

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 741**

51 Int. Cl.:

C23C 4/08	(2006.01)
B32B 15/01	(2006.01)
B32B 15/08	(2006.01)
C22C 21/06	(2006.01)
C23C 4/06	(2006.01)
C23C 4/12	(2006.01)
B05B 7/16	(2006.01)
B05B 7/20	(2006.01)
C09D 5/10	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2015 PCT/JP2015/052111**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15115394**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2015 E 15742600 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3101151**

54 Título: **Recubrimiento pulverizado resistente a la corrosión y método para formar el mismo**

30 Prioridad:

31.01.2014 JP 2014017943

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

03.12.2020

73 Titular/es:

**YOSHIKAWA KOGYO CO., LTD. (100.0%)
1-2, Ogura 2-chome, Yahatahigashi-ku
Kitakyushu-shi, Fukuoka 805-8501, JP**

72 Inventor/es:

**KURAHASHI, RYUROU;
MORIMOTO, TOSHIHARU;
SHIN, YOSHIO;
OTSUBO, FUMIAKI;
OMORI, YASUHIRO;
KUMAI, TAKASHI;
NISHIURA, YUSUKE y
HOTTA, TOSHIFUMI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 797 741 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

Recubrimiento pulverizado resistente a la corrosión y método para formar el mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un recubrimiento pulverizado que cubre una superficie, tal como la superficie de una estructura, y a un método para formar el mismo; de manera más específica, proporciona un recubrimiento pulverizado con excelente resistencia a la corrosión contra el agua de mar, sal y similares.

10 **Técnica anterior**

Se sabe que las estructuras de acero construidas en las regiones de clima marino están muy dañadas debido a la corrosión resultante del agua de mar y las partículas de sal marina. En consecuencia, se han realizado esfuerzos para proporcionar algún tipo de tratamiento superficial de protección contra la corrosión en estas estructuras de acero, con el fin de inhibir la corrosión. La pintura, galvanización por inmersión en caliente y la aluminización por inmersión en caliente son representativas.

Otros métodos incluyen formar un recubrimiento pulverizado de cinc o aluminio, o aleaciones de estos, que exhibe un potencial electroquímicamente base, mediante pulverización térmica. Sin embargo, aunque se ha descubierto que las técnicas convencionales de protección contra la corrosión basadas en recubrimientos pulverizados de metales, tales como cinc y aluminio, sobre estructuras de acero tienen cierto efecto de protección contra la corrosión, porque las estructuras de acero estaban protegidas por un efecto anódico de sacrificio, se necesitaba volver a pulverizar periódicamente (véase la bibliografía de patentes 1 y 2, a continuación).

Por tanto, recientemente se ha vuelto más común realizar la pulverización térmica con aleaciones resistentes a la corrosión, tales como las aleaciones de Al-Mg, que pueden impartir mejores características para ambientes de agua salada que el cinc y el aluminio.

Sin embargo, hay un problema en la medida en que, dado que los recubrimientos pulverizados se vuelven porosos, están fácilmente sujetos a daños por sal y, por lo tanto, la tasa de daños por corrosión en las estructuras de acero es alta. Además, en recubrimientos ordinarios pulverizados térmicamente, cuando las partículas finas del material pulverizado salen volando en la corriente de gas pulverizado, se aplanan, de modo que forman una estructura laminada en el sustrato, junto con la cual las partículas individuales se calientan y fusionan, y en este momento son oxidadas por el aire en la atmósfera de pulverización, de modo que necesariamente se forman películas de óxido en sus superficies, lo que da como resultado la formación de huecos diminutos, mediada por las películas de óxido y estos huecos se convierten en rutas a través de las cuales las soluciones acuosas, tal como el agua de mar, penetran en el interior.

Por esta razón, en lugares con ambientes agresivos de agua salada, tales como regiones costeras, la durabilidad de los recubrimientos es, convencionalmente, no superior a unas pocas docenas de años, incluso con métodos de protección contra la corrosión basados en la pulverización de Al-Mg. Teniendo en cuenta el entorno de desarrollo de infraestructura asociado con la futura disminución de la población de Japón, actualmente hay una fuerte demanda de que duren más, por ejemplo en la escala de 100 años.

45 **Listado de citas bibliográficas**

Bibliografía de patentes

- 50 [PTL 1] Publicación de solicitud de patente japonesa N.º 2001-247953
[PTL 2] Publicación de solicitud de patente japonesa N.º H10-1766

Sumario de la invención

55 **Problema técnico**

Cuando se pulveriza Al-Mg con una pistola de pulverización de llama ordinaria, porque la velocidad de enfriamiento es insuficiente, el tamaño de grano de la estructura de Al-Mg en el recubrimiento que se forma es grande, a varias decenas de μm y, por lo tanto, la corrosión tiende a desarrollarse a partir de los límites del grano. Asimismo, cuando se pulveriza con una pistola de pulverización de llama ordinaria, porque el magnesio se oxida fácilmente en llama, la concentración de magnesio en el recubrimiento de Al-Mg se reduce, de forma tal que no se exhiba la protección contra la corrosión predeterminada. La disminución de la concentración de magnesio también disminuye la resistencia del recubrimiento de aleación de Al-Mg y degrada la resistencia al rayado del mismo. Debido a que el efecto de protección contra la corrosión de sacrificio de los recubrimientos pulverizados de aluminio es inferior al del cinc, existen desventajas en cuanto a la formación temprana de óxido local debido a las grietas finas que se forman durante la pulverización, que degrada la apariencia y el rendimiento. Asimismo, el óxido de magnesio o el óxido de

aluminio formado debido a la oxidación durante la pulverización térmica con una pistola de pulverización de llama ordinaria reduce la protección contra la corrosión.

5 La presente invención resuelve los problemas descritos anteriormente y proporciona un recubrimiento resistente a la corrosión que exhibe una mejor protección contra la corrosión que la convencional en ambientes de agua salada y similares, y un método para formar el mismo.

Solución al problema

10 La presente invención se refiere a un recubrimiento pulverizado de aleación resistente a la corrosión que cubre un sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, a un uso de acuerdo con la reivindicación 6 y a un método de acuerdo con la reivindicación 7. Desarrollos beneficiosos adicionales se exponen en las reivindicaciones dependientes.

15 En el método para formar un recubrimiento pulverizado resistente a la corrosión de acuerdo con la invención, se forma un recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión sobre una superficie de sustrato,

- 20 - utilizando una pistola de pulverización térmica, que tiene una función en la que una llama que incluye partículas de material fundido se inyecta hacia un sustrato y la llama se reparte del aire libre en una región aguas arriba en dicha ruta de inyección (es decir, la región en la que se funden las partículas de material), y una función en la que, en una región aguas abajo (el área que continúa hasta el frente de la región aguas arriba), las partículas de material y la llama se enfrían de forma forzada mediante un chorro de gas o un chorro de neblina antes de llegar al sustrato; y
- 25 - utilizando un material que tenga (una relación de componente equivalente a) una aleación de Al-Mg resistente a la corrosión, para las partículas de material.

Dependiendo del tipo de sustrato, el tipo de material y similares, el sustrato puede precalentarse antes de comenzar la pulverización térmica con la pistola descrita anteriormente.

30 Con el método de formación descrito anteriormente, se puede formar un recubrimiento pulverizado con excelente protección contra la corrosión en la superficie del sustrato, de modo que el sustrato pueda estar completamente protegido. Las razones para esto son:

35 a) Debido a que la llama se reparte desde el aire libre en la región aguas arriba de la ruta del chorro en la que la llama, incluidas las partículas de material fundido, se lanza hacia el sustrato, es decir, la región en la que se funden las partículas de material, las partículas de material fundido no se oxidan fácilmente y, por lo tanto, no se reduce la protección contra la corrosión del recubrimiento pulverizado, y no hay grietas o formación local temprana de óxido. En consecuencia, los poros (huecos) inherentes a los recubrimientos pulverizados se pueden reducir y la penetración en el interior por medios corrosivos, tal como el agua de mar, se puede prevenir de manera efectiva.

