cinética mostraron la eficiencia de deposición más elevada (85%) a una distancia de proyección de 30 mm. En cambio, cuando la distancia se estableció a un máximo de 40 mm, la eficiencia de deposición se redujo debido a la pérdida de temperatura y energía cinética. Observando la Figura 2 (b), la condición C8 con una distancia de proyección de 30 mm corresponde a las condiciones de proyección óptimas para los vidrios metálicos de  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_{4,5}\text{Co}_1\text{La}_{0,5}$  que conducen a recubrimientos con espesores de alrededor de 400 micras, una dureza Vickers de 220 Hv, y una fracción de porosidad volumétrica alrededor de 1,6%.

La sección transversal y la superficie libre de los recubrimientos de MG en base Al se muestran en la Figura 2 (c) y la Figura 2 (d) para las mejores condiciones de proyección. Los recubrimientos de MG en base Al obtenidos por proyección fría exhiben una estructura de capa densa con la presencia de poros, los cuales se identifican en las figuras como las regiones oscuras localizadas entre las partículas aplanadas. La superficie superior sin pulir del recubrimiento muestra partículas ligeramente deformadas, y también partículas deformadas y fracturadas. Los diferentes modos de deformación de las partículas están relacionados con las velocidades de deformación experimentadas por cada partícula individual en función de su tamaño medio, la temperatura y la velocidad de impacto, en donde las partículas pequeñas llegan más frías, pero a una velocidad mayor que las partículas más grandes. Así, las velocidades de deformación en el impacto son más altas para partículas con tamaños más pequeños, lo que conduce a su fractura. En cambio, las partículas grandes experimentan una ligera deformación debido a velocidades de deformación y temperaturas de impacto que promueven la deformación homogénea. La fractura también se atribuye al impacto entre partículas de vidrio metálico independientemente de su tamaño. El impacto partícula-partícula conduce a una mayor velocidad de deformación de las partículas.

35

En la Figura 3 (a), el patrón de difracción de rayos X del recubrimiento de MG en base Al se compara con respecto al patrón de difracción del polvo inicial. No hay señales de nuevas fases en los recubrimientos obtenidos. En la Figura 3 (b), se muestran las curvas de DSC del polvo inicial y del recubrimiento. En el caso de los recubrimientos de MG en base Al, se observa un nuevo pico de cristalización en comparación con el polvo inicial. Los cuatro picos de cristalización en el recubrimiento tienen una temperatura denominada,  $T_{P1}$ ,  $T_{P2}$ ,  $T_{P3}$  y  $T_{P4}$ , correspondientes a 231°C, 289°C, 342°C y 400°C, respectivamente. Con el fin de investigar los cambios experimentados por el vidrio metálico en base Al durante el proceso de proyección, se calcularon las entalpías de cristalización, las cuales se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2. Entalpía de cristalización del polvo inicial del vidrio metálico  $Al_{88}Ni_6Y_{4.5}Co_1La_{0.5}$ . El porcentaje correspondiente de fase amorfa  $V_{amorfa}$  se calculó con respecto a una cinta amorfa de composición similar y el tamaño de grano (D) de  $\alpha$ -Al (200) y  $\alpha$ -Al-(220) se derivó a partir de la ecuación Scherrer.

Muestra	$\Delta H_{cristalización}(J/g)$				$\Delta H_{total}(J/g)$	% $V_{amorfa}$	Fase cristalina	D (nm)	
	P1	P2	P3	P4				200	220
Polvo inicial	- 24,8	-	- 43,7	- 44,4	-112,9	82,4	$\alpha$ -Al	65,2	56,8
Recubrimiento	- 13,5	- 19,5	- 29,5	- 36,8	-99,3	72,6	$\alpha$ -Al	68,4	54,6

Curiosamente, se estimó que el 82,4 % del polvo inicial está constituido por fase amorfa, pero la entalpía total de cristalización del recubrimiento fue de alrededor un 10% menor que en el polvo inicial.

El diámetro medio de los nanocristales de  $\alpha$ -Al se evaluó a partir de la anchura a la mitad de los picos del patrón de DRX según la ecuación de Scherrer,

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{ecuación 1.}$$

donde k es una constante,  $\lambda$  la longitud de onda de radiación y  $\Theta$  el ángulo de difracción. En base a esta ecuación, se encontraron partículas de escala nanométrica tanto en el polvo así

como en los recubrimientos después de la proyección. No se presentaron cambios significativos en el diámetro medio de los nanocristales en los recubrimientos. Además, la fracción cristalizada en volumen a partir del patrón de DRX se evaluó tanto en el polvo inicial como en los recubrimientos. Ambos resultados, la fracción cristalizada en volumen y el tamaño de las partículas, señalan que la precipitación de  $\alpha$ -Al es insignificante durante el proceso de CGS. Para revelar la naturaleza de los productos de cristalización de los dos primeros picos de DSC, se trataron linealmente los recubrimientos a  $10 \text{ Kmin}^{-1}$  al final de ambos picos,  $275^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ . Los patrones de DRX de las muestras tratadas se muestran en la Figura 4. Ambas muestras corresponden a fase  $\alpha$ -Al superpuesta a un halo amorfo. El recubrimiento tratado por encima del segundo pico en el DSC muestra tener una fracción cristalina en volumen más alta ya que la intensidad de los picos de difracción es mucho mayor. Por lo tanto, los productos de cristalización de ambos picos de DSC son la fase  $\alpha$ -Al, lo que indica la descomposición de la matriz amorfa del polvo inicial en dos fases amorfas durante el proceso de CGS.

15

A partir de los resultados presentados, se entiende que la estructura amorfa de los vidrios metálicos en base Al sufre cambios importantes durante el proceso de proyección CGS como consecuencia de la temperatura experimentada por las partículas. La separación de la fase amorfa ha sido ya reportada en vidrios de la familia Al-TM-RE [29-32]. Este fenómeno consiste en la descomposición de la fase amorfa inicial en dos fases amorfas diferentes que coexisten antes de la cristalización. La separación de fases se da a menudo cuando al menos dos de los elementos constituyentes de la aleación tienen un calor de mezcla positivo [29]. En nuestro MG en base Al, el calor de mezcla entre pares de elementos son negativos. La separación de fases en vidrios metálicos con entalpía de mezcla negativa se ha explicado como una consecuencia del orden atómico a corto alcance (SRO) que modifica la curva de energía libre y genera un máximo local, produciendo la separación de fases [33,34].

