

422022



PATENTE DE INVENCION

VPA 73/1004 SPA

Int. Cl.²: C 23 C, H 01 C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA METALIZACION,

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una metalización, que sirve como capa de resistencia sobre un substrato, en donde alrededor del substrato fluye una mezcla gaseosa, de como mínimo un compuesto metálico volátil correspondiente a la me-

5



5 talización deseada, y un gas portador, o que está rodea-
do por una solución que contiene los compuestos metálicos
deseados, o que presenta una película secada ya producida
a partir de tales soluciones. Las resistencias de capa, cu-
ya capa de resistencia se compone de metales o aleaciones,
muestran varias ventajas en comparación con las resisten-
cias de capa de carbón convencionales ya que poseen una
mejor constancia a largo plazo y un coeficiente de tempe-
ratura más pequeño. Los procedimientos hasta ahora prefe-
ridos para la obtención de tales resistencias de capa me-
tálica se basan en la vaporización o el espolvoreado de un
10 substrato en alto vacío. Sin embargo, también se conocen
asimismo procedimientos en los cuales se emplean solucio-
nes acuosas o no acuosas. Los procedimientos que trabajan
con vacío son muy costosos, ya que para ello se necesitan
15 muchos aparatos. Los procedimientos hasta ahora conocidos,
que trabajan con una precipitación a partir de una solu-
ción, son con respecto a la dispersión y la precisión del
recubrimiento muy difíciles de gobernar y de reproducir.

20 Por lo tanto ya se propuso formar la capa de resis-
tencia, en la composición deseada mediante una descomposi-
ción térmica a partir de mezclas de compuestos volátiles
de metales pesados, tales como, por ejemplo, carbonilos,
acetilacetatos, ciclopentadienilos, alquilos, etc. La
25 precipitación a partir de fase gaseosa ofrece, en compara-
ción con el procedimiento que trabaja con líquidos, la ven-
taja de que al seleccionar adecuadamente la temperatura de
descomposición se puede gobernar muy exactamente la compo-
sición de la capa precipitada mediante la composición de
30 la fase gaseosa, mientras que en las soluciones, según los



procedimientos hasta ahora conocidos, la composición de la capa no sólo depende de las condiciones de concentración, sino también de las diferentes energías de descomposición, o bien de los potenciales de descomposición. Además, una precipitación a partir de la fase gaseosa tiene también la ventaja de que la velocidad de precipitación y, por lo tanto, el espesor de la capa, se pueden gobernar con exactitud. Las mismas ventajas las ofrece una precipitación a partir de soluciones solo cuando ésta se realiza mediante un sobrecalentamiento localmente limitado con toda precisión bajo inclusión de todos los componentes deseados, o cuando ésta se ejecuta a través de la etapa intermedia de una película seca. En el procedimiento de fase gaseosa se puede realizar el transporte de los compuestos volátiles de metal pesado hacia la cámara de reacción convenientemente con ayuda de un gas portador inorgánico o orgánico y/o con ayuda de depresión. Las capas de resistencia obtenidas pueden contener, en todos los procedimientos de la invención, para mejorar sus propiedades en forma dirigida hasta un 20% de átomos ajenos no metálicos. De esta manera se mejoran el comportamiento a la humedad, la constancia a largo plazo, las propiedades mecánicas, las resistencias de transición y la resistencia a la abrasión, lo que es especialmente importante en el caso de las resistencias regulables.

La incorporación de los átomos ajenos se puede realizar de la siguiente manera:

- a) el compuesto de metal pesado se selecciona de manera que por la descomposición del formador del complejo ya queden incorporados los átomos ajenos deseados.



422022

Un ejemplo de ello es el oxígeno a partir de acetil-acetonatos.

5 b) a partir de la fase gaseosa o de la solución o bien de la película se pueden agregar combinaciones adecuadas, tales como, por ejemplo, boro a partir de hidruros de boro.

10 c) un gas portador o disolvente se puede seleccionar de manera que las adiciones deseadas se obtengan por la descomposición del gas portador o del disolvente, tal como, por ejemplo, nitrógeno a partir de amoníaco, carbono a partir de hidrocarburos.

El procedimiento mismo se puede realizar de distintas maneras:

15 a) los cuerpos a recubrir con capas se calientan parcialmente, cada cuerpo individualmente o dispuestos en forma de tochos, en una cámara de reacción mediante un rayo Laser o un haz de electrones. Los compuestos a descomponer se conducen así en forma gaseosa sobre los cuerpos calentados. Las temperaturas de trabajo se encuentran aquí aproximadamente en unos 200° a 400°C.