40 b) Porque, en una región aguas abajo, las partículas de material y la llama se enfrían de forma forzada mediante un chorro de gas o chorro de neblina antes de llegar al sustrato, las partículas de material pueden enfriarse a una velocidad muy alta de aproximadamente 1.000.000 °C por segundo o más. En consecuencia, la aleación de Al Mg resistente a la corrosión (en lo sucesivo también denominada "aleación de Al Mg resistente a la corrosión") puede formar una microestructura (una estructura con un tamaño de grano de 10 µm o menos), que puede dotar al recubrimiento de aleación resistente a la corrosión de una resistencia a la corrosión muy alta.

50 Obsérvese que las razones por las cuales se usa un material que comprende aluminio como material de partida son que el aluminio es un metal menos noble que el acero y, por lo tanto, se puede esperar que tenga una excelente protección contra la corrosión, el aluminio es un material no tóxico de origen natural y el aluminio es más ligero que el acero.

El recubrimiento pulverizado resistente a la corrosión producido por el método descrito anteriormente puede formarse en las superficies de sustratos hechos de aluminio o aleaciones de aluminio.

55 El método para formar un recubrimiento pulverizado resistente a la corrosión descrito anteriormente puede usarse para las superficies de sustratos de estructura de acero, tales como puentes, torres y embarcaciones, pero también se puede usar en las superficies de sustratos hechos de aluminio o aleaciones de aluminio o similares. Esto se debe a que las partículas de material y la llama se enfrían antes de llegar al sustrato, mediante el chorro de gas o chorro de neblina, como se ha descrito anteriormente y, por lo tanto, la temperatura en la superficie del sustrato que se va a pulverizar térmicamente no aumentará en una medida que derretiría el sustrato. Asimismo, formando el recubrimiento descrito anteriormente en la superficie de un sustrato de aluminio o aleación de aluminio, el sustrato de aluminio o aleación de aluminio puede cubrirse y protegerse adecuadamente.

65 La cantidad de oxígeno suministrado a la llama en la región aguas arriba mencionada anteriormente donde la llama se reparte desde el aire abierto puede ser menor que la cantidad de oxígeno necesaria para la combustión completa.

De esta manera, es posible prevenir de manera más efectiva la oxidación de las partículas de material fundido y, así, mejorar aún más la protección contra la corrosión del recubrimiento pulverizado.

Bien:

- 5
- un material que comprende de 0,3 a 15 % en masa de magnesio y un resto de aluminio; o
 - un material que comprende magnesio, silicio, manganeso, titanio, cobre y aluminio,

puede usarse como material de aleación resistente a la corrosión.

10

Al usar un material de partida que comprende tanto aluminio como magnesio, no solo se puede mejorar la dureza de la superficie, pero debido a que el magnesio es un metal menos noble que el cinc usado habitualmente, existe un mayor efecto de protección contra la corrosión de sacrificio debido a la diferencia potencial con el acero, cuando se usa acero para el sustrato y, de este modo, se puede lograr un efecto en el que se puede formar un recubrimiento protector denso mediante la inclusión de magnesio.

15

Cabe destacar que, con el método de formación de la invención y el dispositivo de formación (descrito a continuación), otros materiales que no comprenden aluminio también se pueden pulverizar térmicamente, por lo cual es posible formar recubrimientos de varios metales sobre el sustrato, que tienen microestructuras y que tienen excelente resistencia a la corrosión y similares.

20

El material de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión se puede suministrar a la pistola de pulverización térmica descrita anteriormente en forma de un polvo (un polvo mixto de elementos separados o un polvo de una aleación) o en forma de un hilo (que está formado de forma íntegra por una aleación).

25

En particular, cuando los materiales de aleación resistentes a la corrosión se suministran en forma de hilo, además de las ventajas en términos de costes de materiales para el recubrimiento y las consideraciones de trabajo en el sitio, también hay ventajas en términos de la facilidad con la que se puede manipular el material.

30

El dispositivo que se puede usar para formar un recubrimiento pulverizado resistente a la corrosión de acuerdo con la invención es:

- un dispositivo de pulverización térmica para formar un recubrimiento de aleación resistente a la corrosión que comprende aluminio sobre una superficie de sustrato,
- que comprende una pistola de pulverización térmica que tiene una función en la que una llama que incluye partículas de material fundido se lanza hacia un sustrato y la llama se reparte desde el aire libre en una región aguas arriba en la ruta de dicho chorro y una función en la que, en una región aguas abajo, las partículas de material y la llama se enfrían de forma forzada mediante un chorro de gas o chorro de neblina antes de llegar al sustrato.

40

Con tal dispositivo de formación, es posible llevar a cabo el método para formar el recubrimiento pulverizado resistente a la corrosión descrito anteriormente para formar un recubrimiento pulverizado resistente a la corrosión que comprende aluminio sobre una superficie de sustrato, en el que se inhibe la oxidación de las partículas de material, el tamaño del grano es pequeño y hay pocos poros, de forma tal que la protección contra la corrosión sea alta.

Se prefiere además que el dispositivo de formación descrito anteriormente tenga cualquiera (o todas) de las siguientes características. Concretamente,

- suministrar el material de aleación resistente a la corrosión en forma de polvo o hilo (siempre que sea en forma de hilo es particularmente ventajoso en términos de costes y similares);
- suministrar el chorro gas o chorro de neblina para formar un flujo en una forma cilíndrica que se estrecha gradualmente (por lo que se proporciona una función de reparto de la llama desde el aire libre en la región aguas abajo de la ruta del chorro de llama y una función de enfriamiento);
- hacer que el chorro de gas o chorro de neblina sea un chorro anular, concéntrico con la llama lanzada, y suministrarla en un ángulo tal como para que cruce la línea central de la llama a una distancia hacia delante desde la abertura del chorro de la llama de 3 a 7 veces el ancho o diámetro de la llama (de modo que el chorro de gas o chorro de neblina hace un fuerte contacto con la llama, que puede aumentar la velocidad de enfriamiento de la llama y reducir el tamaño del grano);
- hacer que la cantidad de oxígeno suministrado a la llama en la región aguas arriba sea menor que la cantidad de oxígeno necesaria para la combustión completa (por lo que la oxidación de las partículas de material fundido se puede prevenir de manera particularmente efectiva); y
- enfriar las partículas de material fundido a una velocidad de 1.000.000 °C por segundo o más con el chorro de gas o chorro de neblina (por lo que el tamaño del grano se hace particularmente pequeño).

65

El recubrimiento pulverizado de aleación resistente a la corrosión de acuerdo con la invención es un recubrimiento

formado por pulverización térmica:

- que comprende aluminio;
- que tiene una porosidad del 1 % o menos; y
- 5 - formar una microestructura con un tamaño de grano de 10 μm o menos (algunos de los cuales incluyen preferentemente una denominada nanoestructura con un tamaño de grano submicrónico).

Por las siguientes razones, este recubrimiento pulverizado de aleación resistente a la corrosión funciona como un recubrimiento ventajoso para prevenir la corrosión.

- 10
- a) Debido a que el aluminio es un metal menos noble que el acero, presenta una excelente protección contra la corrosión. También se prefiere el aluminio porque es un material no tóxico de origen natural y es más ligero que el acero.
- 15
- b) La porosidad es del 1 % o menos, de forma tal que hay muy pocos poros inherentes a los recubrimientos pulverizados térmicamente, de forma tal que la penetración al interior por medios corrosivos, tal como el agua de mar, se pueda prevenir de manera efectiva.
- 20
- c) Debido a que se forma una microestructura con un tamaño de grano de 10 μm o menos, ya que difiere de los recubrimientos convencionales formados por pulverización térmica de aleaciones de aluminio con una pistola de pulverización de llama ordinaria, el fenómeno en el cual la corrosión se desarrolla a partir de los límites del grano no se produce fácilmente.

Los siguientes también se prefieren como el recubrimiento pulverizado resistente a la corrosión descrito anteriormente. Concretamente,

- 25
- un recubrimiento pulverizado de aleación resistente a la corrosión que comprende de 0,3 a 15 % en masa de magnesio y el resto de aluminio;
 - un recubrimiento pulverizado de aleación resistente a la corrosión que comprende magnesio, silicio, manganeso, titanio, cobre y aluminio; y
 - 30 - un recubrimiento pulverizado de aleación resistente a la corrosión que comprende magnesio, en el que el contenido total de óxidos de magnesio y aluminio es 0,2 % en masa o menos.

