

370892

26 53



SECCION TECNICA
CLASIFICACION N.º C.
Clase <u>C-23</u>
SUBCLASE <u>C</u>

PATENTE DE INVENCION

=====  
Ref: Your File: TRI-118-A-Sp.

## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para el depósito de un revestimiento de carburo.

=====

*Solicitante:* TEEG RESEARCH, INC., entidad norteamericana, residente en 20316 Hoover Road, Detroit, Michigan, 48205, EE.UU. de A.

=====

### -Extracto de la descripción-

Procedimiento para el depósito de carburos metálicos o metaloides refractarios sobre materiales básicos ferrosos y no ferrosos mediante reacción térmica de un hidrocarburo y vapores haluros

5.

26 AGO 1977



del metal o metaloides a depositar en una atmósfera de hidrógeno, siendo la concentración de hidrocarburo por lo menos del 0,5 % en volumen y la temperatura de reacción de 1050°C por lo menos.

5.

-Fundamento de la invención-

-Campo de la invención-

La presente invención corresponde al amplio campo del depósito al vapor de productos químicos en general y más particularmente se relaciona con un procedimiento para el depósito de carburos sobre un material básico ferroso o no ferroso, al objeto de dotar a tal material básico de un revestimiento de carburo duro y sustancialmente resistente a la fricción, deformación, choque de carburo duro y sustancialmente resistente a la fricción, deformación, choque térmico y acción de muchos productos químicos.

10.

15.

-Descripción del arte anterior-

El depósito al vapor de productos químicos ha constituido el objeto de considerables trabajos de investigación y desarrollo. Puede hallarse un resumen del trabajo realizado hasta la fecha en "Vapor Deposition", de Carroll F. Powell, Joseph H. Oxley y John M. Blocker, Jr. (John Wiley & Sons, 1966). Más específicamente, el depósito al vapor de carburos mediante reacción térmica de un hidrocarburo con un adecuado haluro, ha sido notificado en un artículo titulado "Formation of Silicon and Titanium Carbides by Chemical Vapor Deposition", de M.L. Pearse y R.W. Marek, publicado en el Journal of the American Ceramics Society, Vol. 51, nº 2, febrero de 1968, páginas 84-87.

En las patentes estadounidenses Nos. 2.884.894, 2.962.388

20.

25.

30.



26 AGO. 1968

y 2.962.399, a nombre de Wilhelm Ruppert y colaboradores, se describen también procedimientos para la producción de revestimientos de carburo de titanio mediante reacción térmica de un haluro de titanio con un hidrocarburo en una atmósfera de hidrógeno.

5.

El arte anterior conocido por el solicitante incluye lo siguiente:

1. Powell y colaboradores, "Vapor Plating", John Wiley and Sons, Inc., Nueva York (1966).

10.

2. J.R. Darnell y colaboradores, patente estadounidense nº 3.368.914, expedida el 13 de febrero de 1968.

3. R.L. Heestand y colaboradores, patente estadounidense nº 3.367.826, expedida el 6 de febrero de 1968.

15. 4. Takahashi, Takehiko y colaboradores, "Journal Electrochemical Society", 114, nº 12 (diciembre de 1967), págs. 1230-1235.

5. M.E. Weech y colaboradores, patente estadounidense nº 3.151.852, expedida el 6 de octubre de 1964.

20. 6. J.H. Oxley y colaboradores, patente estadounidense nº 3.178.308, expedida el 13 de abril de 1965.

7. E. Neuenschwander y colaboradores, patente estadounidense nº 3.340.020, expedida el 5 de septiembre de 1967.

25. 8. M. Turkat, patente estadounidense nº 3.294.880, expedida el 27 de diciembre de 1966.

9. Aerobraz Corporation Literature.

10. S.J. Sindeband, patente estadounidense nº 2.685.543, expedida el 3 de agosto de 1954.

30. 11. S.J. Sindeband, patente estadounidense nº 2.685.545, expedida el 3 de agosto de 1954.



12. R.L. Samuel y colaboradores, patente estadounidense nº 3.029.162, expedida el 10 de abril de 1962.
13. W. Ruppert y colaboradores, patente estadounidense nº 2.962.399, expedida el 29 de noviembre de 1960.
5. 14. R.W. Marek y M.L. Pearce, "Electrochemical Technology", Vol. 5, nº 5-6, mayo-junio de 1967, págs. 185-188.
15. G.A. Semenova, A.N. Minkevich, "Izvest, VUZ.-Chern. Met," (septiembre de 1965), nº 8, págs. 168-70:
10. 16. W. Ruppert y colaboradores, patente estadounidense nº 2.962.388, expedida el 29 de noviembre de 1960.
17. M.L. Pearce y R.W. Marek, "Journal of the American Ceramic Society", Vol. 51, nº 2 (febrero de 1968), págs. 84-87.
15. 18. W. Ruppert y colaboradores, patente estadounidense nº 2.884. 894, expedida el 5 de mayo de 1959.
19. A. Munster y W. Ruppert, "Zeitschrift für Elektrochemie", Vol. 57 (1953), nº 7, págs. 564-71.
20. H. Wiegand y W. Ruppert, "Metalloberfläche", Vol. 14 (1960), nº 8, págs. 229-35.
20. 21. A. Munster, K.Sagel, "Zeitschrift für Elektrochemie", Vol. 57 (1953), nº 7, págs. 571-79.
22. G.A. Semenova, A.N. Minkevich, E.V. Panchenko. S.B. Maslenkov, "Metallovedenie i Term. Obra Metallov" (noviembre de 1965), nº 11. págs. 37-38.
25. 23. "Manufacturing Techniques for Application of Erosion Resistant Coatings to Turbine Engine Compressor Components", Intenim Engineering Progress Report, abril de 1968 - 30 de junio de 1968, MATC Project nº 476-8, Contract nº F 33615-68-C-1487.
30. 24. J.R. Darnell y colaboradores, patente estadounidense



dense nº 3.368.914, expedida el 13 de febrero de 1968.

- Algunos de los métodos del arte anterior son incapaces de obtener revestimientos de carburos plénamente adherentes sobre un material básico. Semenova y colaboradores, por ejemplo, informan que los revestimientos obtenidos por sus métodos generalmente se desprenden en escamas y son deficientemente adherentes. El desprendimiento en escamas puede reducirse con éxito parcial mediante prolongadas impregnaciones a temperatura de los artículos revestidos, a fin de promover la difusión, pero las propiedades metalúrgicas generales del sustrato pueden resultar afectadas, disminuyendo la practicabilidad y economía del proceso. El uso de tales técnicas es similar a los revestimientos por difusión.
5. Muchos métodos del arte anterior tienen de común el operar bajo condiciones que corresponden al equilibrio termodinámico entre hidrocarburo por una parte e hidrógeno y carbono por la otra, a la temperatura usada para el depósito del revestimiento. Como resultado del uso de bajas concentraciones, o de presiones de vapor parciales, de hidrocarburo y haluro, uso de una relación volumétrica entre hidrocarburo y haluro de 1 aproximadamente, operación a temperaturas sustancialmente bajas, por ejemplo entre 900 y 1200°C, los métodos del arte anterior permiten obtener ritmos muy lentos de depósito. Además, como más detalladamente se describe por Ruppert y colaboradores, el arte anterior indica que la presencia de carbono en el material básico y que la presencia de cromo en dicho material o en las proximidades del mismo permiten lograr mejores resultados o son absolutamente necesarias para obtener re-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- vestimientos dotados de adecuadas cualidades de adherencia al material básico y óptimas composiciones. Cuando se opera sobre un material básico que contiene carbono, parte del carbono que entra en la composición del carburo es suministrada por tal material básico y se determina la difusión del carbono a través del revestimiento ya existente, una vez que se han iniciado la reacción y el depósito. Esta difusión del carbono tiende a agotar el existente en la superficie del material básico y limita los revestimientos obtenidos por métodos del arte anterior a un espesor de algunas micras, pues la reacción tiende a disminuir en eficiencia e incluso a interrumpirse por completo tan pronto como el revestimiento resulta suficientemente grueso para evitar tal difusión del carbono del material básico.
- 5.
- 10.
- 15.