20 b) También es posible aplicar la capa de resistencia sobre la pared interior de cuerpos tubulares, fluyendo la mezcla gaseosa o la solución por el cuerpo tubular, o aplicándose una película a partir de una solución, y dotando la pared interior aquí por medio del Laser con la capa de resistencia. Los ulteriores cuerpos individuales se pueden emplear entonces como tocho tubular sin separar. El espesor de la capa se puede gobernarse por las proporciones de concentración y/o por la velocidad relativa de la mancha de foco del Laser sobre la pared tubu-

25

30



5

lar interior. Otra contactación adicional soldable se puede establecer calentando el cuerpo tubular especialmente en los ulteriores lugares de separación e introduciendo al mismo tiempo, en vez de la mezcla que forma la capa de resistencia, sólo un gas o una solución, que formen en los futuros lugares de contactación una precipitación metálica soldable. Después de la separación del tubo en las distintas resistencias, se realiza la soldadura de los contactos.

10

El cometido de la presente invención es indicar un procedimiento para la obtención de una metalización que sirve como capa de resistencia sobre un substrato, en el que la capa de resistencia tenga una buena constancia a largo plazo, un coeficiente de temperatura pequeño y una alta reproducibilidad. Además, la realización del procedimiento debe ser sencilla. La capa de resistencia debe poseer asimismo una geometría muy exacta.

15

20

Este problema se soluciona, según la presente invención, debido a que la zona del substrato a dotar de la metalización se calienta mediante un rayo Laser o un rayo de electrones, de manera que la temperatura de la mancha del foco del rayo Laser o del rayo de electrones que explora esta zona se encuentre sólo poco por encima de la temperatura de descomposición de la mezcla de metalización.

25

30

La metalización se aplica con ayuda del rayo Laser en forma de una "espira". Por lo tanto, el recubrimiento metálico se forma únicamente en la mancha de foco del Laser. La energía del Laser se selecciona entonces de modo que la temperatura de la mancha del foco se sitúe sólo poco por encima de la temperatura de descomposición de la

422022

- 6 -



mezcla de metalización.

5 En la cerámica y/o en los cuerpos de vidrio, que se han de recubrir sobre la superficie exterior, se puede seleccionar la longitud de onda de la luz del Laser de manera que la absorción se realice en el substrato, metalizándose toda la mancha de foco. Con este recubrimiento exterior esta dada especialmente también la posibilidad de una alimentación de la energía a través de un haz de electrones.

10 En un desarrollo ulterior de la invención se prevé que la luz del Laser tenga una longitud de onda que atraviese el substrato, de manera que la metalización avance sólo desde una metalización ya existente y que se puede producir, aumentando la energía del rayo durante un período de tiempo breve. Por consiguiente, la energía del Laser se absorbe con fuerza suficiente sólo en la zona de una metalización ya existente.

15 Así es posible realizar un recubrimiento interior de cuerpos tubulares. Para obtener una mayor velocidad de recubrimiento se puede aplicar la metalización simultáneamente en dos lugares, situados uno en frente del otro de la pared interior, en forma de una espira doble. Aquí es posible utilizar las propiedades de enfoque del tubo cilíndrico para la imagen.

20 Finalmente, en un desarrollo ulterior de la invención se prevé además que, en un substrato tubular, se prevea una espiga metálica que refleje el rayo que produce la metalización. Mediante un aprovechamiento mejor de la energía se logra así, al mismo tiempo, un aumento de la velocidad de formación de la metalización.

25

30

422044

Con el procedimiento de invención es posible realizar conjuntamente la contactación y la separación de un tramo tubular en diversos cuerpos tubulares. El medio que sirve para la contactación se introduce a través del tubo durante el proceso de separación. La energía térmica, que se presenta durante la separación por medio de un rayo Laser o un haz de electrones, conduce a una descomposición del gas de metalización o de la solución de metalización en la pared interior en las proximidades directas del punto de separación. Aquí es ventajoso que las geometrías de los puntos de luz y de los contactos coincidan forzosamente.

A base del dibujo se explican a continuación con más detalle algunos ejemplos de ejecución de la invención:

Muestran:

La figura 1 el recubrimiento interior de un cuerpo tubular con ayuda de un rayo Laser, y la figura 2 el recubrimiento de un substrato en forma de barra con ayuda de un rayo de electrones.

La luz del Laser 2 emitida por un Laser 1 en la figura 1 se enfoca mediante una lente 3 sobre la superficie de un substrato tubular 4.

En el ejemplo de ejecución representado en la figura 2 se enfoca el rayo de electrones 6, producido por un generador de rayos de electrones 5, mediante una lente 7 sobre la superficie de un substrato 8 en forma de barra.