En particular, si el contenido total de óxidos de magnesio y aluminio es 0,2 % en masa o menos como se ha descrito anteriormente, esto no solo evita reducciones en la protección contra la corrosión debido a los óxidos, sino que hay ventajas en cuanto a que la resistencia del recubrimiento no disminuye y, por lo tanto, la resistencia al rayado es alta.

Un recubrimiento de aleación resistente a la corrosión tal como el descrito anteriormente puede formarse sobre una superficie de sustrato mediante pulverización térmica con el método de formación descrito anteriormente.

40 Efectos de la invención

Se puede formar un recubrimiento pulverizado que tenga una excelente protección contra la corrosión sobre una superficie de sustrato mediante el método para formar un recubrimiento pulverizado resistente a la corrosión de acuerdo con la presente invención o mediante el dispositivo para formar un recubrimiento pulverizado resistente a la corrosión. Asimismo, el recubrimiento pulverizado de aleación resistente a la corrosión de acuerdo con la presente invención exhibe una mejor protección contra la corrosión que la convencional, por ejemplo, en ambientes de agua salada y similares.

50 Breve descripción de los dibujos

- [FIG. 1] Esta es una vista lateral que muestra un dispositivo de formación de recubrimiento tipo hilo 1.
- [FIG. 2] Esta es una vista de ensamblaje ampliada que muestra la proximidad de la boquilla de punta del dispositivo 1 de formación de recubrimiento de tipo hilo.
- [FIG. 3] Esto muestra los resultados de las pruebas de ciclo combinado.
- 55 [FIG. 4] Esto muestra los resultados de las pruebas de medición de la polarización.
- [FIG. 5] Esta es una vista en sección SEM de una muestra en la que se pulverizó Al-Mg sobre un sustrato de hierro.
- [FIG. 6] Esta muestra los resultados de las pruebas de ferroxilo.
- [FIG. 7] Estos son mapas de análisis EBSP.
- 60 [FIG. 8] Esta es una vista en sección con un microscopio metalúrgico de una muestra en la que se pulverizó Al-Mg sobre un sustrato de aluminio.
- [FIG. 9] Esta es una vista lateral que muestra un dispositivo de formación de recubrimiento de tipo polvo 2.

65 Descripción de las realizaciones

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención. Se forma un recubrimiento

pulverizado de aleación resistente a la corrosión sobre una superficie de una estructura de acero, placa de acero o similar, pulverizando con un dispositivo de formación de recubrimiento, que es una pistola de pulverización térmica especial, utilizando un material que comprende principalmente Al-Mg.

5 El dispositivo 1 de formación de recubrimiento de tipo hilo usado se muestra en la figura 1 y la figura 2.

En el dispositivo 1 de formación de recubrimiento de tipo hilo ilustrado, como un medio de enfriamiento externo, una boquilla doble que comprende un cilindro 15 interno de boquilla de punta y un cilindro 16 externo de boquilla de punta, de donde sale un chorro de gas (o neblina) para el enfriamiento externo de una llama o similar, está montado
10 en el extremo delantero de una pistola 10 de pulverización térmica de tipo llama, al cual se suministra un material para recubrimiento como un hilo.

Si bien se omite en los dibujos, la pistola 10 pulverizadora de llama de tipo hilo está conectada a un conducto 11 de suministro de hilo material, en el que el hilo de material que se pulverizará térmicamente se suministra a través de una turbina de gas (por ejemplo, usando nitrógeno), un conducto 12a de suministro de acetileno que sirve como combustible, un conducto 12b de suministro de oxígeno y un conducto 13 de suministro, para un gas de enfriamiento interno (por ejemplo, nitrógeno). Se proporciona un capuchón 14 de gas en el extremo frontal de la pistola 10 pulverizadora de llama de tipo hilo, a partir del cual, tal como se muestra en la figura 2, la llama 17 y el material fundido (resultante de la fusión del hilo de material mencionado anteriormente) se lanzan. El gas de enfriamiento
15 interno mencionado anteriormente es expulsado desde una posición que bordea el interior del capuchón 14 de gas, para enfriar el capuchón 14 de gas y regular la temperatura de la llama 17. El capuchón 14 de gas está fijado en la pistola 10 pulverizadora de llama de tipo hilo en la vecindad del extremo delantero de la misma, por ejemplo a modo de enhebrado, en el cilindro 15 interno de la boquilla de punta y el cilindro 16 externo de la boquilla de punta está montado en la pistola 10 pulverizadora de llama de tipo hilo por medio de este cilindro 15 interno de la boquilla de
20 punta.

El chorro de gas (o chorro de neblina) para enfriamiento externo se suministra al espacio cónico entre el cilindro 15 interno de la boquilla de punta y el cilindro 16 externo de la boquilla de punta y se expulsa desde una abertura de chorro anular en la parte delantera, en la dirección de la línea central delantera de la llama 17. Por tanto, el
30 dispositivo 1 de formación de recubrimiento, que incluye el cilindro 16 externo de boquilla de punta y similares, realiza las funciones características de: a) suministrar material de aleación resistente a la corrosión por hilo; b) suministrar el chorro de gas o chorro de niebla mencionado anteriormente que enfría las partículas de material fundido y la llama para producir un flujo cilíndrico que se estrecha gradualmente desde la periferia exterior de la boquilla de punta, dirigido hacia el centro delantero (aguas abajo); y c) suministrar el chorro de gas o chorro de
35 neblina como chorro anular, concéntrico con la llama lanzada (formando un círculo concéntrico con la llama, en el exterior de la llama, en una vista en sección transversal) en un ángulo tal como para cruzar la línea central de la llama a una distancia de la abertura del chorro de llama que es de 3 a 7 veces el diámetro de la llama.

El cilindro 16 externo de boquilla de punta mostrado en la figura 1 expulsa un chorro de gas (por ejemplo, nitrógeno)
40 o un chorro de neblina (por ejemplo, neblina de agua) como se ha descrito anteriormente, por lo que la mitad delantera de la llama 17 (véase la figura 2) que es expulsada desde la pistola 10 pulverizadora de llama de tipo hilo, es decir, la llama 17 en una región de fusión en la que se funde el hilo de material, se puede repartir desde el aire libre. Se usa una boquilla doble de acero inoxidable en esta realización y, como se ha descrito anteriormente, el cilindro 15 interno de la boquilla de punta y el cilindro 16 externo de la boquilla de punta están dispuestos concéntricamente, de modo que se proporciona un espacio entre los dos, y este espacio sirve como una ruta de flujo para el chorro de gas o chorro de neblina, y también como una abertura de chorro para este gas. Un gas refrigerante fluye entre los cilindros de la boquilla doble (cilindro 15 interno de boquilla de punta y cilindro 16 externo de boquilla de punta), por lo que se evita la temperatura en el cilindro 15 interno de boquilla de punta y similares. El espacio entre los cilindros de la boquilla doble (cilindro 15 interno de boquilla de punta y cilindro 16 externo de boquilla de
45 punta) se proporciona orientado hacia la línea central de la llama 17, y el chorro de gas o chorro de neblina se lanza positivamente en la dirección del centro de la llama 17. La intersección del chorro de gas o chorro de neblina con la línea central de la llama 17 se coloca hacia adelante desde la abertura del chorro para la llama 17 en una distancia que es de 3 a 7 veces el diámetro de la llama 17, por el cual el chorro de gas o chorro de neblina enfría rápidamente el material completamente fundido en la región del extremo delantero de la llama 17, que tiene el efecto de hacer
50 que su estructura sea más fina.