25

Los DRX y los DSC antes y después del proceso de proyección no revelan la precipitación de nuevas fases cristalinas, mientras que los nanocristales de  $\alpha$ -Al presentes en el polvo inicial se mantienen en un tamaño y una fracción en volumen similar después de la deposición. La formación de dos fases amorfas diferentes, en el presente estudio para el MG en base Al, son inducidas como consecuencia del aumento de la energía térmica durante el proceso de proyección. Ambas fases amorfas son ricas en Al y por lo tanto, su cristalización primaria conduce a la precipitación de  $\alpha$ -Al. La segunda fase amorfa precipita a mayor temperatura probablemente debido a la diferencia en la composición. De esta

35

manera, los recubrimientos de vidrio metálico basado en Al de la presente invención consisten en una matriz de fase amorfa doble (alrededor del 82% en volumen) con nanocristales de  $\alpha$ -Al incrustados en las fases amorfas.

- 5 Prueba de desgaste: La velocidad de desgaste se muestra en la Figura 4 (a), y se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{V_w}{N \cdot S} \quad \text{ecuación 2.}$$

- 10 donde Q es la tasa de desgaste en  $\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ,  $V_w$  son el volumen de desgaste ( $\text{mm}^3$ ) calculado a partir del perfil de deslizamiento por microscopía confocal, N la carga aplicada (N) y S la distancia total de deslizamiento (m).

La resistencia al desgaste de los recubrimientos de MG base Al muestra un desgaste  
 15 alrededor de un 200% más bajo que en comparación con el sustrato de Al-7075-T6 a 10 N de carga aplicada. La resistencia al desgaste de los recubrimientos de MG base Al es mejor que la aleación de Al que actúa como sustrato incluso si la carga aplicada se incrementa hasta 20 N. Por lo tanto, el vidrio metálico basado en Al muestra una resistencia al desgaste superior que aleaciones cristalinas de Al, demostrando que los recubrimientos de vidrio  
 20 metálico por proyección fría pueden ofrecer una excelente protección superficial contra el desgaste en superficies deslizantes.

El coeficiente de fricción promedio (COF) y la velocidad de desgaste en función de la carga normal para el recubrimiento de MG base Al se muestra en la Figura 4 (b). La barra de error  
 25 en cada punto indica la desviación estándar de tres ensayos repetidos. El comportamiento del COF como función de la distancia de deslizamiento para diferentes cargas normales aplicadas también se muestra en la Figura 4 (c). Es interesante observar que tanto el COF como la velocidad de desgaste tienen un fuerte aumento cuando aumenta la carga aplicada de 10 N a 20 N. El COF más alto obtenido del aumento de la carga aplicada sugiere una  
 30 dependencia del mecanismo de desgaste en carga normal. Para las tres fuerzas aplicadas, COF tiene un período inicial de rodaje, donde aumenta hasta un valor máximo. Este primer paso se produce dentro de los primeros 200 metros, para este caso particular, y se asocia a menudo a la presencia de una presión de contacto media/alta durante la etapa inicial de deslizamiento en superficies rugosas. En la presente invención, los recubrimientos se  
 35 pulieron a superficie espejo con un valor de rugosidad Ra por debajo de 0,8 micras. Sin

embargo, teniendo en cuenta la falta de homogeneidad volumétrica de los recubrimientos , es posible adjudicar el período inicial de rodaje a la elevada presión de contacto causada dentro de las heterogeneidades volumétricas, conduciendo a la alta fricción por contacto y pérdida por desgaste, principalmente por la fractura localizada de la capa superficial en las regiones más débiles, como vacíos entre la superficies splat/splat y regiones inter-splats, y la acumulación de residuos de desgaste en la superficie desgastada, Figura 5 (a) y (b). Después de este período de rodaje, el COF disminuye y se vuelve casi constante debido a la superficie más lisa y homogénea y a la eliminación de los residuos de desgaste acumulados.

10

Con el fin de investigar más a fondo el mecanismo de desgaste de los recubrimientos de MG base Al, se analizó para cada caso el perfil de desgaste por medio de SEM / EDS como se muestra en la Figura 6 (a) - (j). Las superficies desgastadas de los recubrimientos, en todas las condiciones de carga, muestran signos de deformación plástica y la presencia de partículas residuales, Figura 6 (a) - (c). A pesar de su baja ductilidad en tensión, las aleaciones de MG base Al poseen una buena ductilidad y tenacidad. A medida que aumenta la carga normal de 10 N y 20 N, se produce un ranurado abrasivo más extenso, con ranuras más grandes y profundas, y la presencia de gran cantidad de partículas residuales. Es evidente que el mecanismo de desgaste de los recubrimientos de MG base Al de la presente invención está dominado por ranurado con limitado desprendimiento superficial de splats en todas las condiciones de carga. La fatiga por arado repetido y la fractura de las regiones más débiles son la razón de la producción de residuos de desgaste. El tamaño y la forma de los residuos en el perfil de deslizamiento a una carga de 10N, en la Figura 5 (b), se mantuvieron casi iguales cuando la carga aplicada se aumentó, pero como se muestra la Figura 6 (a) - (c), el número de residuos aumentó al aumentar la carga. La mayor cantidad de residuos está en línea con la intensificación de desgaste abrasivo y mayores velocidades de desgaste a 20N. El análisis por EDS del perfil de desgaste mostró que la superficie desgastada era rica en elementos presentes en el vidrio metálico, Figura 6 (d) - (j); pero la presencia de oxígeno únicamente en la superficie desgastada sugiere oxidación del MG base Al debido a la fricción. De hecho, la temperatura en la superficie de deslizamiento es un factor importante a considerar para vidrios metálicos. Por lo general, la temperatura ambiente, la temperatura promedio o superficial del material, y el aumento repentino de temperatura son las temperaturas típicas involucradas en el proceso de desgaste por deslizamiento superficial. La temperatura ambiente puede ser controlada y mantenida fácilmente como en la presente invención, a temperatura ambiente. La temperatura promedio del material generalmente no tiene gran influencia debido a la disipación de calor,

35

pero podría ser importante para el mecanismo de desgaste si el aumento repentino de temperatura es demasiado alto. El aumento repentino de temperatura representa la temperatura superficial localizada en las regiones de contacto que supera tanto la temperatura promedio del material como la temperatura ambiente. El aumento repentino de la temperatura altamente localizado conduce a un aumento global de la temperatura que es capturado en la temperatura promedio superficial. Esto coincide con la alta deformación plástica y la oxidación observada en el perfil de desgaste, que pudo ser generado por un aumento de la temperatura media. Sin embargo, no hay señales de ondas adhesivas y tampoco de zonas de material fundido como los patrones tipo vena en el perfil de desgaste, lo que sugiere que la temperatura promedio superficial estuvo muy por debajo de las temperaturas características de la aleación de vidrio metálico. Se realizó el análisis por DSC del perfil de desgaste y no se detectó ningún cambio en la cristalización en relación con los recubrimientos recién proyectados.

