



336624

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 9 de febrero de 1.967, con el núm. 336.624

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de KAWECKI CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 200 East 42nd Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ARTICULOS REFRACTARIOS COMPUESTOS"

=====

El presente invento se refiere a artículos de material refractario, y, más particularmente, a tales artículos hechos resistentes a la oxidación a alta temperatura mediante un recubrimiento refractario adherente y protector.

5 Metales refractarios tales como, por ejemplo, tantaló, columbio, wolframio y molibdeno, y aleaciones basadas en los metales refractarios, se caracterizan por su capacidad para resistir altas temperaturas, pero son corroidos fácilmente por una atmósfera oxidante a altas temperaturas. Se han propuesto medios -
10 para proteger estos materiales refractarios contra la oxidación



superficial, pero el problema se ha complicado por las exigencias de que el material protector sea refractario, sea resistente a la oxidación, forme un revestimiento o cubierta coherente, tenga un coeficiente de expansión lineal compatible con el del material de base refractario, y forme una unión fuerte con el sustrato sin ninguna reacción que pudiera perjudicar la resistencia y ductilidad del sustrato.

Hasta ahora, se ha propuesto que la superficie del material refractario sea protegida contra la oxidación a alta temperatura mediante un recubrimiento sustancialmente impermeable de diboruro de zirconio o diboruro de titanio. Los diboruros de zirconio o de titanio pueden ser aplicados fácilmente al material de base de metal refractario con un chorro de plasma para formar una capa protectora fuertemente adherente y sustancialmente continua. El recubrimiento protector así obtenido es muy resistente a la oxidación a temperaturas elevadas y posee las otras características requeridas para dichos recubrimientos anteriormente mencionados.

Se ha encontrado ahora que la ya buena resistencia a la oxidación a alta temperatura, la duración en servicio útil y la temperatura de servicio máxima de dichos artículos de metal refractario recubiertos, pueden ser aumentadas de manera significativa si se emplea como recubrimiento protector una nueva composición que comprende una mezcla especial de diboruro de zirconio, diboruro de titanio y silicio metálico. Los tres componentes del presente nuevo recubrimiento resistente a la oxidación deben estar presentes en el mismo en ciertas proporciones especificadas con el fin de obtener las mejoras en función y rendimiento citadas. Además, se ha encontrado que las antedichas mejoras, y en particular el aumento en la vida o duración de servicio útil y la temperatura máxima de servicio, se acrecientan de manera signifi-



cativa si el artículo refractario es sometido a un tratamiento térmico especial después de la aplicación del recubrimiento al artículo.

5 Específicamente, se ha encontrado que si el recu-
brimiento resistente a la oxidación contiene aproximadamente 85%...
a 99% en peso de una mezcla específica de diboruros de zirconio...
y titanio, y desde aproximadamente 1 a 15% en peso de silicio, y
particularmente si el artículo refractario recubierto es traído
térmicamente a una temperatura desde aproximadamente 1200 a 1600°C
10 durante un periodo de aproximadamente 1 hora, se obtiene un produc-
to significativamente mejorado. Correspondientemente, el artícu-
lo refractario mejorado del presente invento comprende un material
de base de metal refractario, cuya superficie está protegida con-
tra la oxidación a alta temperatura por un recubrimiento sustan-
15 cialmente impermeable, que comprende de aproximadamente 85 a 99%,
y preferiblemente aproximadamente 95% en peso, de diboruros mixtos
de zirconio y titanio, y de aproximadamente 1 a 15%, y preferible-
mente aproximadamente 5% en peso de silicio. La relación en peso
de diboruro de zirconio a diboruro de titanio en la mezcla de di-
20 boruros deberá ser de aproximadamente 1:3 a 3:1, y preferiblemen-
te más de aproximadamente 1:1. De manera ventajosa, el artículo
refractario es calentado en vacío a una temperatura desde aproxi-
madamente 1200 a 1600°C, y preferiblemente desde aproximadamente
1400 a 1500°C, durante aproximadamente 1 hora, para aumentar la
25 duración en servicio útil y la temperatura máxima de servicio del
artículo.