Cuando se usa el dispositivo 1 de formación de recubrimiento de tipo hilo en la figura 1, se puede formar un recubrimiento 18 pulverizado sobre la superficie de un sustrato 19, como se muestra a la derecha en la figura 2. La llama 17 que se lanza desde el capuchón 14 de gas de la pistola 10 pulverizadora de llama de tipo hilo alcanza el
60 sustrato 19 rodeado de chorro de gas o chorro de neblina que se lanza desde el cilindro 16 exterior de la boquilla de punta (la abertura de chorro descrita anteriormente)) y, por lo tanto, la cantidad de óxidos presentes en el recubrimiento 18 pulverizado es pequeña. Asimismo, como se ha descrito anteriormente, el tamaño de grano del recubrimiento 18 pulverizado también se reduce debido al enfriamiento rápido.

65 En lugar del dispositivo 1 de formación de recubrimiento mostrado en la figura 1 y la figura 2, también se puede usar el dispositivo 2 de formación de recubrimiento en la figura 9. El dispositivo 2 de formación de recubrimiento es uno

en el que un miembro cilíndrico 21 o similar, que también puede denominarse dispositivo de enfriamiento externo, está montado en la parte delantera de una pistola 20 pulverizadora de llama de tipo polvo. Si bien se omite la ilustración de la unidad principal de la pistola 20 de pulverización térmica, que está conectado a un conducto que suministra un material en polvo que se va a pulverizar junto con un gas de transporte (por ejemplo, nitrógeno) y conductos de suministro para oxígeno y acetileno, que sirve como combustible, así como un conducto de suministro para un gas de enfriamiento interno (por ejemplo, nitrógeno). La llama y el material fundido (el polvo fundido) se lanzan desde la pistola 20 pulverizadora térmica.

El miembro cilíndrico 21, sirve el reparto de la llama desde el aire libre, en la mitad delantera de la llama que es lanzada por la pistola 20 pulverizadora térmica, es decir, en la región de fusión en la que el material en polvo se funde y la descarga de un chorro de neblina o chorro de gas desde el extremo delantero a la mitad posterior (parte trasera) de la llama. En esta realización, se usa un conducto cilíndrico doble hecho de acero inoxidable como el miembro cilíndrico 21, en el que un conducto 22 externo y un conducto 23 interior están dispuestos concéntricamente, con un espacio entre los dos. A este espacio se suministran un chorro de neblina o un chorro de gas para proporcionar refrigeración externa de la llama y el material fundido, y es expulsado desde el extremo 24 delantero. En este sentido, si se gotea agua de los agujeros finos 22a que se proporcionan en el conducto 22 exterior, se formará un chorro de neblina por medio del efecto eyector de gas nitrógeno y el chorro de neblina fluirá entre el conducto 22 exterior y el conducto 23 interior para ser expulsado desde el extremo delantero 24.

Usando el dispositivo 1 de formación de recubrimiento mostrado en la figura 1 y la figura 2 o el dispositivo 2 de formación de recubrimiento en la figura 9, un buen recubrimiento de Al-Mg, que tiene excelente resistencia a la corrosión, se puede formar en la superficie de una estructura de acero.

Asimismo, también se puede formar un buen recubrimiento en las superficies de sustratos hechos de aluminio, aleaciones de aluminio o similares, en lugar de estructuras de acero. Esto se debe a que el uso del dispositivo 1 o 2 de formación en el que el material fundido y la llama se enfrían por el chorro de gas o chorro de neblina produce un impacto térmico reducido en el sustrato.

Ejemplos de trabajo

El recubrimiento pulverizado se forma mediante el siguiente procedimiento.

En primer lugar, la superficie de una placa de acero (sustrato) se limpia con arena de alúmina o arena de acero. A continuación, se pulveriza un material de Al-Mg sobre la superficie del sustrato con el dispositivo 1 de formación de recubrimiento (de tipo hilo) o 2 (de tipo polvo). De manera específica, el material de Al-Mg se funde en una atmósfera reductora ajustando la relación entre oxígeno y acetileno, que es el gas de combustión, y se hace fluir un chorro de gas o chorro de neblina a lo largo de la boquilla doble para repartir el material fundido del aire libre, para formar un recubrimiento pulverizado sobre la placa de acero (sustrato) a una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 1.000.000 °C por segundo o más.

Cabe destacar que, a menos que se indique de otro modo, la presente invención es aquella en la que la pulverización se realiza de acuerdo con las condiciones de los Ejemplos de trabajo 1 a 3, y la técnica anterior es aquella en la que la pulverización se realiza de acuerdo con las condiciones de los Ejemplos comparativos 1 y 2. Las condiciones se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Ejemplo de trabajo 1	Ejemplo de trabajo 2	Ejemplo de trabajo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Relación acetileno/oxígeno	6:5	6:5	7:6	1:1	2:3
Método de suministro de material	Tipo polvo	Tipo hilo	Tipo polvo	Tipo hilo	Tipo polvo
Material de pulverización térmica	Al-5 % masa de Mg	Al-5 % masa de Mg	Al-5 % masa de Mg	Al-5 % masa de Mg	Al-5 % masa de Mg
Gas de refrigeración interna	Nitrógeno 70 l/min	Nitrógeno 900 l/min	Nitrógeno 70 l/min	Aire 900 l/min	Aire 70 l/min
Gas de refrigeración externa	Nitrógeno 400 l/min	Nitrógeno + neblina 900 l/min	Nitrógeno + neblina 680 l/min	ninguno	ninguno

Las propiedades del recubrimiento de Al-Mg formado en la superficie de la placa de acero (sustrato) como se ha descrito anteriormente se encontraron mediante las siguientes pruebas.

1. Prueba de ciclo combinado

5 La resistencia a la corrosión de la placa se evaluó para una placa de acero en la que se proporcionaron los recubrimientos pulverizados realizando una prueba de corrosión acelerada de acuerdo con JASO M 609, 610, en la que se repitieron los ciclos que consisten en: pulverización con solución salina (solución acuosa al 5 % de NaCl/35 °C/100 % de humedad/2 horas) → secado (65 °C/25 % de humedad/4 horas) → húmedo (alta temperatura) (50 °C/98 % de humedad/2 horas), para evaluar el ejemplo de trabajo 1 y el ejemplo comparativo

15 1. Los espesores de la película del recubrimiento pulverizado sobre las piezas de prueba en estas pruebas fueron de 150 a 200 µm. Obsérvese que la prueba descrita anteriormente se realizó después de hacer arañazos, que alcanzaron la base de acero, en la placa de acero provista con el recubrimiento pulverizado usando un cortador. Los recubrimientos después de la prueba se muestran en fotografías en la figura 3. Los óxidos blancos en el ejemplo comparativo 1 son óxidos de aluminio o magnesio, lo que sugiere que el recubrimiento se degradó temprano, mientras que en el ejemplo de trabajo 1, los resultados fueron buenos, sin formar óxido rojo ni óxido blanco, incluso después de 1000 horas (125 ciclos).

20 2) Prueba CASS (Prueba de aspersión de sal de ácido acético acelerado con cobre)

25 La prueba de pulverización se realizó durante 48 horas, de acuerdo con JIS H 8502, en la que se pulverizó una solución de prueba de pH 3,0 de 40 g/litro de cloruro de sodio y 0,205 g/litro de cloruro de cobre (II) a una temperatura de saturación de aire de 63 °C, y una temperatura del tanque de prueba de 50 °C, a una velocidad de pulverización de 2,0 ml/80 cm²/hora, y una presión de aire comprimido de 0,098 MPa. Se evaluaron el ejemplo de trabajo 1 y el ejemplo comparativo 1. En estas pruebas, los espesores de película de las piezas de prueba fueron de 250 a 300 µm. Cambios en las condiciones de la superficie, tal como decoloración, manchas, corrosión, degradación de la superficie, pelado y similares, y los cambios en el peso de las piezas de prueba después de las pruebas se muestran en la siguiente Tabla

30 2. Se formó un producto de corrosión de Al(OH)₃ como resultado de una reacción de disolución de aluminio y se perdió peso como resultado de la escorrentía de Al(OH)₃ similar a un gel.

[Tabla 2]

	Ejemplo de trabajo 1	Ejemplo comparativo 1
Tipo de recubrimiento	Al-Mg	Al-Mg
Condición de la superficie	Buena	Decoloración
Cambio de peso	Δ 1,7 %	Δ9,6 %

35 3) Pruebas de análisis elemental

Los resultados del análisis producido por la espectrografía de emisión ICP y la fusión de gases inertes se muestran en la Tabla 3.