El proceso de Ruppert y colaboradores es parcialmente un proceso de depósito al vapor de productos químicos que utiliza  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  y  $\text{CH}_4$  ó hidrocarburo similar que se descompone en  $\text{CH}_4$  básico e hidrógeno. La concentración de  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  se regula purgando un recipiente que contiene  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  a una temperatura determinada. El  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  ejerce una presión de vapor a la temperatura de control y este vapor es pasado a la zona de reacción con  $\text{H}_2$  ó  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ . Las temperaturas de depósito para revestir materiales de base ferrosa y no ferrosa están comprendidas entre 900 y 1200°C.

20.

25.

Ruppert trata críticamente de evitar la formación de carbono elemental y se refiere en la Tabla II de la patente estadounidense nº 3.962.388 a los ideales parámetros de operación como sigue:

30.

26 AGO. 1965

Temperatura	$P_{CH_4}$	% en volumen de $CH_4$
900	$4,72 \times 10^{-2}$	4,5
1000	$3,63 \times 10^{-2}$	3,5
1100	$2,57 \times 10^{-2}$	2,5
1200	$1,51 \times 10^{-2}$	1,5

Expuesta matemáticamente, la relación entre hidrocarburo e hidrógeno no deberá ser superior a  $0,047 \times P^2H_2$  a  $900^\circ C$  y  $0,015 \times P^2H_2$  a  $1200^\circ C$ . Estos valores son ligeramente superiores a los previstos a partir de un estado de equilibrio, pero fueron encontrados como adecuados por Ruppert y colaboradores y definen los parámetros límites de operación de acuerdo con sus enseñanzas. Ruppert afirma que "el factor crítico consiste siempre en que, a la temperatura empleada para el depósito del revestimiento de carburo, la concentración de hidrocarburo en la mezcla gaseosa no exceda de los límites anteriormente indicados".

Semenova, Minkevich, Panchenko y Maslenkov han descrito, en su informe aparecido en "Metallovedenie i Term. Obra Metallov" de noviembre de 1965, págs. 37-38, un proceso para depositar  $TiC$  sobre materiales de base ferrosa. Informan sobre el uso de  $TiCl_4$ ,  $H_2$  y  $C_6H_6$  como materiales de alimentación. Sus datos y condiciones de tratamiento son para  $1100^\circ C$ .

Se ofrecen datos sobre la influencia de la presión parcial de  $0,5 \times 10^{-2}$  a  $2,5 \times 10^{-2}$  atmósferas sobre el desarrollo del depósito y sobre la influencia de variar la presión parcial del  $Cl_4Ti$  entre  $0,5 \times 10^{-2}$  y  $5,5 \times 10^{-2}$  atmósferas. La concentración funcionalmente equivalente del  $CH_4$  depende de las condiciones del proceso. Los hidro-

26



carburos superiores, tales como el benceno, son más difíciles de controlar que los hidrocarburos inferiores, tales como el metano, etano y propano, porque el  $C_6H_6$  podría actuar eficazmente entre ninguno y algo más de 6 grupos  $CH_4$ . Los hidrocarburos superiores bajo ciertas circunstancias podrían prepirolizar en el recipiente o "volatilizar" a la mayoría de sus radicales carbonados cuando empieza la pirólisis en la superficie.

10. Los citados autores afirman "que las condiciones óptimas para el depósito de  $TiC$  corresponden a un ritmo de alimentación de hidrógeno de  $V_h = 0,8$  litro/minuto y a una presión parcial de  $P_{Cl_4Ti} = 2,5 \times 10^{-2}$  y  $P_{C_6H_6} = 1,5 \times 10^{-2}$  atmósferas". Sobre una base volumétrica, esto corresponde al 1,5 % en volumen de  $C_6H_6$ , 2,5 % en volumen de  $Cl_4Ti$  y 88,5 % en volumen de hidrógeno. Tales parámetros del proceso a  $1100^\circ C$  producen ritmos de depósito de  $0,93 \cdot 10^{-3}$  milímetros por minuto aproximadamente. Su proceso implica una recocción en prevacío para eliminar gases ( $1000^\circ C$  durante 8 horas a  $10^{-4}$  mm Hg) antes de insertar el material en el horno. Es significativo que
15. Ruppert y colaboradores citen esto también como prerrequisito antes de depositar  $TiC$ .

20. Semenova y colaboradores advierten la dificultad de obtener revestimientos adherentes sobre acero. En efecto, afirman que "en vista del hecho de haberse observado a veces un resquebrajamiento del depósito en las muestras de acero, se calentaron piezas de ensayo de control de grafito simultáneamente con el acero". El ritmo de desarrollo del depósito se calculó durante un período de 30 minutos midiendo el incremento de peso del grafito, expresado

25.



en términos de una unidad de área ( $\Delta$  P/S mg/mm<sup>2</sup>). Ruppert hace igualmente tales afirmaciones y compensa mediante una larga exposición a temperatura.

5. En líneas generales, los métodos del arte anterior para revestir un material básico o sustrato mediante depósito al vapor de productos químicos tienen definidas limitaciones debido a los largos tiempos de reacción, bajos ritmos de plaqueado, dependencia de la difusión de un constituyente por lo menos del material básico y necesidad de constituyentes superficiales para iniciar la reacción. Se limitan a delgados espesores de revestimiento dentro de un período de tiempo práctico y se basan generalmente en condiciones de reacción en equilibrio o próximas a la reacción de equilibrio.
- 10.

15. -Resumen de la invención-

- La presente invención, en contraste, permite el revestimiento de materiales básicos con carburos metálicos y metaloides refractarios, con ritmos prácticos de depósito tan elevados como de 0,38 a 1,27 milímetros por hora.
20. Pueden formarse revestimientos sobre materiales básicos ferrosos o no ferrosos y materiales de superficie no metálica. El resultante revestimiento es duro, denso, resistente al desgaste y a la corrosión. Generalmente no es necesario tratar térmicamente el material básico antes o después del depósito del revestimiento sobre él, pero si se desea puede efectuarse un tratamiento térmico subsiguiente.
- 25.

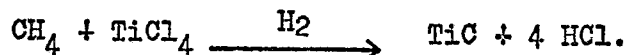
- La presente invención se relaciona con un procedimiento perfeccionado y práctico de fabricación para producir revestimientos de elevada densidad que contienen car-
- 30.

26



26 AGO. 1959

- buro, metalúrgicamente unidos al sustrato del material básico. En el procedimiento de la presente invención, se producen revestimientos de carburo dosificando constituyentes o reactivos gaseosos en una cámara de reacción de trabajo y, al entrar en contacto los constitutivos gaseosos con la parte calentada o sustrato, se combinan una reducción térmica y una reducción química para producir carburos metálicos o metaloides que son depositados en una composición fija y bien definida. Se sabe ya que el
5. TiC puede formarse mediante reacción de un haluro de titanio, tal como el  $\text{Cl}_4\text{Ti}$ , con un hidrocarburo volátil, tal como  $\text{CH}_4$ , en presencia de una atmósfera de hidrógeno, siendo la reacción la siguiente:
- 10.



15. Aunque la termodinámica ayuda a preceder las temperaturas más factibles, la constante de equilibrio y las relaciones molares, no indica nada acerca de los ritmos de plaqueado, morfología del depósito, aspereza superficial y tamaño o textura granular.
20. El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de fabricación de revestimientos de carburo resistentes al desgaste y a la corrosión, densos y duros, sobre materiales de base ferrosa, constituyendo otro objeto de la invención el indicar un proceso de fabricación para producir tales revestimientos de carburo
25. resistentes al desgaste y a la corrosión, densos y duros, sobre materiales básicos no ferrosos.