El diboruro de zirconio y el diboruro de titanio
que son aplicados al material de base refractario de acuerdo con
el invento, deberá estar en forma finamente dividida, y es acciden-
30 tal el hecho de que todos los métodos actualmente conocidos para



preparar estos diboruros los producen en la forma de un polvo que es fácilmente susceptible de ser tratado para ser aplicado a un metal refractario por medio de una pulverización de plasma. El diboruro de zirconio (y el diboruro de titanio) se obtienen por deposición electrolítica desde una masa fundida de un fluoruro do-
5 ble de metal alcalino de cada uno de los elementos zirconio (o ti-
tanio) y boro, o por reacción a alta temperatura entre el carburo de boro (B_4C) y dióxido de zirconio (o titanio), o por reacción a
10 alta temperatura entre dióxido de zirconio (o titanio), ácido bó-
rico y carbono.

Los constituyentes finamente divididos de diboruro de zirconio y diboruro de titanio del nuevo recubrimiento refrac-
tario del invento pueden ser producidos separadamente por cual-
quiera de los procedimientos antes mencionados, en cuyo caso los
15 dos polvos de diboruro son mezclados físicamente entre si en las
proporciones relativas aquí especificadas, antes de ser aplicados
a la superficie del artículo de metal refractario. O también, de
manera ventajosa, la mezcla deseada de diboruros de zirconio y
titanio puede ser preparada "in situ" por uno cualquiera de los
20 procedimientos descritos, utilizando simplemente las proporciones
deseadas de compuestos de zirconio y titanio en las mezclas ini-
ciales de reacción. En el último caso, el producto de la reac-
ción de polvos de diboruro puede ser una mezcla física de parti-
culas individuales separadas de ZrB_2 y TiB_2 , o puede ser una com-
25 binación física (es decir, del tipo de una aleación) o química de
los dos diboruros, y se pretende que el término "diboruros mixtos
de zirconio y titanio" aquí empleado se aplique igualmente a di-
chas mezclas y combinaciones físicas y químicas.

Ya sean producidos los diboruros separadamente o
30 conjuntamente, la relación en peso de diboruro de zirconio a dibo-



ruro de titanio en la composición de recubrimiento del presente invento es de aproximadamente 1:3 a 3:1, y preferiblemente es de aproximadamente 1:1. Cuando la proporción relativa de zirconio a titanio en el recubrimiento está dentro de los límites especificados, el artículo recubierto tiene una resistencia a la oxidación a alta temperatura significativamente mayor que los artículos que tienen recubrimientos formados por diboruro de zirconio o por diboruro de titanio sólo. Los recubrimientos que contienen cantidades de diboruro de zirconio a diboruro de titanio por encima de las aquí indicadas, tienden a aproximarse bastante rápidamente a la resistencia algo menor a la oxidación a alta temperatura poseída por recubrimientos de diboruros de zirconio o titanio relativamente puros.

Además del contenido de diboruros mixtos de zirconio y titanio del recubrimiento, este contiene también aproximadamente de 1 a 15%, y preferiblemente aproximadamente 5% en peso de silicio. El silicio metálico es producido por uno cualquiera de los procedimientos conocidos y es reducido físicamente hasta un polvo que tiene aproximadamente el mismo tamaño de partículas que el constituyente de polvos de diboruros mixtos de las composiciones de recubrimiento. La presencia de silicio en las cantidades indicadas mejora marcadamente la adherencia del recubrimiento sobre el material de base refractario subyacente, y parece que reduce la porosidad y aumenta la densidad del recubrimiento con una mejora concomitante de la resistencia a la oxidación a alta temperatura del recubrimiento.

Los constituyentes de polvos de diboruros de zirconio y titanio y de silicio de la composición de recubrimiento son mezclados íntimamente entre sí en las proporciones apropiadas y la mezcla de diboruros y silicio es pulverizada a la llama sobre



la superficie de la base de metal refractario por medio de un soplete de plasma. Ya que el recubrimiento de diboruros y silicio es quebradizo y no permite la fabricación subsiguiente de un artículo recubierto con la mezcla que contiene diboruros, el material de base o material de substrato deberá estar en su forma acabada antes de aplicar al mismo el recubrimiento de diboruros y silicio. No existen límites para la forma del material de base al que se aplica el recubrimiento que contiene diboruro, aparte de los impuestos por la técnica de recubrimiento por pulverización; cualquier superficie del artículo que pueda ser alcanzada por una pulverización es susceptible de ser protegida con el recubrimiento de acuerdo con el invento.

