



1101C

PATENTE DE INVENCION

Ref: VPA 72/1219 SPA.

Memoria Descriptiva 420664

sobre:

Procedimiento para la fabricación de un elemento de resistencia eléctrico en forma de una capa conductora.

=====

Solicitante:

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, de Berlin y München, entidad alemana, residente en Wittelsbacherplatz 2, D-8000 München, 2, República Federal Alemana.

=====

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un elemento de resistencia eléctrico en forma de una capa conductora consistente en carbono elemental, precipitada sobre un cuerpo portador compuesto de un material inorgánico, aislante, con



5. teniendo silicio, en el que cada uno de sus extremos se dota de una conexión eléctrica, primeramente se limpia la superficie del cuerpo portador y después se expone a un gas de reacción capaz de una separación pirolítica bajo calor de carbono elemental y bajo condiciones, de manera que sobre ella se forme una capa firmemente adherida de carbono elemental.

10. Un procedimiento de estos es en sí conocido. Este procedimiento se desarrolla, por ejemplo, en la forma descrita en la Memoria de Patente Alemana 1.119.975. En ésta se indica un procedimiento de decapado para el tratamiento previo de los cuerpos portadores de porcelana dura para resistencias con capa de carbón brillante mediante una solución tamponada de ácido fluorhídrico. Mediante el tratamiento de decapado de este tipo de un cuerpo portador aislante, conteniendo óxido de silicio, compuesto por ejemplo de cerámica, antes de su recubrimiento por pirólisis con capas de carbono elemental, se consigue que la capa de carbón pirolíticamente producida esté firmemente adherida sobre la superficie del sustrato, haciéndose así mecánicamente más resistente. Especialmente se evita que bajo solicitudes mecánicas se desprenda la capa de carbón del sustrato, destruyéndose así la resistencia. Sin embargo, el decapado del cuerpo portador con ácido fluorhídrico acuoso tiene una serie de desventajas:

25. a) Difícilmente se puede conseguir un ataque del mordiente en forma uniforme sobre toda la superficie de los cuerpos portadores de cerámica de una carga;
30. b) con frecuencia se presenta un decapado en exceso, lo que, a su vez conduce a la larga a un peor comportamiento de las capas de resistencia bajo almacenamiento en caliente y bajo carga;



5. c) los cuerpos portadores de cerámica están expuestos, entre los procesos de trabajo de "decapado" y "aplicación de carbón", a ensuciamientos indefinibles y - en caso de intervalos más prolongados entre estos dos procesos de trabajo - a inactivaciones de sus superficies;
10. d) como con un tratamiento desigual con ácido fluorhídrico acuoso debido a a) se influyen las propiedades de la superficie de los portadores y, por lo tanto, también la velocidad de la pirólisis, que se desarrolla como una reacción de gas heterogenea superficialmente catalizada y, por consiguiente, también el espesor de la capa de carbón que se forma, resulta también muy difícil la obtención de capas de carbón uniformes con un espesor exactamente definido.
15. Para conseguir aquí una mejora se prevé, según la invención, que la capa de carbono sea precipitada a partir de un compuesto de carbono fluorado volátil, que la temperatura del cuerpo portador y/o la composición del gas de reacción en sus componentes y/o la presión de gas sean seleccionados de manera que los productos de pirólisis del compuesto de carbono fluorado decapen primeramente el cuerpo portador silicioso efectuándose entonces, directamente después, la precipitación del carbono elemental sobre la superficie calentada del portador, sin que el cuerpo portador entre el decapado precedente
20. y el ulterior recubrimiento con carbono, se ponga en contacto con un medio oxidante, especialmente con aire.
25. Una ventaja esencial de este procedimiento es que el tratamiento de decapado del portador y la precipitación de las capas de carbono se pueden realizar consecutivamente en el mismo recipiente de reacción. Se suprimen así los gastos adicio-
- 30.



nales que se producen por el proceso de trabajo independiente en los procedimientos usuales. Además se eliminan todas las desventajas arriba citadas.