Otro objeto de la invención es proporcionar un método de fabricación para la producción de cuerpos monolí-



ticos de TiC dotados de las propiedades antes mencionadas.

5. Otro objeto es indicar ciertos parámetros críticos que tienen por resultado unos ritmos de depósito sustancialmente perfeccionados, calidad de adherencia y repetibilidad de rendimiento, que proporcionen unas considerables mejoras respecto a los métodos del arte anterior de obtención de revestimientos de carburo sobre materiales básicos.

10. Otro objeto de la invención es proporcionar un método práctico y económico de producción de revestimientos de TiC sobre objetos.

15. Otra finalidad de esta invención es proporcionar revestimientos de carburo que, en muchos casos, no requieren subsiguientes tratamientos térmicos.

20. Estos y muchos otros objetos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en el arte con la lectura de la siguiente descripción de algunos de los mejores modos considerados para poner en práctica la invención, conjuntamente con los adjuntos dibujos, en los cuales:

-Breve descripción de los dibujos-

25. La figura 1 es una representación esquemática de un ejemplo de aparato utilizado para poner en práctica el procedimiento de la presente invención.

La figura 2 es un gráfico que representa el ritmo de depósito en milímetros por minuto de revestimientos de carburo obtenidos por el procedimiento de la invención, en función de la temperatura de depósito.

30. La figura 3 es un gráfico similar al de la figura 2,



26 ABR. 1961

pero que muestra al depósito sobre un material básico no ferroso, tal como grafito.

5. La figura 4 es un gráfico que muestra el ritmo de depósito en milímetros por minuto sobre un material básico de grafito, de un revestimiento de carburo, en función del porcentaje en volumen de hidrocarburo.

10. La figura 5 es un gráfico que muestra el ritmo de depósito en milímetros por minuto, en función de la velocidad del gas en el reactor en centímetros por minuto, a temperatura de depósito constante y concentración de metano constante; y

15. La figura 6 es un gráfico que compara algunos de los importantes parámetros de la presente invención, concretamente el porcentaje en volumen de hidrocarburo y la relación de temperaturas, con los mismos parámetros indicados por el arte anterior.

- Descripción detallada de la versión preferida -

20. El método de la presente invención, como anteriormente se indica, permite depositar al vapor un revestimiento firmemente adherente de un carburo de un metal o metaloide refractario sobre materiales básicos ferrosos, no ferrosos y no metálicos. Aunque la presente invención se describirá más adelante principalmente con relación a la producción de revestimientos de carburo de titanio,  $TiC$ , sobre materiales básicos de acero carbónico, acero inoxidable y grafito, con el fin ilustrativo de explicar los principios de la invención, se comprenderá por los expertos en el arte que los principios de la invención son aplicables a la obtención de revestimientos de carburo de cualquier metal o metaloide refractario, tales como tungsteno,

25.

26 AGO



zirconio, hafnio, tántalo, columbio, vanadio, torio, etc.

Para poner en práctica la invención, se utiliza un aparato como el mostrado en la figura 1, que incluye un recipiente o reactor 10 provisto de una entrada 12 y una salida 14 conectada a un conducto de expulsión 16. Alrededor del reactor 10 se dispone un elemento calentador 18 que puede ser un calentador de resistencia o preferiblemente un calentador de inducción de radiofrecuencia, con un adecuado medio de control, no mostrado, para regular la temperatura en el interior del reactor. El reactor 10 se construye preferiblemente de un material que sea refractario, sustancialmente inerte, y que no pueda calentarse por inducción, tal como alúmina u óxido de aluminio.

Una caldera 20, preferiblemente construida de acero inoxidable, tiene su salida conectada a la entrada 12 del reactor 10, disponiéndose medios tales como los serpentines calentadores 22 alrededor de la caldera para mantener su interior a una temperatura predeterminada. Un tanque o depósito 24 provisto de medios de calentamiento, no mostrados, contiene un haluro de un metal o metaloide refractario que puede ponerse a su punto de fusión por medio del calentador dependiente de tal depósito 24. Una bomba 26 tiene un conducto de entrada 28 dispuesto por debajo del nivel del haluro metálico líquido en el depósito 24 y un conducto de salida 30 conectado a través de un medidor de flujo 32 a un conducto 34 que va al interior de la caldera 20. Esta caldera está provista de un conducto de entrada 36 en el que pueden dosificarse individualmente, por medio de los conductos 38, 40 y 42, flujos ajustables de hidrógeno, un hidrocarburo tal como metano,  $CH_4$ ,



- y un gas inerte, por ejemplo argon, respectivamente. Los gases de hidrógeno, hidrocarburo y argon son respectivamente suministrados desde un tanque de hidrógeno 44, un tanque de hidrocarburo 46 y un tanque de argon 48, desde
5. los cuales los gases separados se dejan fluir respectivamente a los secadores-purificadores de gas 50, 52 y 54. Cada secador-purificador de gas 50, 52 ó 54 contiene un agente secante y un agente purificador capaces de absorber o separar monóxido de carbono y dióxido de carbono
10. del gas, siendo tales agentes respectivamente, por ejemplo, sulfato cálcico y amianto revestido con hidróxido sódico. Desde el secador-purificador 50 de gas hidrógeno, el hidrógeno secado y purificado es conducido por medio de un conducto 50 a dos medidores de flujo 58 y 60 dispues
15. tos en paralelo y provistos cada uno de ellos de una válvula de entrada reguladora de flujo, como se muestra en 62 y 64 respectivamente. El material que sale del medidor de flujo 58 pasa a través del conducto 38 al conducto de entrada 36 de la caldera 20, permitiendo así el mezclado
20. de hidrógeno a voluntad y en cualquier proporción con un hidrocarburo tal como metano, que después de fluir desde el tanque 46 a través del secador-purificador de gas 52, es llevado por un conducto 66 a un medidor de flujo 68 a través del cual puede regularse el flujo de gas mediante
25. la válvula reguladora de entrada 70, conectándose la salida del medidor de flujo 68 a través de un conducto 40 con el conducto de entrada 36 de la caldera. El gas inerte, tal como argon, del tanque 48, después de secarse y purificarse en el secador-purificador de gas 54, fluye a
30. través del conducto 72 a dos medidores de flujo 74 y 76



5. dispuestos en paralelo, regulándose el flujo de gas inerte a través de ellos por medio de las respectivas válvulas reguladoras 78 y 80. La salida del medidor de flujo 74 se conecta a través de un conducto 42 al conducto de entrada 36 de la caldera. Las salidas del medidor de flujo de hidrógeno 60 y del medidor de flujo de argon 76 se llevan a una tubería de purga común 82 que conduce a la salida 14 del reactor 70, al objeto de permitir la purga a voluntad de la expulsión del sistema con gas inerte, hidrógeno o una mezcla de ambos o, como variante, para permitir una purga por flujo inverso del sistema.

15. Se disponen medios en el reactor 10, tales como una base de sustentación 84 y un pilar 86, para sustentar una pieza, mostrada en 88, en el reactor, con el fin de que tal pieza, que constituye el material básico, sea revestida con una capa de carburo, tal como más adelante se explica. Es evidente que la base de sustentación 84 estará adecuadamente perforada o constará de patas delgadas y soportes que sostienen al pilar 86, al objeto de no causar una interrupción del flujo de gas a través de la caldera y preferiblemente el pilar 86 estará construido de un material tal como alúmina.