El tratamiento de la superficie del material de base de metal refractario antes de la aplicación del recubrimiento de diboruro y silicio es necesario solo cuando esta superficie contiene óxidos. Es decir, la superficie del material de base que ha de ser recubierto deberá estar exenta de óxidos, y si se debe eliminar una película de óxidos esto se puede efectuar fácilmente, por ejemplo, mediante chorro de arena o grava. Cuando la eliminación de óxidos se realiza por medios químicos o electroquímicos, es conveniente eliminar no solamente la capa de óxido sino también algo del material de base propiamente dicho, mediante una acción de corrosión que produzca una superficie a la que se adhiera más tenazmente el recubrimiento de diboruros y silicio.

El recubrimiento de diboruros y silicio es aplicado a la superficie del material de base de metal refractario por la técnica convencional de pulverización de plasma. El plasma se forma por un arco eléctrico, y la mezcla finamente dividida de diboruros y silicio es arrastrada ventajosamente por una corriente de gas inerte, es dirigida dentro del plasma y contra la superfi-

336624



cie del material refractario que ha de ser recubierta. Desde luego, la temperatura del plasma es mucho mayor que el punto de fusión de los constituyentes de diboruro y de silicio de la composición (el punto de fusión del diboruro de zirconio, por ejemplo, es de aproximadamente 3050°C, y el del silicio es de aproximadamente 1420°C), y consiguientemente el polvo de diboruros y silicio es hecho pasar a través del plasma a una velocidad, que depende de la temperatura del plasma, tal que al menos se funda la superficie de las partículas de diboruros y silicio. La corriente resultante de partículas de diboruros y silicio, ya esten fundidas o solo fundidas en la superficie, incide sobre la superficie del material de base de metal refractario e inmediatamente se endurece sobre el mismo en forma de un recubrimiento o película adherente fuerte y esencialmente homogéneo, sin reaccionar con el mismo, de manera que no se perjudique la integridad individual del material de base de tántalo, wolframio, columbio o molibdeno y del recubrimiento de diboruros y silicio. La operación de recubrimiento por pulverización se repite ventajosamente un cierto número de veces para asegurar un recubrimiento impermeable de capas múltiples de la composición de diboruros y silicio sobre el material de base. Con el fin de impedir que la superficie del material de base resulte oxidada durante la operación de pulverización, se ha encontrado deseable enfriar el artículo recubierto después que se aplique cada recubrimiento o, alternativamente, enfriar continuamente el artículo a lo largo de la operación de recubrimiento, hasta que se haya acumulado el espesor de recubrimiento suficientemente para formar un recubrimiento sustancialmente impermeable capaz de excluir a la atmósfera ambiente de la superficie del material de base, incluso a temperaturas elevadas. Por ejemplo, cuando se aplica un polvo de diboruros y silicio que tiene un margen de tama-

336024



ño de partículas mayor de aproximadamente 44 y menor de 105 micras
y que pasan a través de una pistola de pulverización de plasma
convencional a una velocidad tal que solamente se funde la super-
ficie de las partículas de diboruros y silicio, se ha encontrado
5 que 6 recubrimientos de la composición de silicio y diboruros así
aplicada sobre tántalo, columbio, wolframio o molibdeno, con enfria-
miento intermitente del artículo recubierto entre cada aplicación
de recubrimiento, o enfriamiento continuo del artículo a lo largo
de la operación de recubrimiento, producen una película o recubri-
10 miento continuo virtualmente impermeable de la composición de di-
boruros y silicio sobre el material de base de tántalo o columbio.