Prueba de corrosión: las pruebas electroquímicas mostraron la resistencia de los recubrimientos en ambiente de cloruro. En la Figura 7 (a), la disminución inicial en el potencial de circuito abierto es consecuencia de la penetración inicial del electrolito a través de la superficie y debido a la disolución química. Después de 20h de prueba, el potencial de circuito abierto llegó a estabilizarse en  $-0,688 \pm 0,005$  V para el recubrimiento de MG base Al, y en  $-0,819 \pm 0,005$  V para la aleación Al7075-T6, Figura 7 (a). Sin embargo, la curva de la aleación Al7075-T6 muestra gran cantidad de oscilaciones que indican la destrucción y la formación de una capa de productos de corrosión en la superficie. La curva típica de polarización potencio-dinámica del recubrimiento de MG base Al y del Al7075-T6 en una solución de NaCl 0,6 M (3,5%) se muestra en la Figura 7 (b). Claramente, los recubrimientos de MG base Al son pasivados espontáneamente con un potencial del orden de  $-0,65$  V y exhiben una región pasiva hasta la disolución transpasiva por encima de  $-0,4$  V, mientras que la aleación de Al7075-T6 muestra valores muy por debajo de  $-0,8$  V para el comienzo de la región de pasivación y de la disolución transpasiva representada por el aumento de la densidad de corriente, iniciándose alrededor de  $-0,7$  V. Para revelar la estabilidad de películas de pasivación después de la polarización anódica, se registraron escaneos negativos durante las mediciones de la polarización. En la Figura 7 (c) - (d), el ciclo de histéresis en las curvas de polarización cíclica muestra que la densidad de corriente en el escaneo negativo estuvo mucho más cerca de la de la densidad de corriente de pasivación para las muestras de los recubrimientos de MG base Al, el orden de hasta  $10^{-5}$  A /  $\text{cm}^2$ . Normalmente, el cambio de densidad de corriente inversa en curvas de polarización cíclica se estrecha debido a la estabilidad de la película pasiva. Un ciclo de histéresis más

pequeño curvas de polarización cíclicas sugiere una mejor estabilidad de la película pasiva. Esto está de acuerdo con la Figura 7 (c), donde se observa corrosión por picaduras en la aleación Al-7075 justo antes de comenzar el fenómeno transpasivo. Por lo tanto, los presentes resultados potencio-dinámicos sugieren que películas más estables se forman en el recubrimiento de MG base Al con respecto a la aleación Al-7075-T6.

Los parámetros electroquímicos (densidades de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) y potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) a partir de curvas de polarización), y los potenciales de circuito abierto ( $E_{OCP}$ ) en función del tipo de material se muestran en la Tabla 3.

10

Tabla 3. Valores recopilados de parámetros electroquímicos medidos en la presente invención y a partir de la literatura.

Material	[NaCl]/M	$E_{corr}$ vs Ag/AgCl	$I_{corr}$ ( $\mu$ A)	Referencia
Recubrimiento Al-based MG	0,6	-0,718	2,68	Invención presente
Recubrimiento Al-based amorphous /nano	0,01	-0,666	1,96	Surface and Coatings Technology 232 (2013) 33-40.
Recubrimiento Al-based amorphous /nano	0,1	-0,830	6,26	Surface and Coatings Technology 238 (2014) 118-125.
Aleación Al-6061	0,01	-0,622	9,87	Surface and Coatings Technology 232 (2013) 33-40.
Aleación Al-6061	0,1	-1,271	28,7	Surface and Coatings Technology 232 (2013) 33-40.
Aleación Al-7075	0,6	-0,849	0,75	
Al-99.99% puro	0,1	-0,771	0,298	Materials Review 47(2002) 86-112.

15 Los datos del recubrimiento de Al-amorfo/nanocristalino, el Al- puro y la aleación Al- 6061 se tomaron de la bibliografía [Ver referencias en la tabla]. Los recubrimientos obtenidos de MG base Al presentan un carácter novedoso en comparación con los otros materiales a pesar de que se utilizó una mayor concentración de cloruro en este trabajo. Este resultado es debido

principalmente a la mayor cantidad de fase amorfa en el presente recubrimiento de MG base Al.

## REIVINDICACIONES

1. Un sistema de recubrimiento con características que comprenden:
- Un recubrimiento que consiste en partículas de vidrio metálico de una aleación base Al aplanadas y soldadas entre sí, dichas partículas consisten de una fase amorfa y, opcionalmente de nanocristales de  $\alpha$ -aluminio, en el que dichos nanocristales de  $\alpha$ -aluminio se encuentran embebidos dentro de dicha fase amorfa;
  - Y un sustrato.
2. El sistema de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que las partículas de vidrio metálico base Al del recubrimiento son aleaciones ternarias de fórmula
- $$\text{Al-TM-RE}$$
- en el que TM es un metal de transición seleccionado de la lista que consiste en Ni, Co y Fe, y RE es un elemento de tierras raras seleccionadas de la lista que consiste en La, Ce, Gd y Y.
3. El sistema de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el recubrimiento tiene una fracción de volumen de porosidad entre 0,1% y 2%.
4. El sistema de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el recubrimiento tiene un espesor superior a 25  $\mu\text{m}$ .
5. El sistema de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que el recubrimiento tiene un espesor entre 100  $\mu\text{m}$  y 2.000  $\mu\text{m}$ .
6. El sistema de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el sustrato es metálico.
7. El sistema de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que el sustrato es seleccionado de la lista que consiste en aluminio, aleaciones de aluminio y aceros.

8. El sistema de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, en el que las partículas aplanadas de vidrio metálico base aluminio del recubrimiento consisten en una fase amorfa.

5 9. El sistema de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, en el que las partículas aplanadas de vidrio metálico base Al del recubrimiento consisten en una fase amorfa y en nanocristales de  $\alpha$ -aluminio, en el que dichos nanocristales de  $\alpha$ -aluminio se encuentran incrustados dentro de dicha fase amorfa.

10 10. El sistema de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que los nanocristales de  $\alpha$ -aluminio son de tamaños que van entre 5 y 50 nm.

11. El sistema de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, en el que los nanocristales de  $\alpha$ -aluminio están en un porcentaje en volumen menor del 30%.