25. El material básico de la pieza 88 se prepara de la siguiente manera. Si dicha pieza está construida de acero, hierro fundido o similar, se desengrasa y desescama si fue necesario, separándose las capas de escamas y óxido mediante ataque ácido, chorro de arena o medios similares. Dicha pieza puede limpiarse también adicionalmente lavándose en agua y secándose, por ejemplo, en acetona o alcohol, al objeto de separar todo el material residual que pueda

26



- quedar sobre la superficie de tal pieza. Esta no necesita desgasificarse, colocándose en el reactor 10 y manteniéndose en posición sobre el pilar 86 ó mediante cualquier otro dispositivo de fijación conveniente. Estando
5. cerradas las válvulas reguladoras 62, 64 y 70, se abren las válvulas 78 y 80 y se purga la totalidad del sistema con argon. Se cierra la válvula 80 una vez que se ha llenado todo el sistema con argon y se introduce hidrógeno a presión atmosférica, aunque pueden usarse presiones superiores o inferiores, en el sistema mediante apertura de
10. las válvulas 62 y 64, mientras se cierra la válvula 78 para interrumpir el flujo de argón a través del sistema. Una vez que la caldera 20 y el reactor 10 están llenos de hidrógeno fluyente, a una presión ligeramente superior a 1
15. atmósfera, se pone en funcionamiento el calentador 18 del reactor y se calienta rápidamente la pieza 88 a una temperatura superior a 1050°C. Preferiblemente, si la pieza 88 es de acero, se calentará a una temperatura comprendida entre 1100 y 1250°C, y si la pieza 88 es de grafito,
20. se calentará a una temperatura comprendida entre 1200 y 1600°C y preferiblemente entre 1275 y 1325°C. Si la pieza 88 es de cuarzo, el nivel preferido de temperatura de calentamiento será de 1300 a 1325°C.
- Fluyendo todavía hidrógeno puro a través de la caldera 20 y el reactor 10, se dosifica directamente haluro líquido del tanque 24 por medio de la bomba 26 a través del medidor de flujo 32 y de la tubería de entrada 34 en la caldera 20 del calentador, donde el haluro líquido vaporiza inmediatamente y se mezcla con el flujo de hidrógeno
25. puro que fluye a través de la caldera 20 hacia el reactor
- 30.



10. Es muy crítico para la práctica de la invención que, cuando la pieza 88 es de un material de base carbónica o metálica, la secuencia de introducción del haluro metálico en el reactor 10 antes de introducirse el hidrocarburo en el mismo, sea seguida estréchamente, porque si fluye primero el hidrocarburo al interior del reactor, se formará un exceso de átomos de carbono sobre la superficie de la pieza, que causaría una fusión superficial y una formación eutéctica de carbono o añadiría carbono al metal básico, con el resultado de una fusión superficial de la pieza y una deficiente adherencia del revestimiento de carburo.
- 5.
- 10.

- Como ejemplo típico de la presente invención, si se desea revestir una pieza 88 de acero inoxidable 410 con un recubrimiento denso, continuo y adherente de carburo de titanio, después de desengrasar, lavar y secar la pieza, y de purgar el reactor con argon purificado y con hidrógeno purificado, se calienta la pieza 88 a una temperatura de 1200 a 1250°C en un flujo de hidrógeno. El ritmo de flujo del hidrógeno depende del tamaño del reactor y, para un reactor de 50 mm de diámetro, el preferido flujo de hidrógeno estará comprendido entre 13.000 y 14.000 cm<sup>3</sup>/minuto, correspondientes a una velocidad gaseosa de 660 a 735 cm/minuto. Una vez que la pieza 88 ha alcanzado la temperatura de reacción, se introduce tetracloruro de titanio, Cl<sub>4</sub>Ti, líquido en la caldera 20, donde vaporiza inmediatamente, manteniéndose la caldera a una temperatura comprendida entre 350 y 800°C y preferiblemente a unos 600°C. Los vapores de Cl<sub>4</sub>Ti íntimamente mezclados con el hidrógeno entran en el reactor 10 y, cuando se aproximan
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- a la superficie calentada de la pieza 88, se tornan priméramente en humos blancos que rápidamente pasan a un color violeta resultante al parecer de la reducción por calor e hidrógeno del  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  a  $\text{Cl}_3\text{Ti}$ . Cuando ocurre esto,
5. se añade el hidrocarburo, preferiblemente metano,  $\text{CH}_4$ , al flujo de gas mediante apertura de la válvula reguladora 70 y se lleva a cabo la reacción durante el espacio de tiempo deseado, dependiendo del espesor del revestimiento de carburo de titanio que se desee obtener. Por
10. ejemplo, con un tiempo de depósito de 10 minutos, bajo las condiciones anteriormente indicadas, se produce un revestimiento adherente de carburo de titanio de unas 3 milésimas de pulgada de grosor. El revestimiento es metalúrgicamente unido al acero y tiene un microarnés superior a 3000 Knoop, llegando hasta 3800 Knoop.
15. Después de que la pieza 88 ha sido expuesta en el reactor o cámara de depósito 10 durante el deseado intervalo de tiempo para producir un deseado espesor de revestimiento, se interrumpe priméramente el flujo de  $\text{CH}_4$  y
20. luego el de  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  y se purga el sistema con hidrógeno. Se retira la pieza 88 del reactor 10 a través de una cámara hermética al aire, no mostrada, si se usa una técnica de pared caliente (calentamiento por resistencia). La pieza revestida 88 puede retirarse inmediatamente a una
25. cámara de enfriamiento hermética al aire y templarse esencialmente con gas o, como variante, puede retirarse y templarse en etapas para retener deseables propiedades del sustrato. La elección del procedimiento depende del material. Si se usa una técnica de pared fría (calentamiento por inducción), la pieza es generalmente enfriada con ra-
- 30.



pidez en una atmósfera de argon o hidrógeno en el propio reactor.

- La secuencia de introducción de gases en el reactor es una secuencia muy crítica, como anteriormente se indica, porque si se deja formar un exceso de átomos de carbono en el reactor sobre la pieza de acero o ferrosa, podría causar una fusión superficial por formación eutéctica de carbono o bien podría añadir carbono al metal básico. Todos los gases son exactamente dosificados. El  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  es directamente dosificado a la caldera en forma líquida. Una dosificación directa y el uso de una caldera son aspectos característicos de la invención, que difieren de los otros métodos conocidos. La caldera sirve para vaporizar y mezclar también los otros gases. Como el  $\text{CH}_4$  y/o hidrógeno son también directamente dosificados a la caldera, y como cada uno de ellos es individualmente controlado, la secuencia de adiciones es fácilmente controlada. El uso de una dosificación líquida directa del  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  en la caldera permite unas elevadas concentraciones de las moléculas que contienen titanio en la zona de depósito y permite asimismo unos mayores ritmos de depósito que conducen a un proceso de fabricación práctico. El proceso de la invención es realmente uno de formación de una capa o revestimiento de cualquier sustrato interesante. El proceso no se limita a reacciones con la superficie objeto de plaqueado. La superficie no necesita proporcionar ningún constitutivo al revestimiento de  $\text{TiC}$ . Así, el procedimiento de la invención no es limitado por difusión. En las reacciones limitadas por difusión, en contraste, el  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  es térmica o químicamente reducido y
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



los átomos de titanio se combinan con el carbono proporcionado por la superficie, formando una capa muy delgada de  $TiC$  (quizás de varias monocapas de grosor). Para incrementar este espesor de capa, ha de difundirse más carbono en la superficie para que reaccione con los nuevos átomos de titanio. Por consiguiente, tales métodos son "limitados por difusión y tiempo".

El gráfico de la figura 2 representa el ritmo de depósito en milímetros por minuto en función de la temperatura de la pieza que se está revistiendo en el reactor. El gráfico es resultado de una serie de operaciones de revestimiento con carburo de titanio según el proceso anteriormente explicado, obtenidos sobre acero inoxidable 410, sobre acero M2, sobre grafito y sobre cuarzo, con un porcentaje en volumen de hidrógeno igual al 95,2 %, un porcentaje en volumen de  $CH_4$  igual al 3,2 % y un porcentaje en volumen de  $Cl_4Ti$  igual al 1,6 % y por consiguiente a una relación  $Cl_4Ti/CH_4$  de 0,5. El flujo total fue de  $4545 \text{ cm}^3/\text{minuto}/6,45 \text{ cm}^2$  ó  $716 \text{ cm}/\text{minuto}$ .