40 De acuerdo con la Tabla 3, no hubo diferencia en la proporción de oxígeno en los materiales pulverizados en el Ejemplo de trabajo 1 y el Ejemplo comparativo 1, pero en los recubrimientos pulverizados, el contenido de oxígeno en el ejemplo de trabajo 1 fue inferior al 0,2 % en masa, mientras que en el Ejemplo comparativo 1 el contenido de oxígeno fue superior al 0,2 % en masa. En consecuencia, se puede decir que la oxidación de aluminio y magnesio se evita mejor en el Ejemplo de trabajo 1 que en el Ejemplo comparativo 1.

[Tabla 3]

(% masa)						
	Material de pulverización térmica			Recubrimiento pulverizado		
	Al	Mg	O	Al	Mg	O
Ejemplo de trabajo 1	94,86	5,14	<0,00*	93,3	3,75	0,17
Ejemplo comparativo 1	94,66	5,34	<0,00*	94,4	4,58	0,24
*: Por debajo del límite de medición						

4) Pruebas de medición electroquímica

Se realizaron mediciones de polarización para los recubrimientos en el Ejemplo de trabajo 1 y el Ejemplo

comparativo 1, y los resultados se muestran en la figura 4. El potencial natural en el ejemplo de trabajo 1 fue $\Delta 1,161$ V, mientras que el potencial natural en el Ejemplo comparativo 1 fue $\Delta 1,277$ V. El recubrimiento de Al-Mg es menos noble que el acero y, por lo tanto, proporciona una función de protección contra la corrosión de sacrificio. Obsérvese que el potencial natural del acero es de $\Delta 0,4$ V a $\Delta 0,6$ V. Dado que el Ejemplo de trabajo 1 es más noble que el Ejemplo comparativo 1 y la corriente de protección se suprime más que en el Ejemplo comparativo 1, la difusión de oxígeno en el recubrimiento pulverizado de Al-Mg es limitada y, por lo tanto, se puede esperar una vida de protección contra la corrosión mejorada en agua salada.

5) Imágenes SEM

La observación SEM se realizó para los Ejemplos de trabajo 1 a 3 y el Ejemplo comparativo 1, y las imágenes SEM se muestran en la figura 5. La porosidad en los Ejemplos de trabajo 1 a 3 fue del 1 % o menos, y, por lo tanto, se pudo confirmar que había menos poros y grietas que en el Ejemplo comparativo 1.

Obsérvese que se realizó una prueba de ferroxilo en el Ejemplo de trabajo 1, de acuerdo con JIS K 8617, en el que se añadió agua pura a 10 g de hexacianoferrato de potasio trihidrato, 10 g de hexacianoferrato de potasio y 60 g de cloruro de sodio, y esto se llevó a 1.000 ml. Los defectos que alcanzan el sustrato se pueden observar como manchas azules, pero no había manchas en el ejemplo de trabajo 1. Los resultados de la prueba de ferroxilo para el Ejemplo de trabajo 1 se muestran en la figura 6.

(6) Análisis de EBSP

El análisis de EBSP (patrón de dispersión de retorno de electrones) se realizó para los recubrimientos en el Ejemplo de trabajo 1 y el Ejemplo comparativo 2, y los resultados se muestran en la figura 7. Se confirmó que el tamaño de grano en el Ejemplo de trabajo 1 era de $10 \mu\text{m}$ o menos, que tenía un tamaño de grano mucho más fino que el del Ejemplo comparativo 2.

Cuando se realiza la pulverización usando el dispositivo 1 o 2 de formación de recubrimiento en la figura 1 y la figura 2 o la figura 9, el impacto térmico sobre el sustrato es bajo, debido al rápido enfriamiento del material fundido y la llama por el enfriamiento externo usando el chorro de gas o el chorro de neblina, y, por lo tanto, no habrá problemas, incluso en sustratos con bajos puntos de fusión (aluminio o aleaciones de aluminio o similares).

En el presente documento, con aluminio como sustrato, se formó un recubrimiento pulverizado sobre la superficie de dicho sustrato usando las mismas condiciones que en el Ejemplo de trabajo 1. La sección transversal del mismo tomada con un microscopio metalúrgico se muestra en la figura 8.

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión que cubre la superficie del sustrato, donde
- 5 el recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión se somete a pulverización térmica, y con la superficie del mismo sin sellar, el recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión tiene una porosidad de 1 % o menos, y una microestructura con un tamaño de grano de 10 µm o menos.
2. El recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión de acuerdo con la reivindicación 1, que
- 10 comprende aluminio y de 0,3 a 15 % en masa de magnesio.
3. El recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende magnesio, silicio, manganeso, titanio, cobre y aluminio.
- 15 4. El recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la microestructura incluye parcialmente una nanoestructura con un grano submicrónico.
5. El recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión de acuerdo con una cualquiera de las
- 20 reivindicaciones 1 a 4, donde el contenido total de óxidos de magnesio y aluminio es 0,2 % en masa o menos.
6. Un uso del recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para cubrir una superficie de una estructura de acero que se construye en una ubicación climática oceánica.
- 25 7. Un método para formar un recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende proporcionar una pistola de pulverización térmica que tiene la función de inyectar una llama que incluye partículas de material fundido hacia un sustrato, repartir la llama del aire libre en una región aguas arriba en una ruta de la inyección, y enfriar, en una región aguas
- 30 abajo en la ruta de la inyección, las partículas de material y la llama de forma forzada con un chorro de gas o un chorro de neblina antes de que las partículas de material y la llama alcancen el sustrato;

llevar a cabo la pulverización térmica de un material de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión como

partículas de material mediante la pistola de pulverización térmica, donde el chorro de gas o chorro de neblina se

hace que sea un chorro anular, concéntrico con la llama lanzada y se suministra en un ángulo tal que se cruza

con la línea central de la llama a una distancia delantera de la abertura del inyector de llama de 3 a 7 veces el

ancho o diámetro de la llama, y donde las partículas de material fundido son enfriadas a una velocidad de

1.000.000 °C por segundo o más con el chorro de gas o chorro de neblina; formando el recubrimiento

pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión sobre la superficie del sustrato.
- 40 8. El método para formar un recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión de acuerdo con la reivindicación 7, donde el recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión se forma en la superficie de un sustrato hecho de aluminio o aleación de aluminio.
- 45 9. El método para formar un recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, donde la cantidad de oxígeno suministrada a la llama en la región aguas arriba donde la llama se reparte desde el aire libre es menor que la cantidad de oxígeno necesaria para la combustión completa.
- 50 10. El método para formar un recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde se usa un material que comprende aluminio y de 0,3 a 15 % en peso de magnesio como material de aleación resistente a la corrosión.
- 55 11. El método para formar un recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde un material que comprende magnesio, silicio, manganeso, titanio, cobre y aluminio se usa como material de aleación resistente a la corrosión.
- 60 12. El método para formar un recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, donde el material de aleación resistente a la corrosión se suministra a la pistola de pulverización térmica en forma de polvo o hilo.
13. Una estructura de acero que se construye en una ubicación climática oceánica, donde la estructura está cubierta con el recubrimiento pulverizado de aleación de Al-Mg resistente a la corrosión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