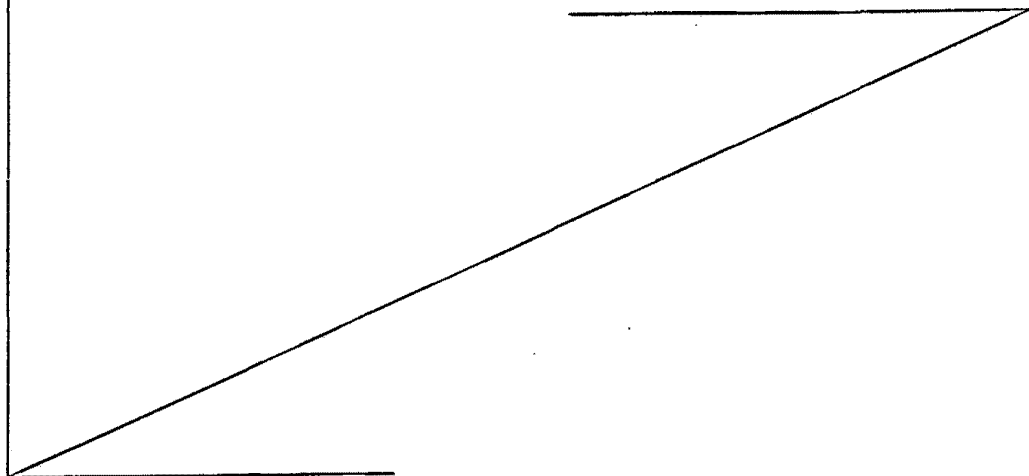
En el ejemplo de ejecución representado en la figura 1 se forma sobre la pared interior del substrato tubular 4 una metalización 10, mientras que en el ejemplo de ejecución representado en la figura 2 se forma una metalización 11 sobre la superficie del substrato 8 en forma de barra.

422022 - 8 -



La selección de la longitud de onda de la luz del Laser depende de que si la capa de resistencia o la metalización (10 y 11, respectivamente) debe ser aplicada sobre la pared interior de un substrato tubular 4, que se compone por ejemplo de vidrio, o sobre la pared exterior de un substrato de forma de barra 8, que se compone de un material aislante, tal como por ejemplo cerámica, vidrio, cuarzo, poliamida, epóxido, polifluoruro de hidrocarburo o resina silicónica. En el ejemplo de ejecución representado en la figura 1 se ha previsto un sistema Laser cuya luz, debido a su longitud de onda, es sólo reducidamente absorbida en el material portador del substrato tubular 4. Apropiado para ello es, por ejemplo, un Laser YAG con una longitud de onda de $1,06 \mu$. En el ejemplo de ejecución representado en la figura 2 se puede utilizar, en vez de un generador de rayos de electrones, también un Laser de otra longitud de onda, como por ejemplo un Laser de gas- CO_2 con una longitud de onda de $10,6 \mu$.

La temperatura de la mancha del foco depende del material del que se ha de formar la capa de resistencia. Ejemplos para ello se indican en la tabla siguiente:





	Material de partida	estado	temperatura de la mancha del foco
5.	Carbonilos metálicos	gaseosos	200°C
		en solución	200°C
	Acetilacetatos	gaseosos	300°C
		en solución	300°C
10	Resinatos de metal noble +)	película secada	800°C
15	Lacas mixtas de capas a base de hollín/laca +)	película secada para el ejemplo resina fenólica	160°C
20	<p>+) En este procedimiento se vuelve a soltar, después de la elaboración, la parte de la capa que no ha quedado adherida por quemado.</p> <p>El material de partida fluye aquí en estado gaseoso alrededor de los substratos 4 y 8, respectivamente, representados en las figuras 1 y 2.</p>		
25	<p><u>N O T A</u></p>		
30	<p>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 de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace</p>		

422022

- 10 -



5 constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en la República Federal Alemana con fecha 5 de enero de 1973, bajo el número P 23 00 481.1 ; accogiéndose 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 OBTENCION DE UNA METALIZACION; caracterizándose por lo siguiente:

10 1.- Procedimiento para la obtención de una metalización, que sirve como capa de resistencia sobre un substrato, en el que alrededor del substrato fluye una mezcla gaseosa de como mínimo un compuesto metálico volátil correspondiente a la metalización deseada, y un gas portador, o
15 que está dotado de una película secada producida a partir de la solución necesaria, caracterizado porque la zona del substrato a dotar de la metalización se calienta mediante un rayo Laser o un rayo de electrones, de manera que la temperatura de la mancha del foco del rayo Laser o del rayo de electrones, que explora esta zona, se encuentre por
20 encima de la temperatura de descomposición de la mezcla de metalización.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la luz del Laser tiene una longitud de onda que penetra a través el substrato, de manera que la metalización avance sólo desde una metalización ya existente, que puede establecerse aumentando la energía del rayo durante un período de tiempo breve.