15

12. Un proceso de obtención del sistema de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas:

a) preparación de un polvo amorfo basado en aluminio que consta de partículas de vidrio metálico base Al de la fórmula



en el que TM es un metal de transición seleccionado de la lista que consiste en Ni, Co y Fe, y RE es un elemento de tierras raras seleccionado de la lista que consiste en La, Ce, Gd y Y; dichas partículas consisten en fase amorfa y, opcionalmente en nanocristales  $\alpha$ -aluminio, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11; y

b) depositar el polvo obtenido en la etapa a) sobre un sustrato por la técnica de proyección fría bajo los siguientes parámetros de proyección:

- temperatura del gas de procesamiento entre 250 °C y 600 °C,
- presión del gas de procesamiento entre 15 bar y 50 bar,
- y distancia de proyección entre 10 a 100 mm.

35

13. El procedimiento según la reivindicación anterior, en donde las partículas de vidrio metálico base Al que forman el polvo amorfo tienen una distribución de tamaño de partícula promedio de entre 10  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ .
- 5 14. Uso del sistema de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como un componente o una parte de un componente de un sistema de protección utilizado en la industria del automóvil, aeroespacial, aeronáutica, de transporte, naval o minera.

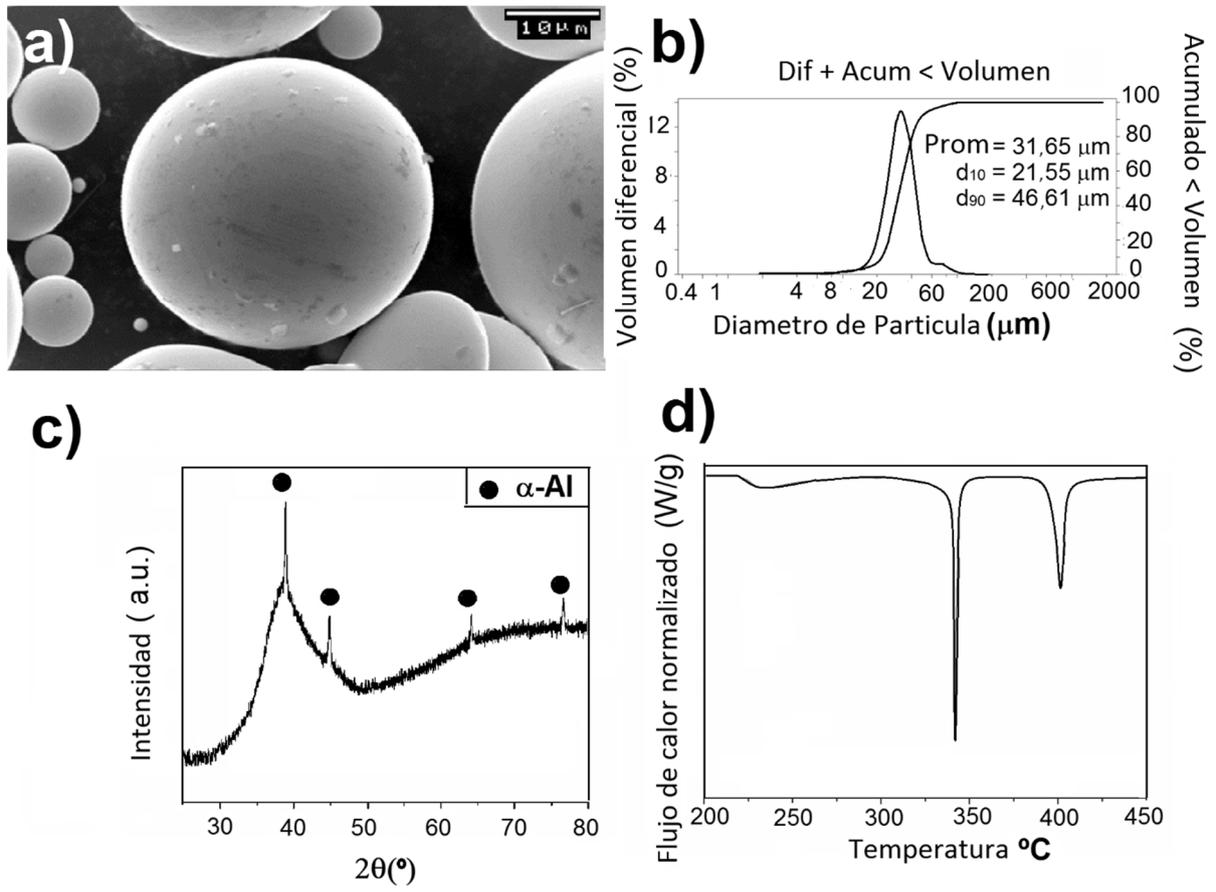


FIG.1

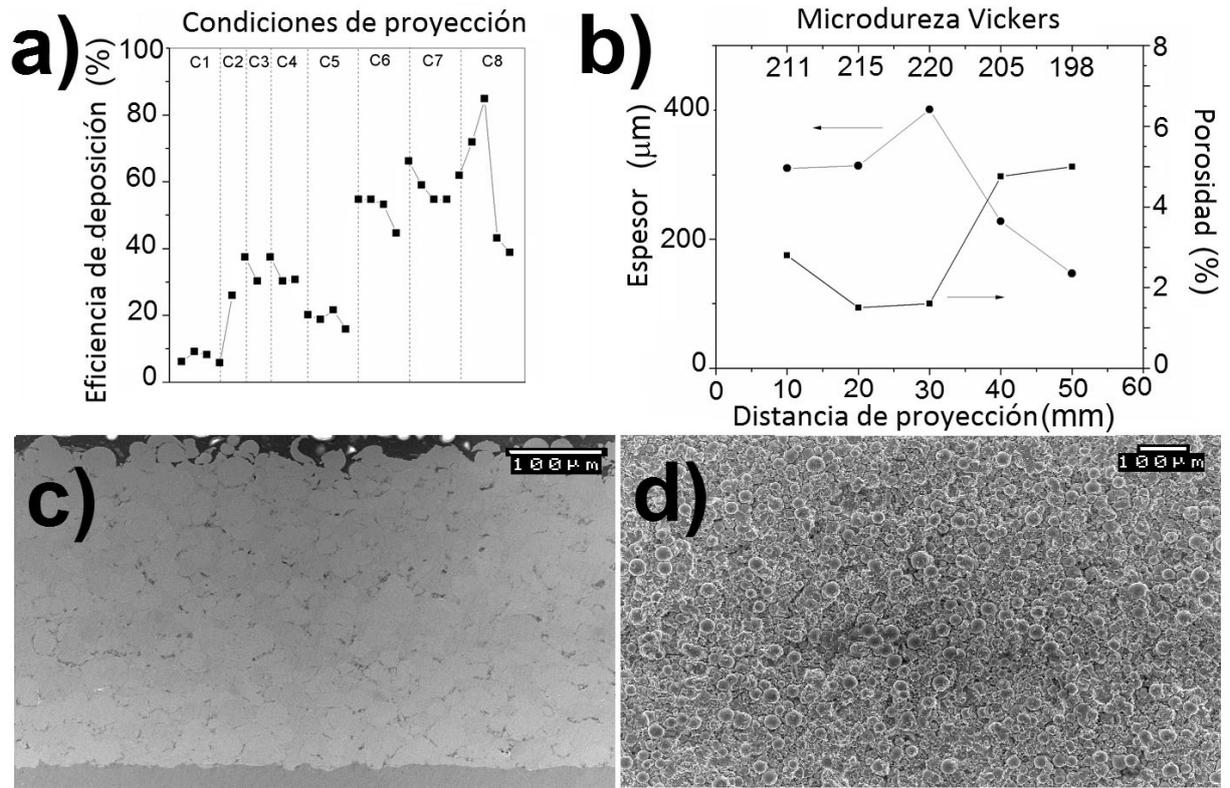


FIG. 2

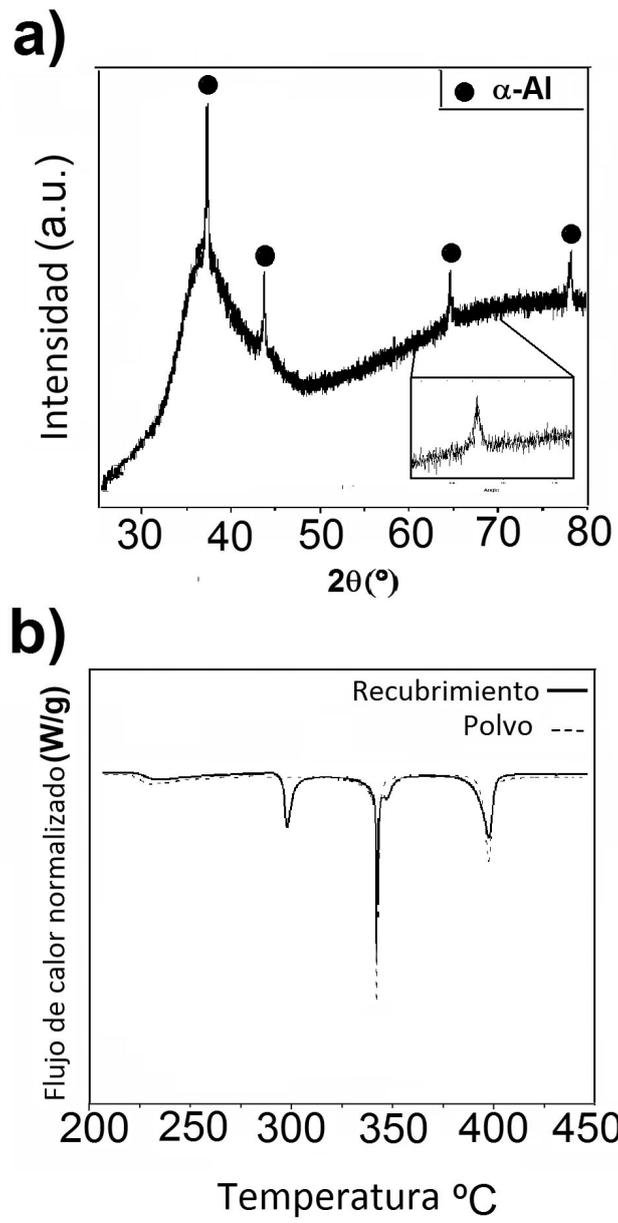