El gráfico de la figura 2 revela que los ritmos de depósito en milímetros por minuto son independientes de la composición del material básico, lo que indica que el proceso de la presente invención no es limitado por difusión y que se consiguen mediante ésta notables ritmos de depósito, 50 a 100 veces mayores que los obtenibles por los procedimientos del arte anterior. Además, el gráfico de la figura 2 muestra claramente la influencia de la temperatura sobre el ritmo de depósito.

Cuando el material básico es grafito, pueden usarse temperaturas de reacción superiores a las empleadas cuando



- el material básico es acero. Tales superiores temperaturas de reacción tienen por resultado unos mayores ritmos de depósito, como se ilustra por el gráfico de la figura 3, que muestra el ritmo de depósito de TiC sobre grafito
5. en función de la temperatura del material básico, a una constante relación  $Cl_4Ti/CH_4$  de 1,89, con un porcentaje en volumen de  $CH_4$  igual al 2,75 %, un porcentaje en volumen de  $Cl_4Ti$  igual al 5,19 % en un 92,06 % en volumen de hidrógeno, usando un ritmo de flujo total de  $5280\text{ cm}^2/\text{mi}$
10. nuto- $6,45\text{ cm}^2$  a través del reactor, ó  $716\text{ cm}/\text{minuto}$ .

- Por consiguiente, la figura 3 muestra el pronunciado efecto de la temperatura sobre los ritmos de depósito, indicando que con temperaturas superiores hay una pirólisis más completa del carbono, y por consiguiente un
15. incremento en el número de átomos de carbono que inciden sobre la superficie del sustrato y reaccionan con los átomos metálicos del haluro metálico.

- Las inclinaciones de las curvas de los gráficos de las figuras 2 y 3 no son idénticas. La inclinación de la
20. curva de la figura 3 es mayor. Parece ser que las relaciones no son realmente lineales, con un ligero incremento a mayores temperaturas. Esto puede que se deba a una mayor fuerza accionadora a temperaturas superiores, que hacen más favorable la reacción global. Asimismo, se ha observado que es posible una reacción de hidrógeno y  $Cl_4Ti$
25. en presencia de grafito a temperaturas superficiales del sustrato superiores a  $900^\circ\text{C}$ , con la formación de un revestimiento de TiC limitado por difusión. Es posible que inicialmente se forme tal depósito, aumentando el espesor
30. del revestimiento general e incrementando así el ritmo de



depósito. Tal reacción superficial resulta muy lenta a temperaturas inferiores. Sin embargo, es evidente que la temperatura ejerce de hecho una pronunciada influencia sobre el ritmo de depósito.

5. La reacción implicada en el procedimiento de la presente invención es una en la que ha de producirse la pirólisis del hidrocarburo para promover la formación del  $TiC$ . La pirólisis del hidrocarburo, por ejemplo metano, es más completa a temperaturas elevadas y los elementos energéticos de la reacción son más favorables. Incrementando el número de átomos de carbono que llegan a la superficie de depósito, se incrementa el ritmo de éste. Esto puede conseguirse incrementando el porcentaje en volumen de hidrocarburo en el reactor o incrementando la velocidad de flujo total del gas.
- 10
- 15.

- La figura 4 es un gráfico que muestra la influencia del porcentaje en volumen de hidrocarburo, tal como  $CH_4$ , sobre el ritmo de depósito de carburo, expresado en milésimas de pulgada por minuto. Los resultados representados por la curva del gráfico de la figura 4 se obtuvieron con una velocidad de flujo de gas total y constante a través del reactor de  $16000 \text{ cm}^3/\text{minuto}$  ó  $353 \text{ cm}/\text{minuto}$ , a una temperatura de reacción constante de  $1250^\circ\text{C}$ , una velocidad de flujo constante de  $Cl_4Ti$  de  $417 \text{ cm}^3/\text{minuto}$  ó  $9,18 \text{ cm}/\text{minuto}$ , y un tiempo de depósito constante de 30 minutos, siendo el material del sustrato grafito. La concentración de metano se varió, como se muestra, desde menos del 2 % en volumen a más del 20 % en volumen. El gráfico de la figura 4 indica claramente que para una temperatura determinada, manteniendo una velocidad de flujo to
- 20.
- 25.
- 30.



tal y un  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  constantes, el ritmo de depósito de  $\text{TiC}$  aumenta al incrementarse el porcentaje en volumen de  $\text{CH}_4$ . Sin embargo, el mayor incremento tiene lugar entre el 2 y el 3,5 % en volumen de  $\text{CH}_4$ , con una nivelación evidente para una concentración en  $\text{CH}_4$  superior al 4 % en volumen. Esto parece deberse al hecho de que el incremento del porcentaje en volumen de  $\text{CH}_4$  sin incrementar el porcentaje en volumen de  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  tiene por resultado una insuficiente concentración de  $\text{Cl}_4\text{Ti}$ , no permitiendo la combinación de suficientes átomos de titanio con el exceso de átomos de carbono.

Puede obtenerse una completa serie de curvas tales como la de la figura 4 para diferentes temperaturas. A superiores temperaturas, se alcanzan ritmos de depósito máximos a inferiores concentraciones de metano, porque la pirólisis del metano y la cinética de la reacción resultan más favorables a temperaturas elevadas.

La figura 5 representa un gráfico del ritmo de depósito en milésimas de pulgada por minuto en función de la velocidad del gas en cm/minuto. Este gráfico se obtuvo a una temperatura de depósito constante de  $1250^\circ\text{C}$ , con una concentración constante de metano del 8 % en volumen, usando un reactor de un diámetro de 75 mm. Se efectuaron pruebas usando grafito como material básico y también acero inoxidable 410 y acero M-2 como materiales básicos. Una vez más, los resultados conseguidos fueron iguales, independientemente de la composición del material básico. El gráfico ilustra claramente la influencia de la velocidad del gas sobre el ritmo de depósito. Al aumentar la velocidad del gas, el ritmo de depósito aumenta también,



hasta que permanece sustancialmente constante o incluso disminuye ligeramente. Esta nivelación de la curva se supone debida a un factor de limitación de temperatura, resultante del efecto refrigerante de los gases que fluyen por el sustrato. La figura 5 demuestra también claramente que a bajas velocidades gaseosas, próximas o correspondientes a las condiciones de equilibrio, se obtienen ritmos lentos de depósito.

Los ritmos de depósito por debajo de unas velocidades gaseosas de 300 a 350 cm/minuto, por ejemplo, disminuyen con bastante rapidez, como se muestra en la figura 5, en tanto que por encima de 350 cm/minuto, los ritmos de depósito permanecen bastante constantes. Al disminuir la velocidad del gas, las condiciones de depósito empiezan a simular unas condiciones de equilibrio, que serían los parámetros más evidentes del proceso derivados de la teoría y enseñados por el arte anterior. El uso de tales velocidades gaseosas bajas significa unos tiempos prolongados de depósito para acumular un revestimiento de incluso 1 milésima de pulgada. Tales condiciones son típicas del arte anterior. Además, como un subproducto obtenido por la reacción es el gas  $ClH$ , si la velocidad gaseosa es muy lenta, es posible la presencia de una incrementada concentración de  $ClH$  que aminora la cinética del depósito y obstaculiza el ritmo de llegada de los constitutivos de alimentación a la superficie de la pieza que se está revistiendo. Unas elevadas concentraciones superficiales de  $ClH$  podrían dar lugar también a una corrosión química del sustrato y limitar la barrera de difusión gaseosa en la reacción de depósito. Así, los prin-



cipios de la presente invención consisten en evitar unas condiciones de equilibrio y utilizar condiciones de no equilibrio para obtener unos elevados ritmos de depósito de carburo.