5. Por lo tanto, según la presente invención, se sustituye el decapado con ácido fluorhídrico acuoso por un decapado que se realiza directamente al comenzar la aplicación del carbono con hidrocarburo fluorizado pirolíticamente dissociado. Por ejemplo, como producto de partida sirve el fluoruro de carbono perfluorhexano (C_6F_{14}). Las reacciones, que tienen
10. lugar a la temperatura de aplicación de carbono de 900 - 1000 °C, se desarrollan según los siguientes esquemas de reacción:
- a) $7SiO_2 + 2C_6F_{14} \longrightarrow 7SiF_4 + 10 CO + 2CO_2$,
- b) $7SiO_2 + 2C_6F_{14} + C_3H_8 \longrightarrow 7SiF_4 + 14CO + C + 4H_2$.

15. El esquema de reacción a) se refiere a una adición de hidrocarburos perfluorados antes del comienzo de la aplicación de carbono propiamente dicho, es decir, aún bajo ausencia del medio de aplicación de carbono propiamente dicho, el
20. esquema b) se refiere a las condiciones que están dadas cuando durante el decapado ya están presentes los hidrocarburos (en el caso del ejemplo: propano).

El procedimiento evita las desventajas arriba descritas y ofrece, en total, las siguientes ventajas:

25. 1.- El proceso de decapado está acoplado con el proceso de aplicación de carbono y origina únicamente los gastos adicionales del agente de decapado;
- 2.- el proceso de cauterización se autogobierna debido a que los lugares de la superficie ya suficientemente cauterizados, es decir, activados, quedan cubiertos de una capa de
30. carbono firmemente adherida y entonces estos lugares no



- son ya ulteriormente atacados; se evita un sobre-decapado, lo que conduce a un comportamiento a la larga más favorable y a una dispersión más reducida de la calidad;
- 3.- se excluyen el ensuciamiento, la inactivación y las equivocaciones durante el tiempo entre los procesos de trabajo "decapado" y "aplicación del carbono";
5. 4.- la precisión de la aplicación del carbono con respecto a la resistencia superficial deseada no depende ya de dos procesos de trabajo diferentes y acoplados de manera indefinible, pudiéndose mejorarla así considerablemente.
10. Las resistencias fabricadas según la invención dieron muy buenos resultados sobre todo con respecto a su comportamiento a la larga. A título de ejemplo se representa en la figura 1 el comportamiento de resistencias de capa de carbono (valor de resistencia $k\Omega$) después de 5.000 horas en total de solicitudes a una temperatura de 125°C . La fabricación de las resistencias sólo fué diferente en lo que respecta al tipo del tratamiento previo antes de la aplicación de carbono. Las resistencias de la carga 1 se decaparon en forma conocida con una solución acuosa de ácido fluorhídrico y mostraron un 4,7 % de variación de resistencia (curva 1). Las resistencias de la carga 2 se decaparon pirolíticamente según la versión I A b) de la tabla 1 y muestran sólo aproximadamente un 1,8 % de variación (curva 2). Las resistencias según I A a) y I A c) tienen un comportamiento a la larga de igual desarrollo. Las resistencias de la carga 3 se dotaron de carbono sin cauterización (curva 3). Estas resistencias muestran, en un almacenamiento bajo calor, el menor "drift", pero pueden fallar ya con reducidas solicitudes mecánicas, por ejemplo, durante el montaje debido al desprendimiento de la
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



capa de carbón del cuerpo portador.

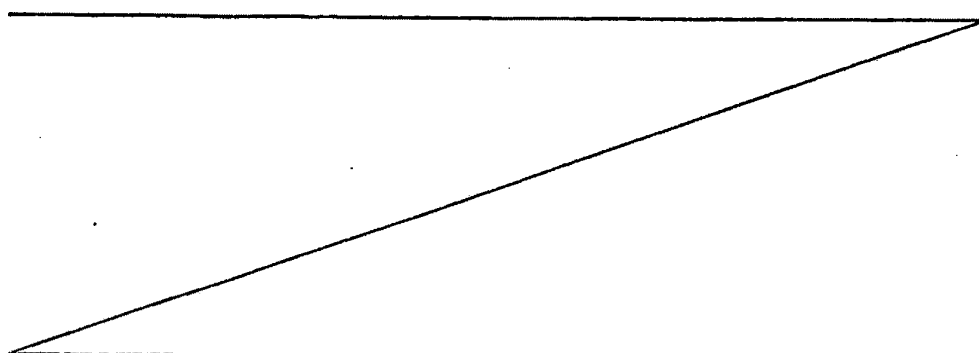
5. En caso dado es suficiente producir un cambio en la composición del gas de reacción - simplemente temperatura diferente y/o presión diferente del gas de reacción debido a las diferencias en el punto de ebullición y/o la presión de vapor entre el agente de decapado y el medio de aplicación de carbón - y lograr así, por una parte un decapado y, por otra parte, una precipitación de carbono.