FIG. 3

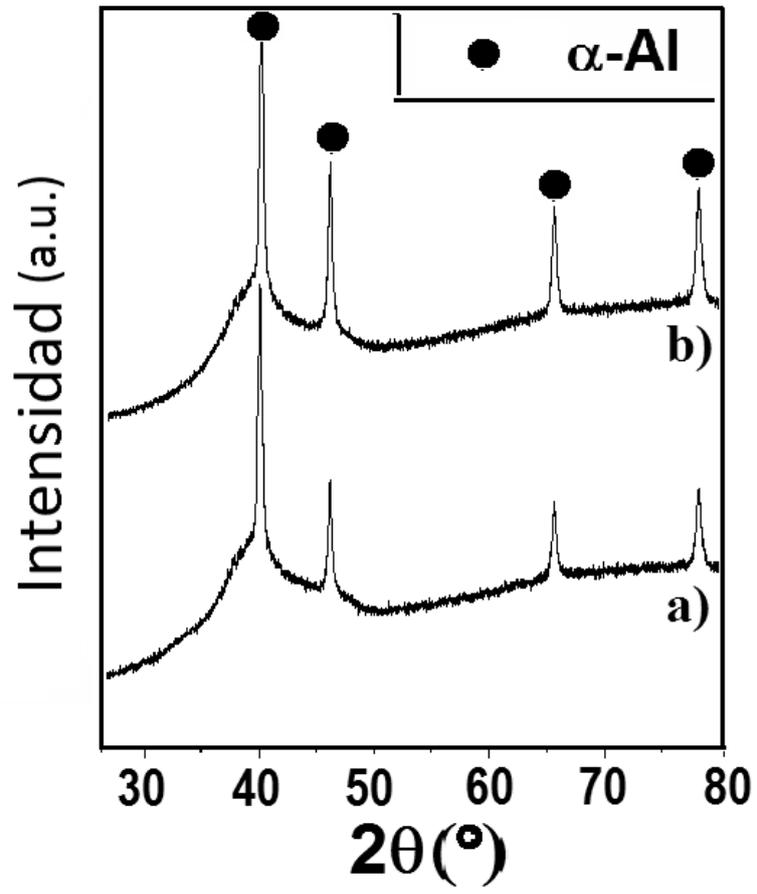


FIG.4

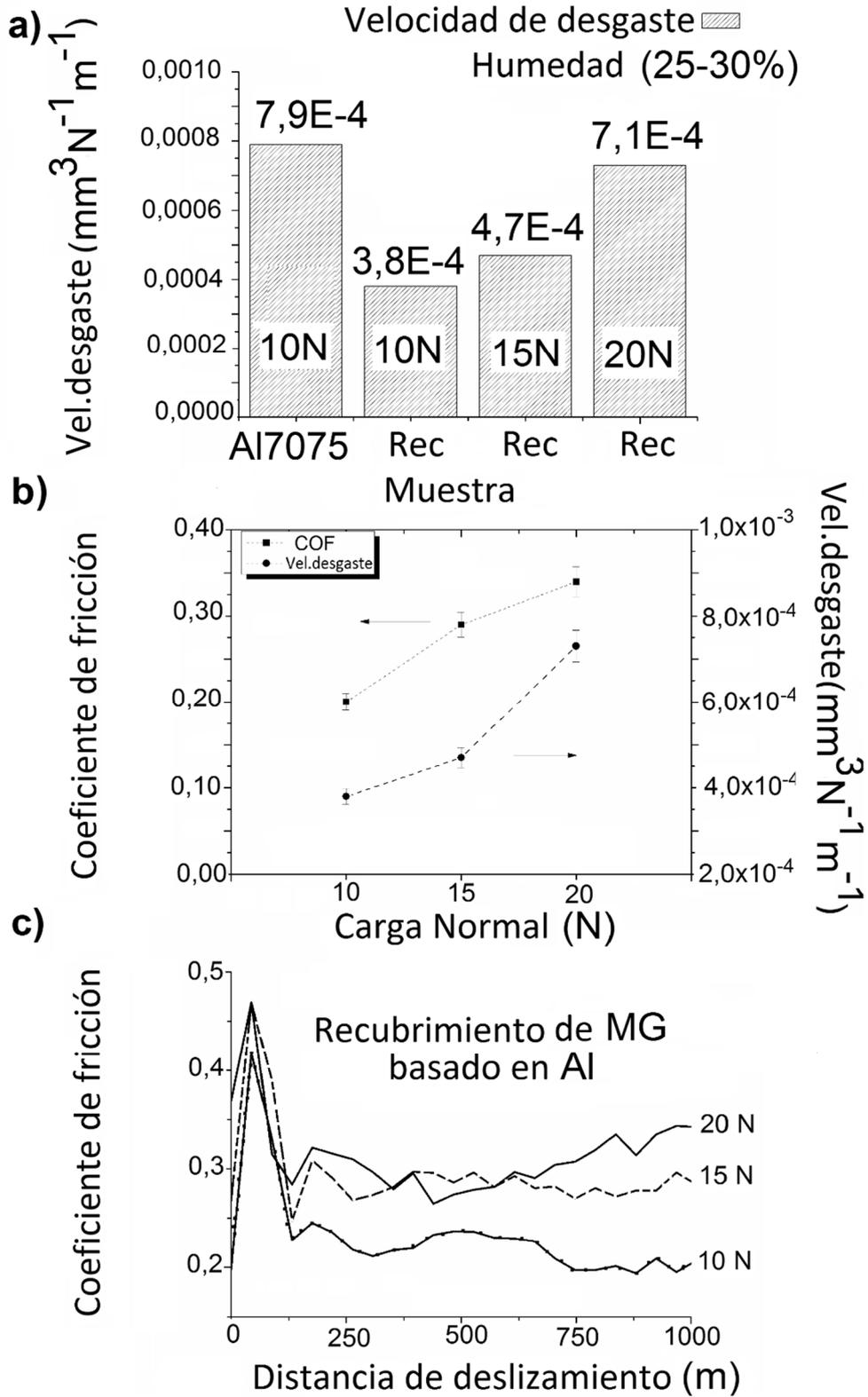


FIG.5

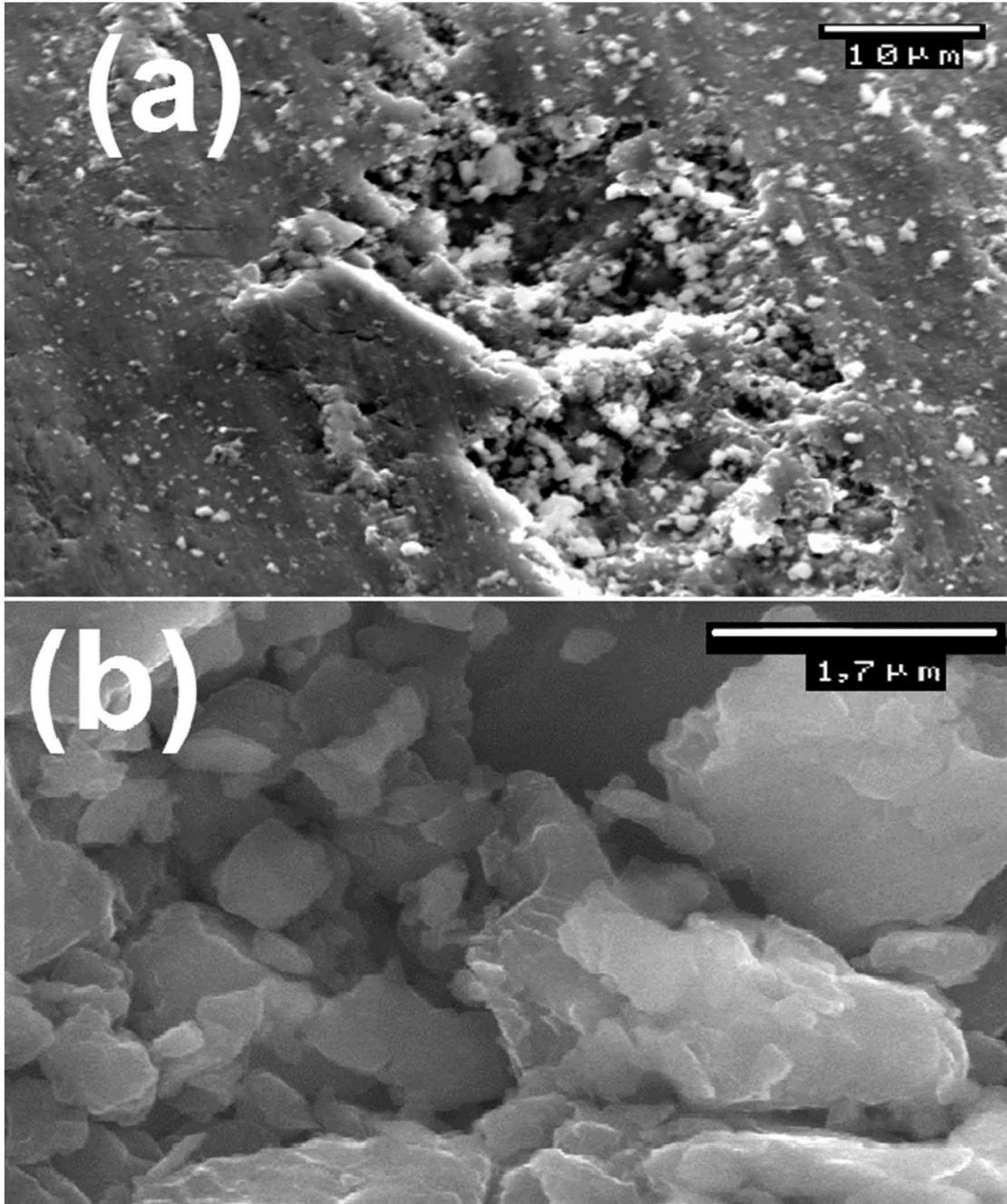


FIG. 6

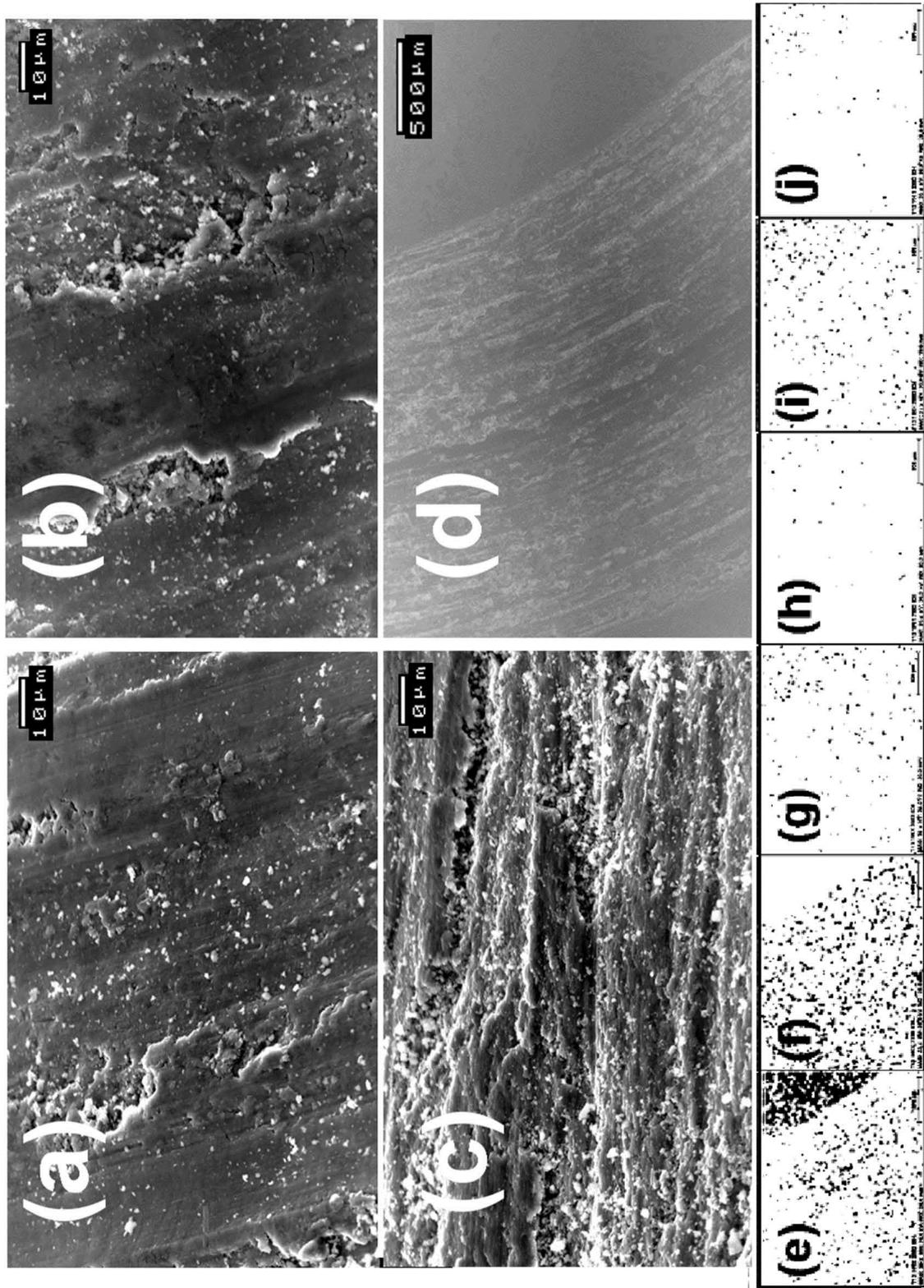


FIG. 7

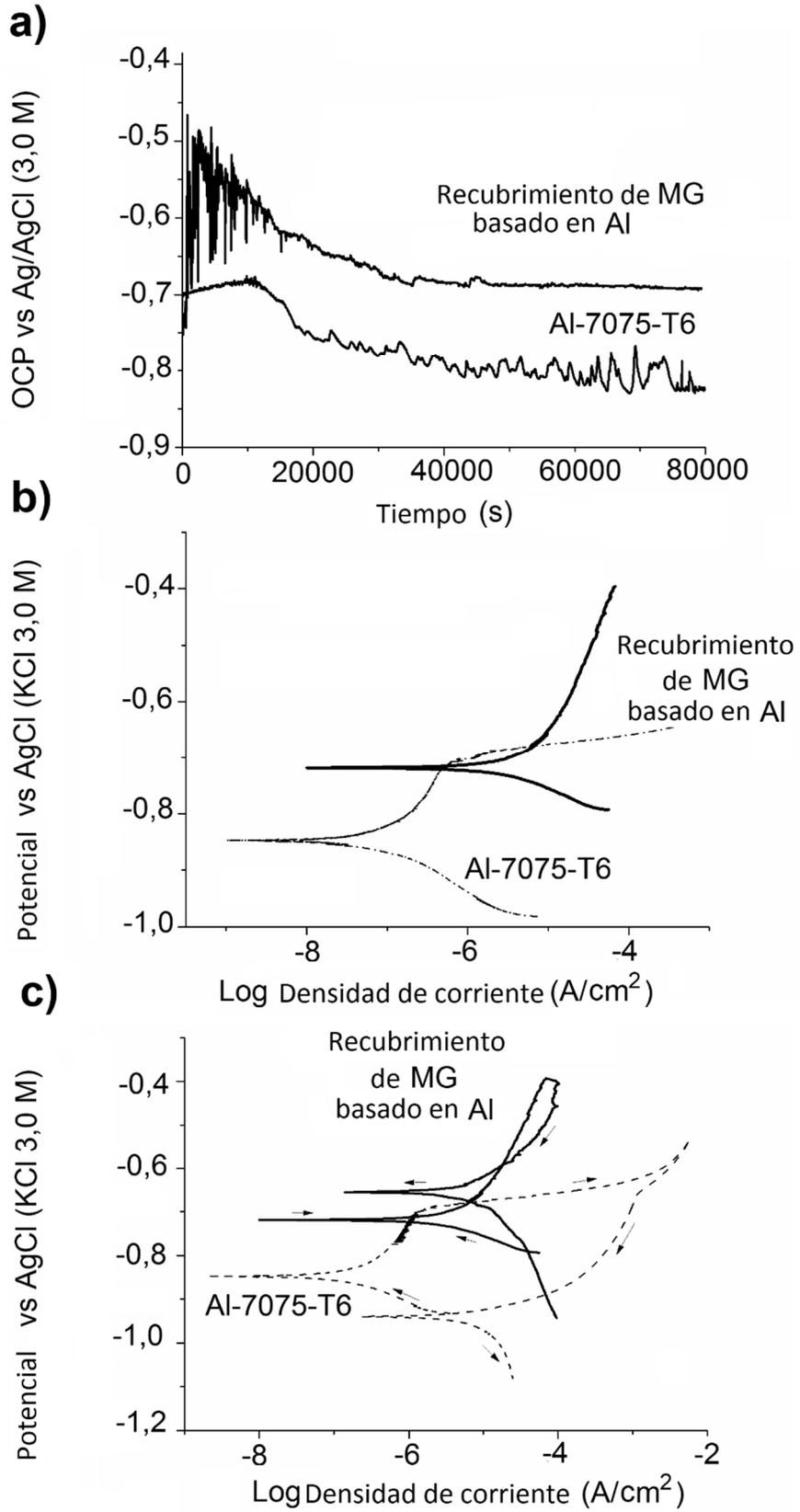


FIG. 8



- ②① N.º solicitud: 201531081  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.07.2015  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C22C45/08** (2006.01)  
**B32B15/04** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	KOH, P. K., et al., Deposition of amorphous aluminium powder using cold spray. Proceedings of the International Thermal Spray Conference - International Thermal Spray Conference and Exposition, ITSC 2012 - Air, Land, Water and the Human Body: Thermal Spray Science and Applications 2012 ASM International usa 00/00/2012 VOL: Paginas: 249 - 253 ISBN 978-1-63266-679-6 (print). Resumen, apartado: "Experimental Procedure" y figuras.	1-8,12-14
A	LAHIRI DEBRUPA et al., Cold sprayed aluminum based glassy coating: Synthesis, wear and corrosion properties. Surface and Coatings Technology Elsevier BV, AMSTERDAM, NL // VOL: 232 Paginas: 33 - 40 ISSN 0257-8972 Doi: doi:10.1016/j.surfcoat.2013.04.049. Apartado: "Materials and Methods".	1-14
A	PITCHUKA SURESH BABU et al. Dry sliding wear behavior of cold sprayed aluminum amorphous/nanocrystalline alloy coatings. Surface and Coatings Technology Elsevier BV, AMSTERDAM, NL // VOL: 238 Paginas: 118 - 125 ISSN 0257-8972 Doi: doi:10.1016/j.surfcoat.2013.10.055. Apartado: "Experimental Details".	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia  