5. Considerados conjuntamente, los datos presentados por las figuras 2 a 5 indican claramente que el ritmo de depósito es influido por la temperatura del material básico, el porcentaje en volumen de hidrocarburo en el flujo gaseoso, el porcentaje en volumen de haluro en dicho
10. flujo y un incremento general de la velocidad del gas. El incremento en el ritmo de depósito de carburo sobre un material básico obtenido mediante la práctica del método de la presente invención, consistente en operar a elevadas temperaturas, elevada concentración de hidrocarburo y haluro y a unos altos ritmos de flujo gaseoso, parece ser resultado del incrementado número de átomos de
15. carbono disponibles en la superficie del sustrato. Mediante un correcto equilibrio de la temperatura del material básico, concentración de haluro e hidrocarburo y
20. velocidad gaseosa total, se efectúa una correcta pirólisis del hidrocarburo con formación de carburo sobre la propia superficie del material básico, en lugar de efectuarse en una fase gaseosa por encima de la superficie, Si se realiza la formación de carburo en una fase gaseosa por encima de la superficie del material básico, ello
25. tiene por resultado un revestimiento precariamente unido, con gran aspereza superficial.

30. Pueden usarse otros hidrocarburos, tales como por ejemplo etano, propano, benceno y similares, en lugar del metano, considerándose aquí todos <sup>otros</sup> estos/hidrocarburos y



- haciéndose referencia a ellos por funcionalmente equivalentes del metano. La concentración de hidrocarburo funcionalmente equivalente al metano depende de las condiciones del proceso. Los hidrocarburos superiores, tales como el benceno, son más difíciles de controlar que los hidrocarburos inferiores, tales como el metano, etano y propano, porque el  $C_6H_6$  podría actuar eficientemente entre cero y ligeramente más de seis grupos  $CH_4$ . Bajo ciertas circunstancias, los hidrocarburos superiores podrían prepirolizar en el reactor o eliminar la mayoría de sus radicales de carbono cuando la pirólisis empieza en la superficie del sustrato.
- 5.
- 10.

- La figura 6 es un trazado del porcentaje en volumen de hidrocarburo  $CH_4$  en función de la temperatura de depósito. La línea recta AB que va desde los 900 a los 1200°C para unos porcentajes en volumen de  $CH_4$  del 4,5 al 1,5, representa las condiciones señaladas por el arte anterior, cuyas condiciones se afirma representan unas concentraciones máximas en  $CH_4$  para el nivel de temperaturas indicado. Contrariamente al arte anterior, la presente invención enseña que hay un mínimo porcentaje en volumen, en lugar de máximo, de concentración de  $CH_4$  requerido a cualquier temperatura. El uso de tales concentraciones superiores proporciona unos mayores ritmos de depósito que hacen a la invención sustancialmente más práctica. Los parámetros de operación relativos a las concentraciones en  $CH_4$  y temperaturas de reacción están situados en la zona transversalmente sombreada de la figura 5, bordeada por la línea CDBHK. La temperatura inferior de operación es de 1050°C, con un porcentaje en volumen de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- CH<sub>4</sub> no inferior al 3 % (punto D). El nivel superior de temperatura es de 1600°C aproximadamente, con una concentración en CH<sub>4</sub> no inferior al 0,5 % en volumen. Es preferible que la concentración en CH<sub>4</sub> sea considerablemente superior al 3 % en volumen, a temperaturas inferiores, tales como de 1050°C, y superior al 0,5 % en volumen, a temperaturas mayores, tales como de 1200°C y superiores. Como se indica en la figura 6, la zona doble transversalmente sombreada y limitada por la línea discontinua FGE, representa una zona de operación preferida, teniendo por resultado tales condiciones de operación unos sustanciales ritmos de depósito que permiten reducir al mínimo el tiempo en que se mantiene el sustrato a elevada temperatura, proporcionando así un proceso práctico, eficiente y económico. La reducción al mínimo del tiempo a elevada temperatura, reduce también la posibilidad de estropear o alterar las propiedades metalúrgicas del sustrato.
- 5.
- 10.
- 15.

- Cuando se opera a elevadas temperaturas, el carácter crítico anteriormente mencionado de la secuencia de adiciones de los reactivos resulta más crítico para las piezas de base ferrosa, pero operando a elevadas temperaturas se producen unos máximos ritmos de depósito. Además, cuando se opera a un elevado porcentaje en volumen de CH<sub>4</sub>, deberá hallarse presente suficiente Cl<sub>4</sub>Ti para reaccionar con los átomos de carbono depositados sobre la superficie del sustrato. No parece ser cierto que pueda formarse titanio libre o elemental si se usa un exceso de Cl<sub>4</sub>Ti, como sugiere el arte anterior. Este arte anterior usa una relación Cl<sub>4</sub>Ti/CH<sub>4</sub> aproximadamente igual a la unidad. Los resultados experimentales obtenidos mediante el uso del mé-
- 20.
- 25.
- 30.



- todo de la presente invención no revelan ningún carácter crítico observado en la relación  $\text{Cl}_4\text{Ti}/\text{CH}_4$  en una gama preferida de 0,25 a 2,5, obteniéndose un éxito limitado con relaciones tan bajas como de  $6 \times 10^{-5}$ . Preferiblemente, deberá usarse una relación  $\text{Cl}_4\text{Ti}/\text{CH}_4$  inferior a 1.
5. Es deseable operar a bajas relaciones  $\text{Cl}_4\text{Ti}/\text{CH}_4$  por razones económicas, puesto que el costo del  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  es superior al costo de otros constituyentes. El uso de una relación  $\text{Cl}_4\text{Ti}/\text{CH}_4$  excesivamente elevada puede conducir a una incrementada formación de has ClH en el reactor y por consiguiente a la corrosión del sustrato, cambio de la sobremedida o producción de picaduras en la superficie.
10. El uso de unas relaciones  $\text{Cl}_4\text{Ti}/\text{CH}_4$  excesivamente bajas, por otra parte, puede conducir al empobrecimiento en titanio y a un exceso de carbono en el revestimiento de carburo. Sin embargo, como anteriormente se indica, unas proporciones de  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  tan bajas como del 0,02 % por volumen del metano, han tenido por resultado la formación de aceptables revestimientos de carburo, siendo así la
15. relación  $\text{Cl}_4\text{Ti}/\text{CH}_4$  tan baja como de  $6 \times 10^{-5}$ , lo que demuestra claramente que, operando bajo las condiciones de la presente invención, puede omitirse el operar bajo la
20. condición de composición estequiométrica recomendada por el arte anterior.
25. La presente invención enseña además que la velocidad del gas es un parámetro muy vital en el proceso y ayu
30. da definitivamente a incrementar los ritmos de depósito. No se hace ninguna mención en el arte anterior relativa a este parámetro. Preferiblemente, deberá usarse una velocidad gaseosa superior a 100 cm/minuto para obtener eleva



dos ritmos de depósito.

- La elevada concentración de haluro en el flujo gaseoso total es proporcionada mediante dosificación del haluro en forma líquida directamente a la caldera 20, en lugar de añadirlo en forma gaseosa al flujo de hidrógeno, como indica el arte anterior. La siguiente tabla enumera haluros metálicos y haluros de silicio comúnmente obtenibles, el estado de tales haluros a temperatura ambiente y sus temperaturas de fusión o sublimación, así como los medios de dosificación de los haluros a una caldera, al objeto de poner en práctica los métodos de la presente invención.
- 5.
  - 10.