10. Además de los compuestos de carbono fluorados mencionados, se pueden emplear también otros compuestos de fluoruro de carbono, por ejemplo C_7F_{14} ó C_5F_{10} . Estos se utilizarán de manera análoga.

15. Los ejemplos para la realización práctica del procedimiento de invención se indican en la tabla 1. Todos estos procedimientos se pueden realizar tanto con una presión normal en el recipiente de aplicación de carbono (así llamadas aplicaciones de carbón bajo presión normal) como también con una depresión en el recipiente de aplicación de carbono de preferentemente 10^{-1} hasta 10^{+1} Torr. Además, también allí donde no se menciona esto expresamente, se puede añadir nitrógeno como gas portador o gas inerte.
- 20.

7 reivindicaciones de patente

1 figura





T A B L A I

Agente de decapado

	A líquido
I	a) de recipientes independientes en secuencia gobernada Ejemplo: C_7H_{16} y C_6F_{14} (D, S) b) como mezcla con una concentración que se mantiene ampliamente uniforme Ejemplo: alcohol isopropílico con un 10 % en volúmen de C_6F_{14} (D, S) c) como mezcla con primeramente elevada cesión de agente de decapado, bajo aprovechamiento de huecos de mezcla, peso específico y/o destilación azeotrópica Ejemplo: alcohol isopropílico con un 10 % en volumen de C_6F_{14} (D)
líquido	
II	a) de recipientes independientes en secuencia gobernada Ejemplo: propano y C_6F_{14} (D/J, S/J) b) el medio de aplicación de carbono se conduce a través de la cantidad necesaria de medio cáustico y éste lo transporta a la cámara de pirólisis Ejemplo: propano y C_6F_{14} (D/J)
en forma de gas	

Agente de aplicación del carbono

(D) = evaporación desde depósitos

(S) = inyección en la cámara de pirólisis mediante bomba

(J) = introducción de gases desde depósitos bajo sobrepresión



B en forma de gas

- a) de recipientes independientes en secuencia gobernada

Ejemplo: C_7H_{16} y CF_4 (D/J, S/J)

- b) el agente de decapado se conduce, en la cantidad necesaria, a través del agente de aplicación del carbono, mas agente de aplicación de carbono se transporta con gas protector

Ejemplo: C_7H_{14} , CF_4 , N_2 (D/J)

- a) de recipientes independientes en secuencia gobernada

Ejemplo: propano con CF_3 (J)



- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, asi como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 20 de noviembre de 1.972, bajo el número P 22 56 770.0, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la fabricación de un elemento de resistencia eléctrico en forma de una capa conductora; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la fabricación de un elemento de resistencia eléctrico en forma de una capa conductora, consistente en carbono elemental, precipitada sobre un cuerpo portador, especialmente un cuerpo de cerámica, compuesto de un material inorgánico, aislante, conteniendo silicio, en el que cada uno de sus extremos se dota de una conexión eléctrica, primeramente se limpia la superficie del cuerpo portador y después se expone a un gas de reacción capaz de una separación pirolítica bajo calor de carbono elemental y bajo condiciones, de manera que sobre ella se forme una capa firmemente adherida de carbono elemental, caracterizado porque antes o al comenzar la precipitación de carbono bajo las mismas condiciones de pirólisis, o modificadas con respecto a la temperatura y la presión, se decapa por los productos de descomposición térmica de un compuesto de carbono fluorado, la
5. 10. 15. 20. 25. 30.

mc



5. superficie del cuerpo portador silicioso bajo formación de un tetra-fluoruro de silicio, porque directamente después se produce la precipitación del carbono elemental sobre la superficie de portador calentada, sin que el cuerpo portador, entre el decapado precedente y el ulterior recubrimiento con carbono, se ponga en contacto con un medio oxidante, especialmente con aire.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto de fluor se emplea perfluorhexano (C_6F_{14}) o perfluorheptano (C_7H_{16}) o un fluorcarbono inferior, por ejemplo tetrafluoruro de carbono (CF_4), preferentemente en mezcla con un gas portador.