FIG. 1

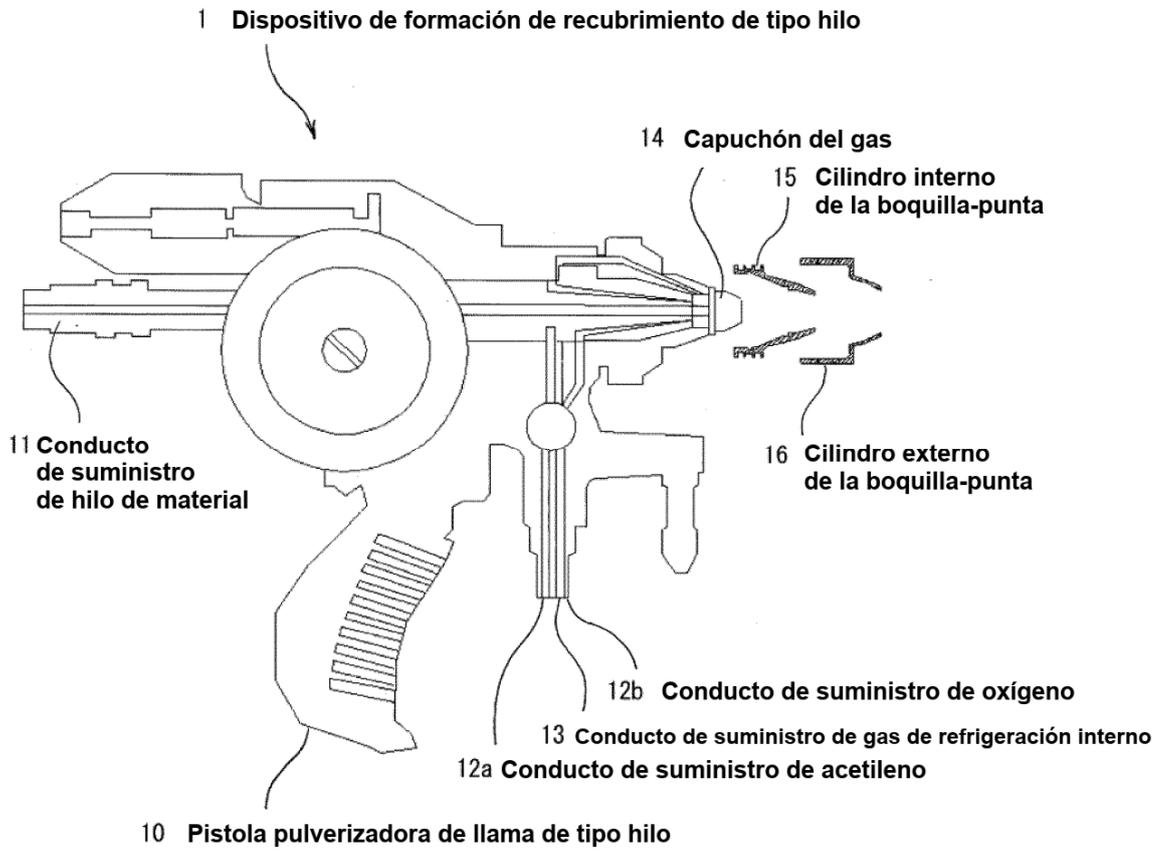


FIG. 2

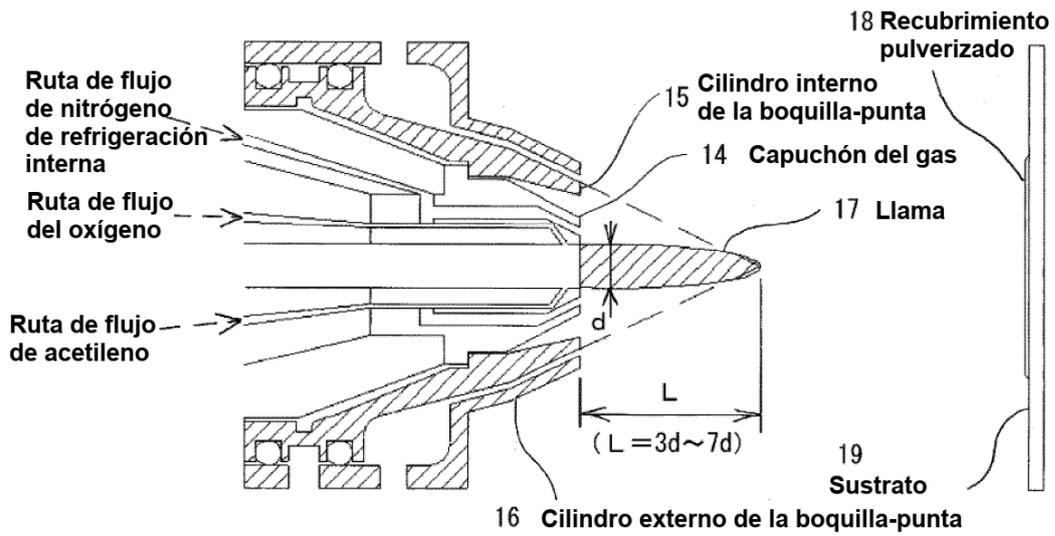


FIG. 3

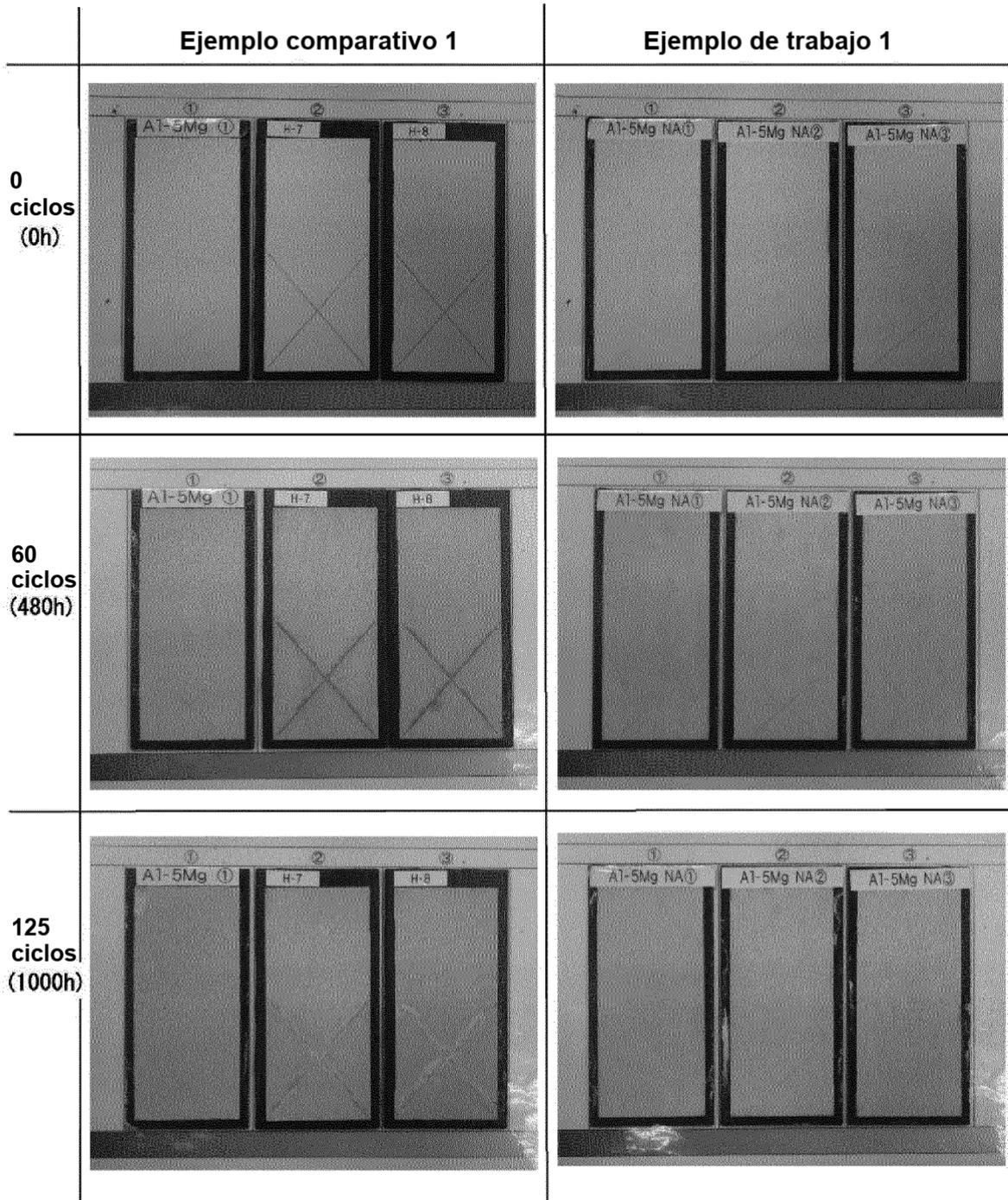