Compuesto	Estado a temperatura ambiente	Punto de fusión, °C	Punto de sublimación, °C	Método de dosificación
ZrCl <sub>4</sub>	Sólido		331	Vapor a través del medidor de flujo calentado
ZrI <sub>4</sub>	Sólido		431	Vapor a través del medidor de flujo calentado
ZrI <sub>2</sub>	Sólido		427	Líquido por encima de 427°C
HfCl <sub>4</sub>	Sólido		313	Vapor a través del medidor de flujo calentado
HfI <sub>4</sub>	Sólido		427	Vapor a través del medidor de flujo calentado
TaCl <sub>5</sub>	Sólido	207		Líquido entre 210 y 234°C
TaBr <sub>5</sub>	Sólido	240		Líquido entre 240 y 319°C
CbCl <sub>5</sub>	Sólido		212	Líquido entre 212 y 243°C
CbBr <sub>5</sub>	Sólido		227	Líquido entre 227 y 272°C
VCl <sub>4</sub>	Líquido	-24	Ebullición 164	Líquido entre -24 y -164°C
WCl <sub>4</sub>	Sólido	327	Ebullición 332	Vapor por encima de 332°C
WCl <sub>5</sub>	Sólido	244		Líquido entre 244 y 276°C
WCl <sub>6</sub>	Sólido	275		Líquido entre 275 y 337°C
WBr <sub>4</sub>	Sólido		327	Vapor
WF <sub>6</sub>	Gaseoso			Como gas
ThI <sub>4</sub>	Sólido		566	Líquido
SiCl <sub>4</sub>	Líquido			Como líquido
SiBr	Líquido			Como líquido



- Utilizando el método de la presente invención, se han formado revestimientos de carburo sobre materiales de base ferrosa, de base no ferrosa y materiales no metálicos. Los materiales de base ferrosa incluyen al acero de bajo contenido carbónico 1020, 1045 y 1095, los aceros carbónicos de aleación 4130, 4350, 5210 y 6150, material de hierro fundido, aceros inoxidable 316, 403, 410 y 430, Am350, Am355 e Inconel 718, así como los aceros de herramientas M-2, M-4, M-7, M-11, T-15, D-2, D-13 y H-16. Los materiales no ferrosos incluyen materiales básicos de tungsteno, carburo de tungsteno, molibdeno y columbio. Los materiales no metálicos incluyen al grafito, óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) y otros óxidos refractarios, así como materiales de boro y boruros.
5. Las desusadas ventajas del carburo de titanio y de otras piezas revestidas de carburo les hacen particularmente útiles para embarcaciones, aparejos y crisoles en hornos de difusión en la industria de los semiconductores. Se ha observado que los revestimientos de carburo de titanio obtenidos por el método de la invención son estables en las atmósferas usadas en tales hornos y que su coeficiente de expansión puede igualarse al de ciertos grados de grafito, de manera que las estructuras compuestas de grafito y carburo de titanio no se agrietan al calentarse o enfriarse como resultado de una desigualdad en el coeficiente térmico de dilatación.
10. 15. 20. 25.

En palas de compresor para motores, los revestimientos de carburo de titanio reducen la erosión y a veces incrementan la resistencia a la fatiga. La resistencia a la erosión es a veces incrementada por un factor de 10

30.



a 50. Se realiza una prolongada resistencia a la erosión aplicando un revestimiento de carburo de titanio al borde delantero de las palas del rotor de un helicóptero.

5. La aplicación de un revestimiento de un carburo de titanio o de otro metal o metaloide a un material de tipo ferroso ofrece un deseable compuesto que tiene por resultado una superficie muy dura y resistente al desgaste, combinada con un sustrato relativamente dúctil que retiene las propiedades originales del sustrato, combinadas con el deseable beneficio proporcionado por un revestimiento de superficie dura.
- 10.

15. Se ha observado que las películas delgadas de revestimientos de carburo de titanio, por ejemplo, sobre materiales ferrosos y no ferrosos, especialmente sobre sustratos dúctiles, poseen propiedades desusadas en el sentido de que unas capas muy delgadas exhiben menos propiedades de las que caracterizan a los grandes volúmenes, particularmente fragilidad. Por ejemplo, no se producen resquebrajamientos con pérdidas de grandes trozos de material, comportándose el revestimiento en capa delgada más análogamente al sustrato y exhibiendo propiedades del mismo.
- 20.

25. Los revestimientos de carburo en piezas para máquinas-herramienta, tales como punzones, troqueles formadores, troqueles de roblonado y punzones taladradores, muestran una mayor resistencia al desgaste debido a la acentuada resistencia al mismo ofrecida por el revestimiento obtenido por el método de la presente invención, en comparación con los revestimientos obtenidos por métodos del arte anterior.
30. Otras herramientas deteriorables, tales como esca



5. riadoras, taladros, fresas con mango y herramientas cor-  
tantes, revestidas de carburo según la presente invención,  
ofrecen una duración considerablemente incrementada. Esto  
es resultado de la extremada dureza de los revestimientos  
y de su resistencia al desgaste.

10. Se ha observado también que los revestimientos de  
carburo, y más particularmente de carburo de titanio,  
aplicados a materiales ferrosos y no ferrosos por el mé-  
todo de la presente invención, poseen un considerable po-  
tencial como material de fricción y como zapatas resis-  
tentes a la fricción para frenos de aeronaves y frenos  
de vehículos a motor. El compuesto, además de presentar  
15. unas deseables propiedades friccionales, posee excelentes  
características de transferencia térmica. Representa ade-  
más un ahorro de peso sobre los materiales de fricción  
convencionales.

20. Debido a sus excepcionales propiedades de resisten-  
cia al desgaste y abrasivas, los revestimientos de carbu-  
ro obtenidos por la presente invención tienen muchas apli-  
caciones en el terreno de la odontología, como en alisa-  
dores dentales y similares. Tales alisadores revestidos  
tienen una duración sustancialmente incrementada.

25. Otras aplicaciones se refieren a las industrias  
textiles, de cueros y de fibras sintéticas, tales como  
guías resistentes al desgaste, debido a la resistencia  
gráandemente perfeccionada al desgaste de servicio.

30. Los compuestos de carburo-grafito y carburo-metal  
son excelentes materiales selladores para bombas de agua,  
equipo perforador y piezas selladoras sometidas a adversos  
ambientes de desgaste y corrosión.



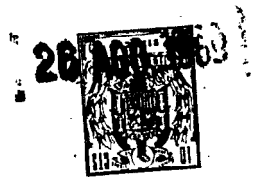
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones

5. de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con el nº 755.242 de 26 agosto 1968; acogiéndose por lo tanto a los
10. beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL DEPOSITO DE UN REVESTIMIENTO DE CARBURO; caracterizándose
15. por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para el depósito de un revestimiento de carburo, que comprende un carburo de elemento, en el que dicho elemento pertenece a un grupo que comprende metales y metaloides refractarios, caracterizado porque

20. comprende las operaciones de calentar en un recipiente un material básico a una temperatura superior a unos 1050°C y hacer circular a través de dicho recipiente una mezcla de un hidrocarburo gaseoso y de un haluro gaseoso
25. de dicho elemento en una atmósfera de hidrógeno para depositar sobre el material básico un revestimiento que contiene carburo, siendo la concentración de hidrocarburo por lo menos del 0,5 % en volumen de la mezcla y la relación
30. entre haluro e hidrocarburo de  $6 \times 10^{-5}$  por lo menos.



- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho carburo es de titanio.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrógeno, haluro e hidrocarburo mencionados se hacen fluir por el citado material básico a una velocidad de flujo superior a 100 cm/minuto.
5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho recipiente es purgado con un gas inerte antes de la introducción del haluro citado en el mismo.
10. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el haluro gaseoso de dicho elemento se obtiene por vaporización de un haluro no gaseoso de tal elemento.
15. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el referido material básico es ferroso.
20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado material básico es carbono.
- 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho haluro se introduce en el citado recipiente antes de la introducción del hidrocarburo.
25. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho haluro se introduce en el mencionado recipiente antes de introducir el hidrocarburo.
30. 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores de revestimiento de un material básico con un carburo de un elemento en el que dicho elemento pertenece a un grupo que comprende metales y metaloides refracterios,

26 AGO



- caracterizado porque comprende las operaciones de colocar el material básico en un recipiente provisto de una entrada y una salida, hacer circular un gas inerte a través del recipiente para purgerlo de aire atmosférico, hacer
5. circular subsiguientemente hidrógeno a través del recipiente, calentar el material básico a una temperatura superior a 1050°C, dosificar vapores de un haluro del elemento en dicho hidrógeno en una concentración del 0,5 %
10. en volumen por lo menos y dosificar un hidrocarburo en dicho hidrógeno, de manera que la relación entre haluro e hidrocarburo sea por lo menos de  $6 \times 10^{-5}$  para reaccionar el hidrocarburo y haluro citados al objeto de depositar un revestimiento de carburo del mencionado elemento
15. sobre dicho material básico.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dichos vapores de haluro, hidrocarburo

20. e hidrógeno se hacen fluir por el citado material básico a una velocidad de flujo superior a 100 cm/minuto.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se obtienen los vapores de un haluro

25. de dicho elemento vaporizando un haluro no gaseoso de tal elemento mediante dosificación del referido haluro en forma líquida en una caldera calentada provista de una salida conectada a la entrada de dicho recipiente.

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el material básico es calentado por encima de 1150°C y por debajo de 1600°C.



- 14<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10, ca-  
racterizado porque el material básico es una aleación fe-  
rrosa y ésta es calentada entre 1100 y 1250°C.
5. 15<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10, ca-  
racterizado porque el material básico es grafito y éste  
es calentado entre 1200 y 1600°C.
- 16<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10, ca-  
racterizado porque el material básico es cuarzo y éste es  
calentado entre 1300 y 1325°C.
10. 17<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones an-  
teriores para el depósito de un revestimiento que comprende  
por lo menos un elemento perteneciente a un grupo que com-  
prende metales y metaloides refractarios, caracterizado  
15. porque comprende la operación de calentar un material bá-  
sico a una temperatura superior a 1050°C en presencia de  
una mezcla gaseosa que contiene por lo menos  $\underline{x}$  en volumen  
de un hidrocarburo equivalente al metano e  $\underline{y}$  en volumen de  
20. un haluro de dicho elemento, donde  $\underline{y}$  es por lo menos igual  
al 0,02  $\underline{x}$ %,  $\underline{x}$  tiene un valor que varía linealmente entre  
el 3% por lo menos a 1050°C y el 0,5 % por lo menos a 1200°C,  
y  $\underline{x}$  es por lo menos igual al 0,5 % por encima de 1200°C.
25. 18<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-  
racterizado porque el resto de dicha mezcla gaseosa es hi-  
drógeno.
30. 19<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-  
racterizado porque dicho material básico contiene por lo  
menos un metal y el citado haluro es introducido en dicho



recipiente antes que una mezcla de tal haluro y el mencionado hidrocarburo.

20<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho hidrocarburo es metano.

5. 21<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque  $x$  es por lo menos igual al 3 % e  $y$  es por lo menos igual al 0,02  $x$ % a 1150°C por lo menos.

10. 22<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque dicho material básico contiene por lo menos un metal y el citado haluro es introducido en el recipiente antes que una mezcla de tal haluro y dicho hidrocarburo.

15. 23<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque dicho hidrocarburo es metano.

20. 24<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores para el depósito de un revestimiento que contiene carburo, en la superficie de un sustrato, cuyo sustrato es capaz de formar una composición eutéctica con carbono, caracterizado porque consiste en la reacción térmica de reactivos que comprenden un gas de un compuesto metálico y un gas de hidrocarburo a una temperatura por lo menos aproximada a la temperatura eutéctica de dicha composición, el método que comprende la introducción en la superficie del sustrato del referido gas del compuesto metálico antes de introducirse en la superficie del sustrato dicho gas de hidrocarburo.

25.

30.



25<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque el citado sustrato contiene carbono.

26<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque dicho sustrato contiene un metal.

5. 27.-Procedimiento según las reivindicaciones anteriores para el depósito de un revestimiento que comprende un carburo de un elemento perteneciente a un grupo que comprende metales y metaloides refractarios, caracterizado porque comprende la operación de calentar un material básico a una temperatura predeterminada en presencia de una mezcla gaseosa que contiene por lo menos un hidrocarburo y un haluro de dicho elemento, la mejora consistente en dosificar el citado haluro en forma líquida en una caldera calentada a una temperatura superior a la de vaporización de dicho haluro.

10.

15.

20. 28<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque comprende poner dicho material básico en presencia del citado haluro antes de poner el material básico en presencia de la citada mezcla gaseosa que contiene al haluro e hidrocarburo mencionados.

25. 29<sup>a</sup>.- Procedimiento para el depósito de un revestimiento de carburo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos

30. Este Memoria consta de 39 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

TEEG RESEARCH, INC.

J. GONZÁLEZ MODEY  
p. o. Firmado, J. BRUNO BRAVO



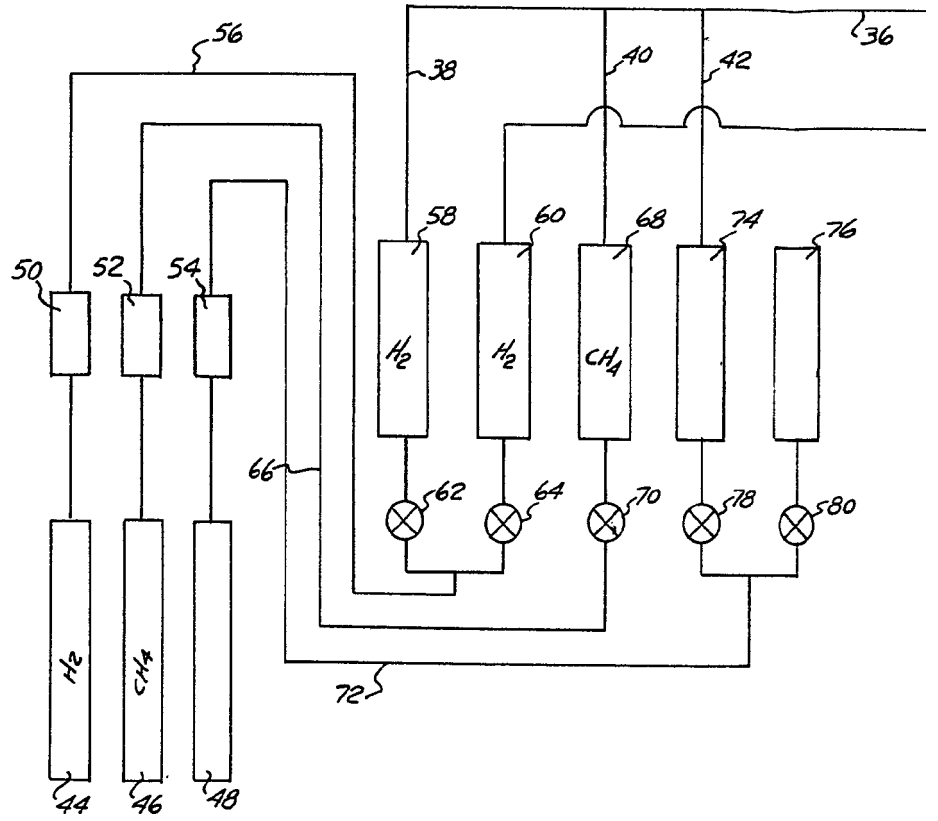
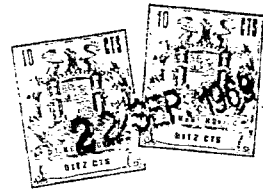


FIG. 1



370802