15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque para la precipitación de la capa de carbono empleando C_6F_{14} , la temperatura del portador se ajusta a $900 - 1.000^{\circ}C$.

20. 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque durante el desarrollo del decapado pirolítico en la cámara de reacción ya están presentes hidrocarburos para la formación de carbono y por lo tanto, los lugares suficientemente activados de la superficie de portador se cubren de carbono sin un ulterior ataque de decapado.

25. 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque durante el desarrollo del decapado un fluoruro de carbono gaseoso sirve como gas portador para un agente líquido de aplicación de carbono.

30. 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque como gas portador de un fluoruro de carbono líquido sirve un hidrocloreto gaseoso.

7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1

mce



5. hasta 4, caracterizado porque la adición de los agentes de decapado y de aplicación de carbono se efectúa por evaporación de una mezcla de ambos y porque primeramente se consigue una elevada cesión de agente de decapado de esta mezcla por aprovechamiento de los huecos de mezcla, diferente presión de vapor, distintos pesos específicos y/o destilación azeotrópica.

10. 8ª.- Procedimiento para la fabricación de un elemento de resistencia eléctrico en forma de una capa conductora, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de 10 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 19 NOV. 1973

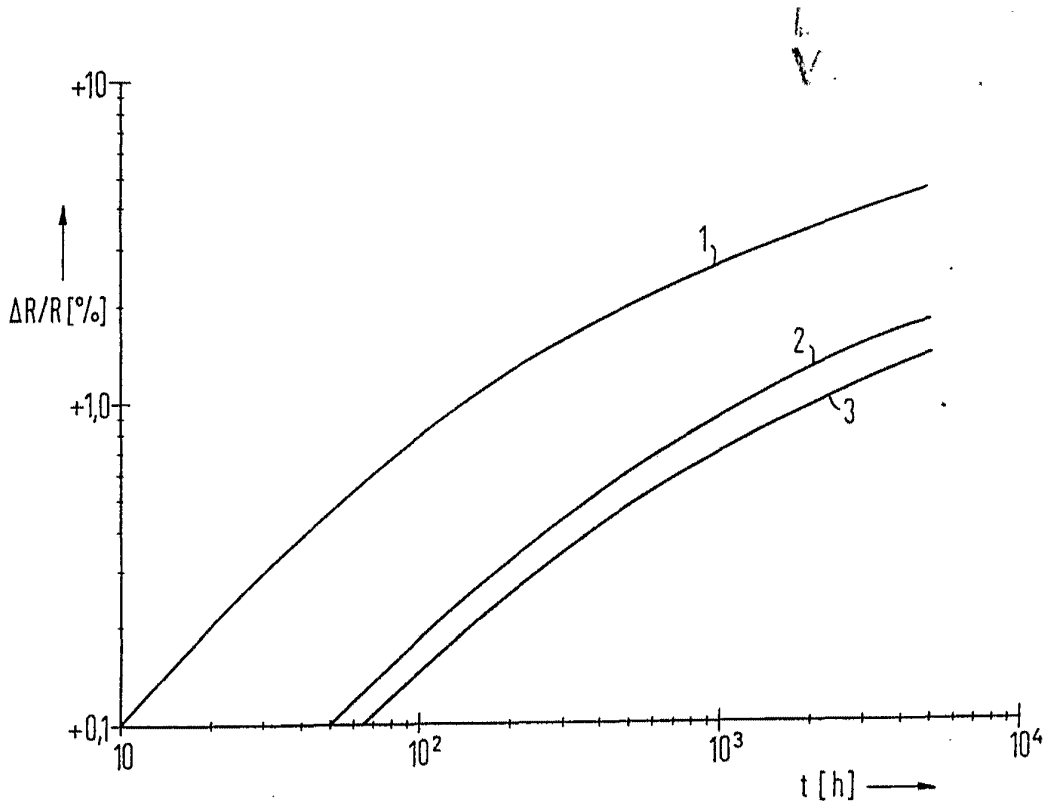
15. SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, de Berlin y München.

L. GOMEZ ACEDO Y MODER
 P. p. Firmado: L. Gasta Fernández
[Handwritten signature]

[Handwritten mark]



1973



19 NOV. 1973

Krupp