FIG. 4

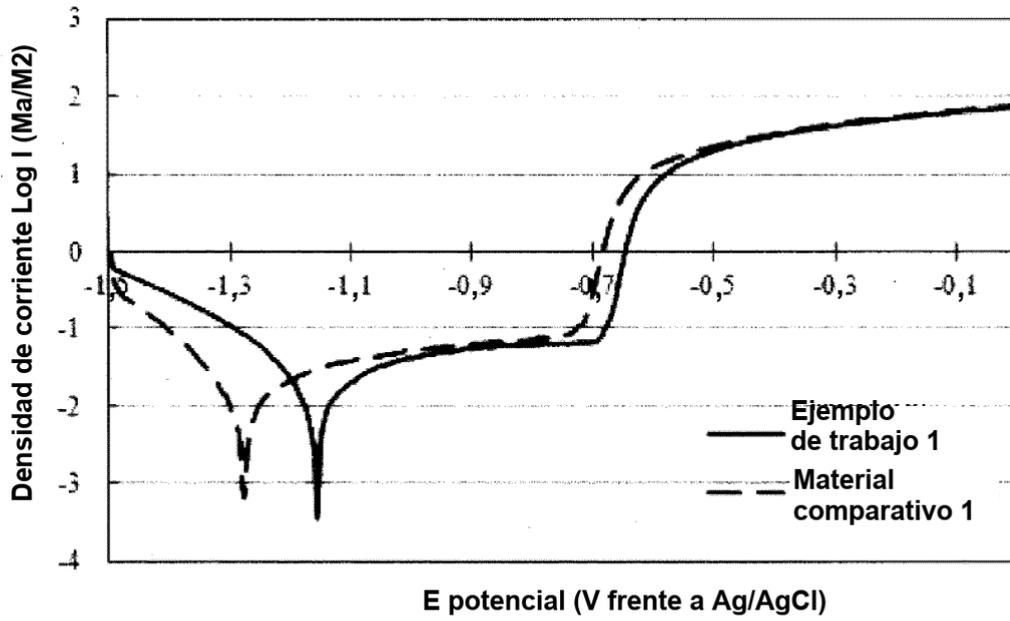
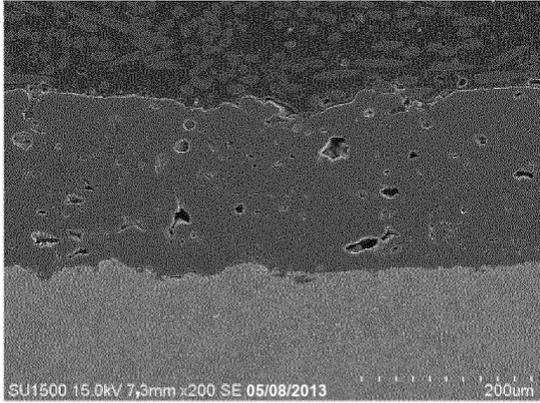
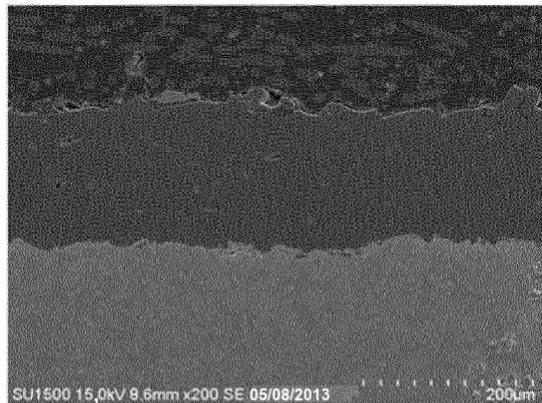