El artículo de metal refractario recubierto es so-
metido entonces ventajosamente a un tratamiento térmico especial
que mejora significativamente la resistencia del artículo recubier-
15 to a la oxidación a altas temperaturas, de manera que aumentan mar-
cadamente tanto la duración de servicio útil del artículo en un
ambiente oxidante a alta temperatura, como la temperatura máxims
a la que puede ser expuesto en servicio el artículo recubierto. El
artículo es calentado en vacío hasta una temperatura desde aproxi-
20 madamente 1200°C a 1600°C, y preferiblemente de aproximadamente -
1400°C a 1500°C, durante un periodo de aproximadamente 1 hora. La me-
jora más significativa en la resistencia del artículo recubierto a
la oxidación a alta temperatura se obtiene cuando éste es tratado
térmicamente en vacío dentro del margen preferido de temperaturas,
25 y se ha encontrado que la temperatura óptima para el tratamiento
térmico es de aproximadamente 1475°C. Los artículos refractarios
recubiertos y tratados térmicamente de acuerdo con el presente in-
vento han sido sometidos satisfactoriamente a ambientes oxidantes
a alta temperatura tales como aluminio fundido a aproximadamente
30 800°C y atmósferas oxidantes a aproximadamente 1200°C, sin degra-

336624



dación del recubrimiento resistente a la oxidación durante la duración normal en servicio de dichos artículos.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la formación del nuevo producto del presente invento:

5 Un pozo de funda térmica de aleación de titanio,,
que tiene un tamaño de 9,4 mm de diámetro exterior x 0,625 mm de
espesor de pared x 162,50 mm de longitud, fué pulverizado con pol-
vo de diboruros y silicio que tenían un tamaño de partículas ma-
y 10 yor de 44 y menor de 105 micras. El polvo de diboruros y silicio
contenía 95% en peso de diboruros mixtos de zirconio y titanio y
5% en peso de silicio, siendo de 1:1 la relación en peso de dibo-
ruro de zirconio a diboruro de titanio en la mezcla. El pozo de
funda térmica de aleación de tántalo fué tratado con chorro de gra-
va para producir una superficie asperizada exenta de óxidos y fué
15 colocada sobre un disco giratorio a velocidad constante en una ca-
bina apropiada de pulverización. Una pistola de pulverización con
llama de plasma fué colocada en la parte frontal de la cabina de
manera que su pulverización se desplazase aproximadamente 62,5 a
20 75 mm hasta la superficie de aleación de tántalo que había de ser
recubierta. La pistola de pulverización con llama de plasma uti-
lizó un arco eléctrico para excitar a los gases inertes al estado
ionizado, y fué alimentado con el polvo de diboruros y silicio des-
de una tolva de alimentación a velocidad constante, para asegu-
rar un tiempo de permanencia del polvo de diboruros y silicio en
25 el arco de plasma, suficiente para que este resultase fundido o
plástico. La velocidad de pulverización fué de aproximadamente
2 kg por hora del polvo que contenía diboruros. Después de com-
pletarse cada recubrimiento, el pozo de funda térmica recubierta
en caliente fué dejada enfriar hasta la temperatura ambiente an-
30 tes de que se aplicase el siguiente recubrimiento. Alternativamen-

- 9 - 336624



te, el pozo de funda térmica tubular podría ser enfriada de mane-
ra continua durante la operación de recubrimiento de capas múlti-
ples, dirigiendo un fluido de enfriamiento al interior del pozo
de funda térmica. Se depositó un total de 6 recubrimientos para
5 producir un espesor de 0,25 mm de recubrimiento de diboruros y si-
licio. El artículo de aleación de tántalo recubierto fué calenta-
do entonces en vacío a una temperatura de 1475°C durante un perio-
do de 1 hora, para obtener el producto deseado resistente a la oxi-
dación a alta temperatura.

10 El procedimiento precedente se realizó también en
conexión con un cierto número de otros artículos refractarios, cu-
yo componente de base de metal refractario estaba formado por tán-
talo, columbio wolframio, molibdeno y aleaciones de estos metales.
La proporción relativa de diboruro de zirconio y diboruro de tita-
15 nio oscilaba entre 25 y 75% (basado sobre el peso de los diboruros
mixtos) y la cantidad de polvo de silicio en las diversas composi-
ciones de recubrimiento oscilaba entre 1 y 15% en peso de la com-
posición.