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita  
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
20.12.2016

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
1/6



②① N.º solicitud: 201531081

②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.07.2015

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C22C45/08** (2006.01)  
**B32B15/04** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SRIVASTAVA V C et al. Microstructural characteristics of spray formed and heat treated Al-(Y, La)-Ni. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH // VOL: 578 Paginas: 471 - 480 ISSN 0925-8388 Doi: doi:10.1016/j.jallcom.2013.06.159. Apartado: "Experimental Details".	1-14
A	HENAO J et al. Influence of Cold Gas Spray process conditions on the microstructure of Fe-based amorphous coatings. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 20141113 ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH 13/11/2014 VOL: 622 Paginas: 995 - 999 ISSN 0925-8388 Doi: doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.037. Apartado: "Experimental Procedure".	1-14

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
20.12.2016

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
2/6

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22C, B32B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.12.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 9-11	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-8,12-14	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 9-11	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-8,12-14	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	KOH, P. K., et al., Deposition of amorphous aluminium powder using cold spray. Proceedings of the International Thermal Spray Conference - International Thermal Spray Conference and Exposition, ITSC 2012 - Air, Land, Water and the Human Body: Thermal Spray Science and Applications 2012 ASM International usa 00/00/2012 VOL: Paginas: 249 - 253 ISBN 978-1-63266-679-6 (print).	30.11.2011

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El documento D01 divulga un sistema de recubrimiento con un recubrimiento que consiste en partículas de vidrio metálico, de una aleación base aluminio, aplanadas y soldadas entre sí, que consisten en una fase amorfa; y un sustrato. Las partículas de vidrio metálico base aluminio son amorfas y son aleaciones ternarias de fórmula Al-Ni-Ce. El recubrimiento tiene un espesor de entre 200 y 300 micrómetros y una porosidad casi nula. El sustrato es una aleación de aluminio.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el documento D01 se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 8 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

El documento D01 también divulga un proceso de obtención del sistema de recubrimiento, en el que en primer lugar se prepara un polvo amorfo basado en aluminio que consta de partículas de vidrio metálico base aluminio, con fórmula Al-Ni-Ce, en fase amorfa y, posteriormente, se deposita el polvo sobre un sustrato por la técnica de proyección fría, con los siguientes parámetros: temperatura del gas de procesamiento: 450°C, presión del gas: 17 bar y distancia de proyección: 15 mm. Además, las partículas que forman el polvo amorfo tienen una distribución de tamaño de partícula promedio de entre 5 y 50 micrómetros.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el documento D01 se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 12 y 13 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

En este documento también se divulga el uso de este sistema de recubrimiento en la industria naval, por ejemplo.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el documento D01 se considera que el objeto de la invención recogido en la reivindicación 14 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Por último, no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica un sistema de recubrimiento con un recubrimiento que consiste en partículas de vidrio metálico, de una aleación base, aluminio aplanadas y soldadas entre sí, que consisten en una fase amorfa y nanocristales de alfa-aluminio, en el que dichos nanocristales se encuentran incrustados dentro de dicha fase amorfa.

Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a este sistema de recubrimiento a partir de la información divulgada en el estado de la técnica, con razonables expectativas de éxito y sin el ejercicio de la actividad inventiva.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 9 a 11 presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).