FIG. 5

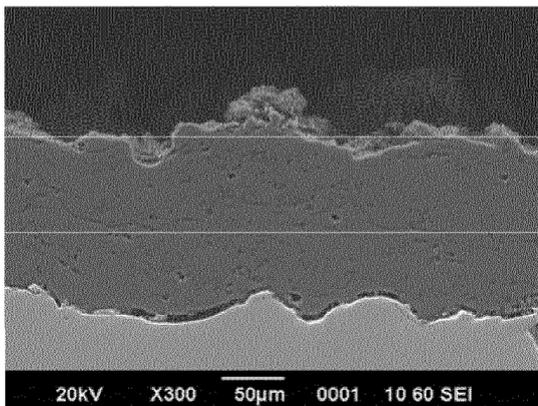
(a) Ejemplo comparativo 1



(b) Ejemplo de trabajo 1



(c) Ejemplo de trabajo 2



(c) Ejemplo de trabajo 3

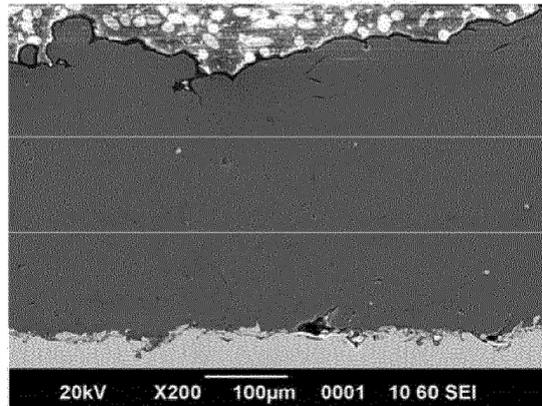


FIG. 6

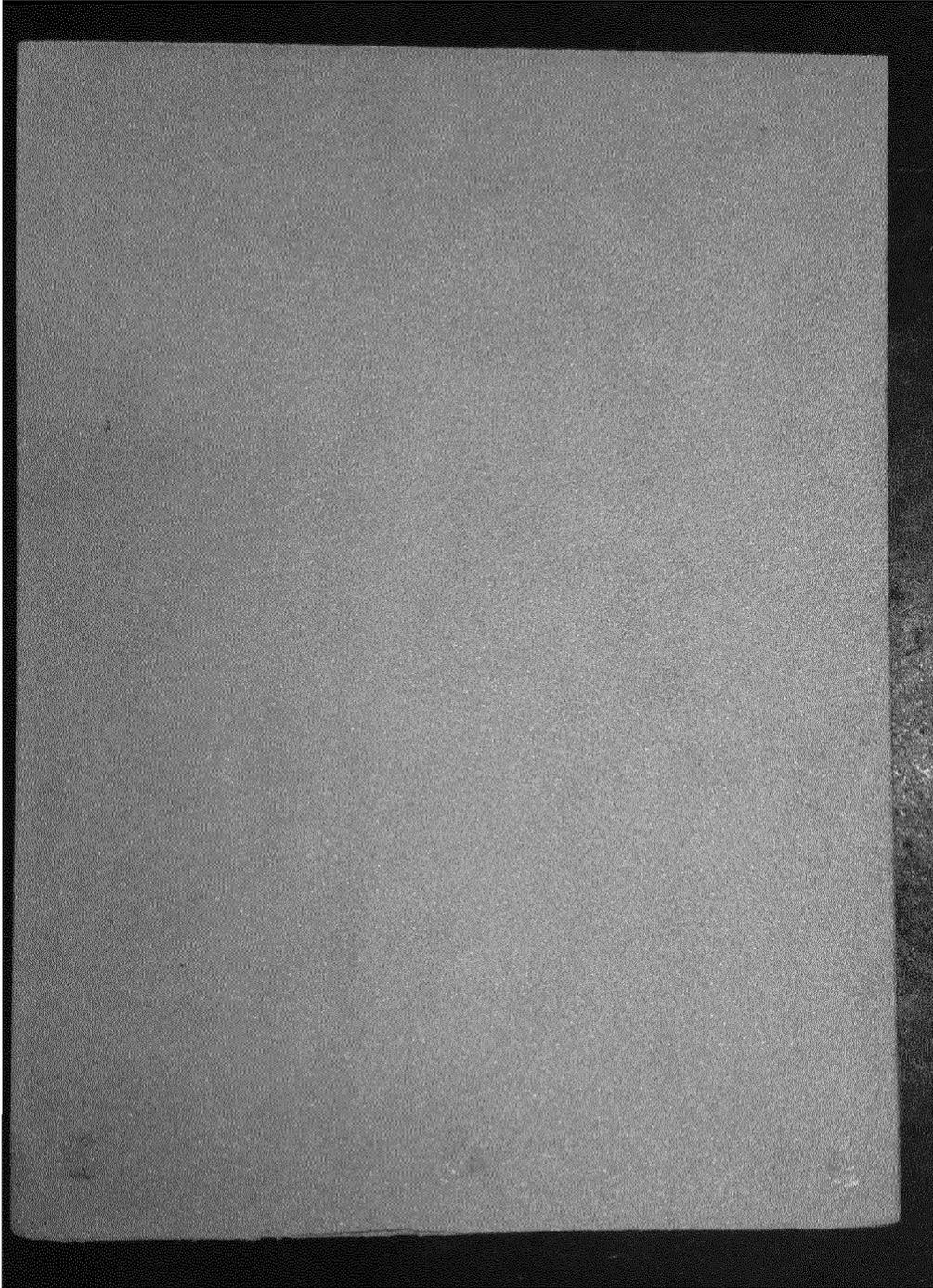


FIG. 7

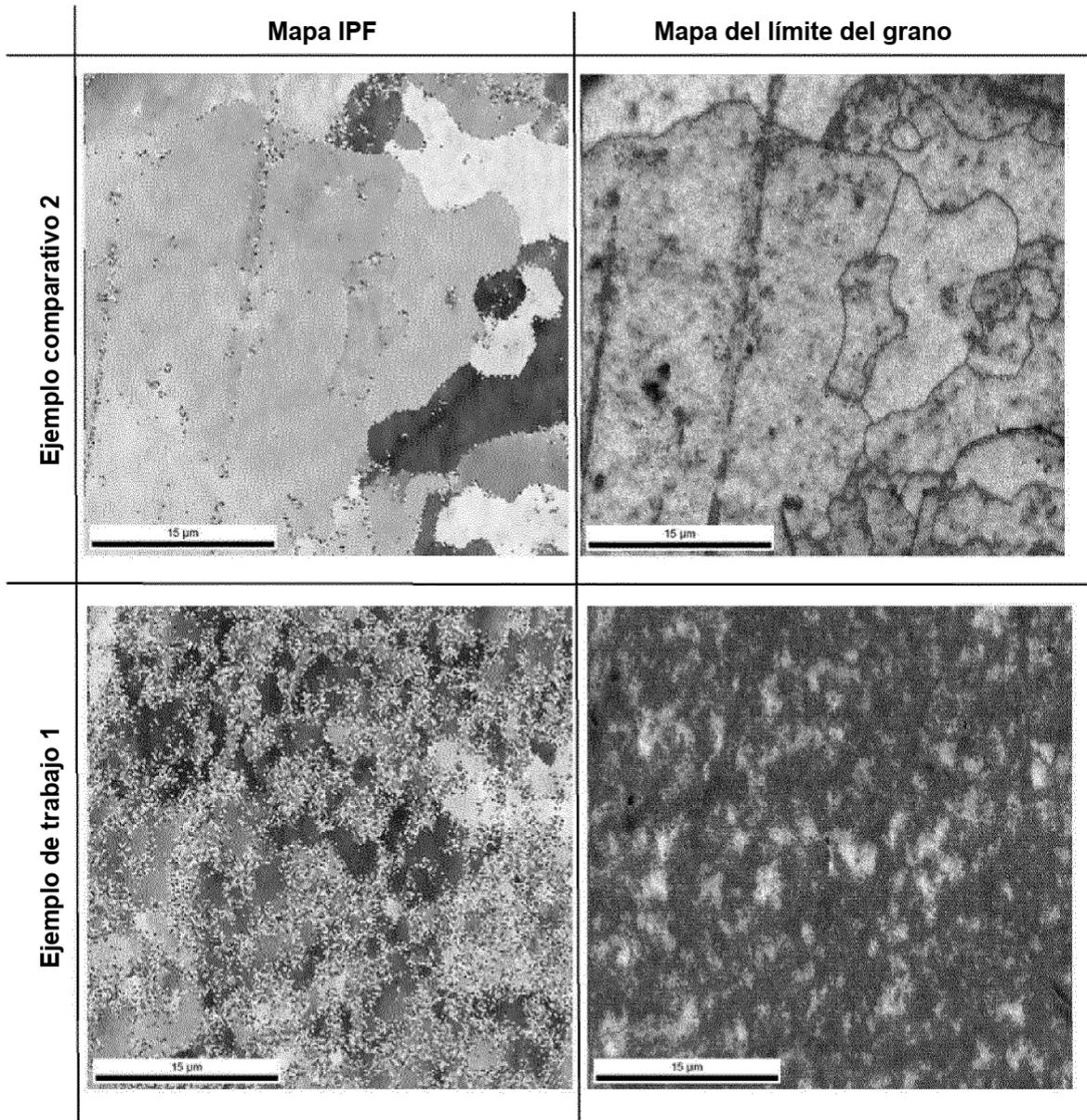


FIG. 8

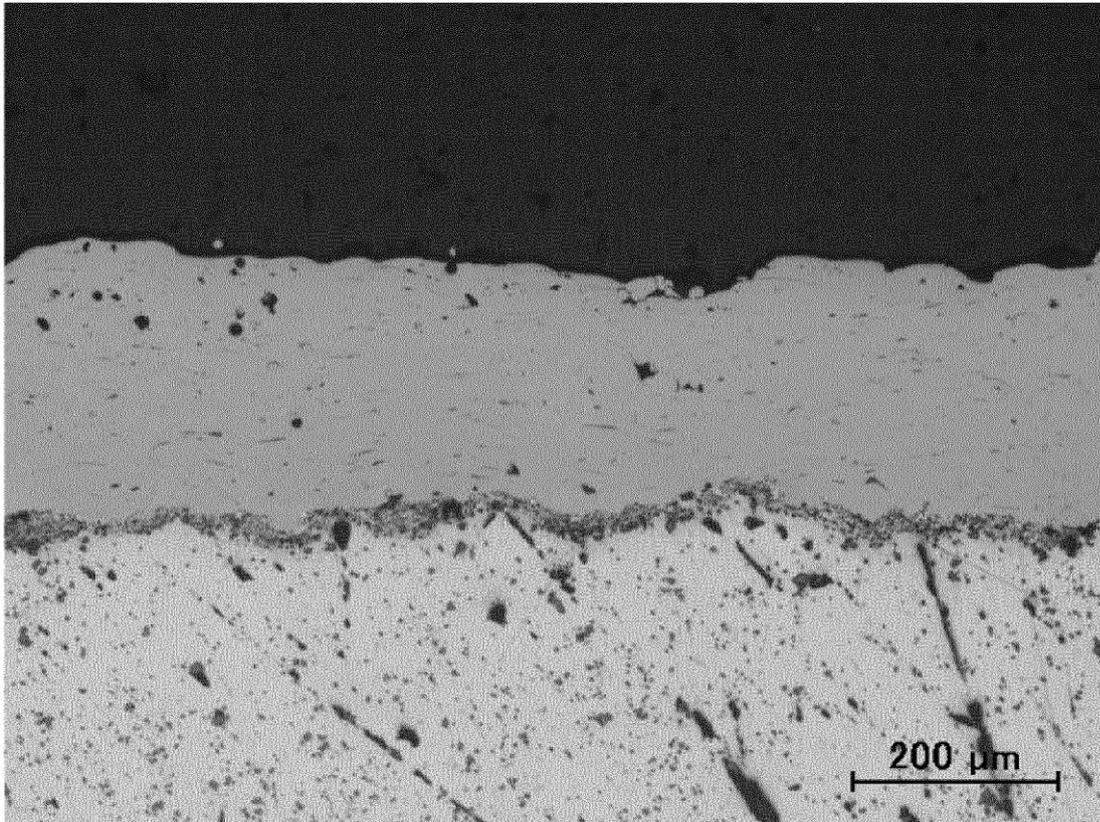


FIG. 9