20 El producto del presente invento está caracteriza-
do prominentemente por su resistencia a la oxidación a temperatu-
ras muy altas, a las cuales el material de base de tántalo, colum-
bio, wolframio o molibdeno propiamente dicho no podría sobrevivir
o aguantar bajo condiciones similares. Se asegura la permanencia
en utilización del recubrimiento de diboruros y silicio por el hecho
25 de que forma una unión tenaz con el substrato de material de base
en un amplio margen de temperaturas y de que tiene un coeficiente
de expansión térmica lineal entre la temperatura ambiente y 1000°C
que es sustancialmente el mismo, o es muy próximo, al de los meta-
les tántalo, columbio, wolframio y molibdeno, y de muchas aleacio-
30 nes basadas preponderantemente en estos metales. Así, los artícu-

336624



los recubiertos del invento resisten al deterioro por cambios tér-
micos o cuando son expuestos a grandes gradientes térmicos. Por
ejemplo, se ha encontrado que pozos de termopares que consisten
en tubos de columbio y de tántalo, recubiertos en la superficie
5 con una composición de diboruros y silicio de acuerdo con este in-
vento, superan con mucho a otros metales conocidos cuando se uti-
lizan en hornos de fusión de aluminio. Los metales tántalo, co-
lumbio, wolframio y molibdeno, y particularmente sus aleaciones,
recubiertos con composiciones de diboruros y silicio de acuerdo
10 con el invento, también se mantienen prometedores para ser utili-
zados en el sistema de escape de motores de chorro y para otras
aplicaciones en las que se encuentran condiciones de oxidación a
alta temperatura.

La presente solicitud que corresponde a la presen-
15 tada en Estados Unidos de América el 18 de febrero de 1.966, bajo
el núm. 528.415, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
20 sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Inven-
ción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de artí-
culos refractarios compuestos, caracterizadas porque dichos artícu-
los comprenden un material de base de metal refractario, cuya su-
25 perficie está protegida contra la oxidación a alta temperatura por

336624



un recubrimiento sustancialmente impermeable de un material resistente a la oxidación, que comprende de aproximadamente 85 a 99% en peso de diboruros de zirconio y diboruro de titanio mezclados, en que la relación en peso de ZrB_2 a TiB_2 es de aproximadamente 3:1 a 1:3, y de aproximadamente 1 a 15% en peso de silicio.

2.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que el metal refractario está seleccionado entre el grupo que consiste en tántalo, columbio, wolframio, molibdeno y las aleaciones de estos metales.

3.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que el artículo es tratado térmicamente a una temperatura desde aproximadamente 1200 a 1600°C durante un periodo de aproximadamente 1 hora.

4.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que el artículo es tratado térmicamente a una temperatura de aproximadamente 1400 a 1500°C, durante un periodo de aproximadamente 1 hora.

5.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que el material resistente a la oxidación comprende aproximadamente 95% en peso de dichos diboruros mixtos de zirconio y titanio, y aproximadamente 5% en peso de dicho silicio.

6.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que la relación en peso de ZrB_2 a TiB_2 en el material resistente a la oxidación es de aproximadamente 1:1.

7.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que el material resistente a la oxidación comprende aproximadamente 95% en peso de dichos diboruros mixtos de zirconio y titanio y aproximadamente 5% en peso de dicho silicio, y en que la relación en peso de ZrB_2 a TiB_2 en dicho material es de aproximadamente 1:1.

336624



8.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 7, en las que el artículo es tratado térmicamente a una temperatura desde aproximadamente 1400 a 1500°C durante un periodo de aproximadamente 1 hora.

5 9.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que la superficie de la base de metal refractario está protegida por un recubrimiento de capas múltiples de dicho material resistente a la oxidación.

10 10.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos refractarios compuestos que comprenden un material de base de metal refractario, cuya superficie está protegida contra la oxidación a alta temperatura por un recubrimiento sustancialmente impermeable de un material resistente a la oxidación, caracterizado por utilizar como dicho recubrimiento un material que comprende de 15 aproximadamente 85 a 99% en peso de diboruros mixtos de zirconio y titanio, en que la relación en peso de ZrB_2 a TiB_2 es de aproximadamente 1:3 a 3:1, y de aproximadamente 1 a 15% en peso de silicio.

20 11.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos refractarios compuestos.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

18 MAR 1967

Madrid,

P.A.

Alberto de Izaburu
for [illegible]

336624