30 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque un substrato tubular se dota en su pa-



422022



red interior, simultáneamente en dos puntos situados uno en frente del otro, de una metalización en forma de una espira doble.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en un substrato tubular durante su tratamiento se dispone un pivote que refleja el rayo que produce la metalización.

10 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque como mezcla gaseosa se emplea una mezcla de carbonilos metálicos, acetil-acetonatos metálicos, ciclopentadienos metálicos, ciclopentadienilos metálicos o alquilos metálicos con un gas portador orgánico o inorgánico.

15 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque como mezcla de solución se emplean carbonilos metálicos, acetil-acetonatos metálicos, resinatos de metal noble o lacas mixtas de capas a base de hollín/barniz.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la precipitación a partir de la mezcla de solución se realiza a través del estado intermedio de una película secada a temperaturas que se encuentran por debajo de la temperatura de descomposición.

25 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque la temperatura de la mancha del foco se encuentra sólo poco por encima de la temperatura de descomposición.

30 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 hasta 8, caracterizado porque los carbonilos metálicos se descomponen a una temperatura de la mancha del foco su-

422022

- 12 -



perior a 200°C.

5

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 hasta 8, caracterizado porque los acetil-acetonatos se descomponen a una temperatura de la mancha del foco superior a 300°C.

11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 hasta 8, caracterizado porque los resinatos de metal noble se aplican por combustión a una temperatura de la mancha del foco superior a 800°C.

10

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 hasta 8, caracterizado porque las lacas mixtas de capas se aplican por combustión a una temperatura de la mancha del foco superior a 160°C.

15

13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizado porque como Laser se emplea un Laser YAG con una longitud de onda de 1,06 μ .

14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizado porque como Laser se utiliza un Laser de gas CO₂ con una longitud de onda de 10,6 μ .

20

15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizado porque durante la separación de un tramo tubular en cuerpos individuales se pasa a través del tubo, mediante el Laser, una mezcla de metalización especial de gas o solución, conteniendo por ejemplo carbonilo de níquel, y porque debido al calor, que se presenta en el punto de separación, se contacta la proximidad del punto de separación adicionalmente con un recubrimiento metálico.

25

30

16.- Procedimiento para la obtención de una meta-





lización, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrados en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 1 ABR. 1974

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT.

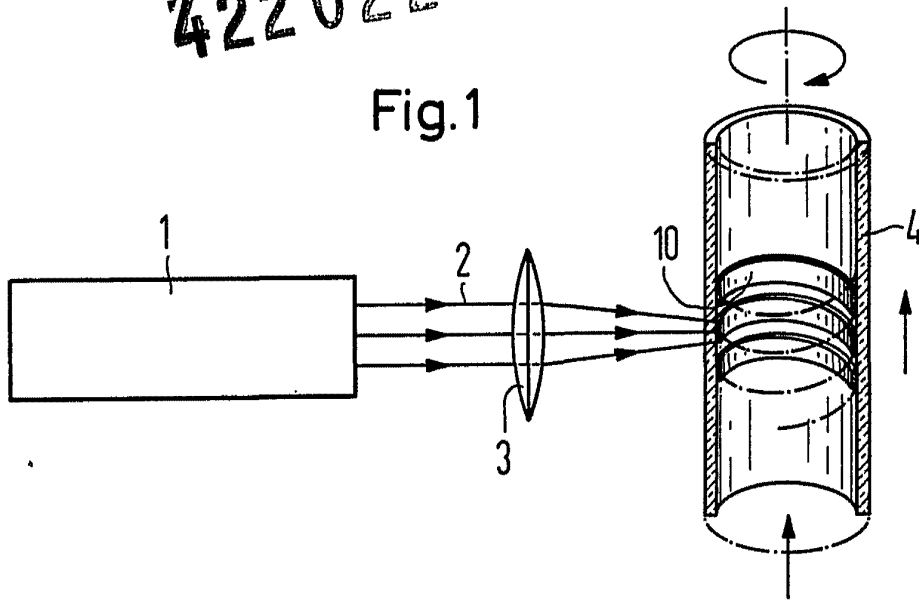
J. GOMEZ ACEDO Y HEREDIA

p. p. Firmado: L. García Fernández



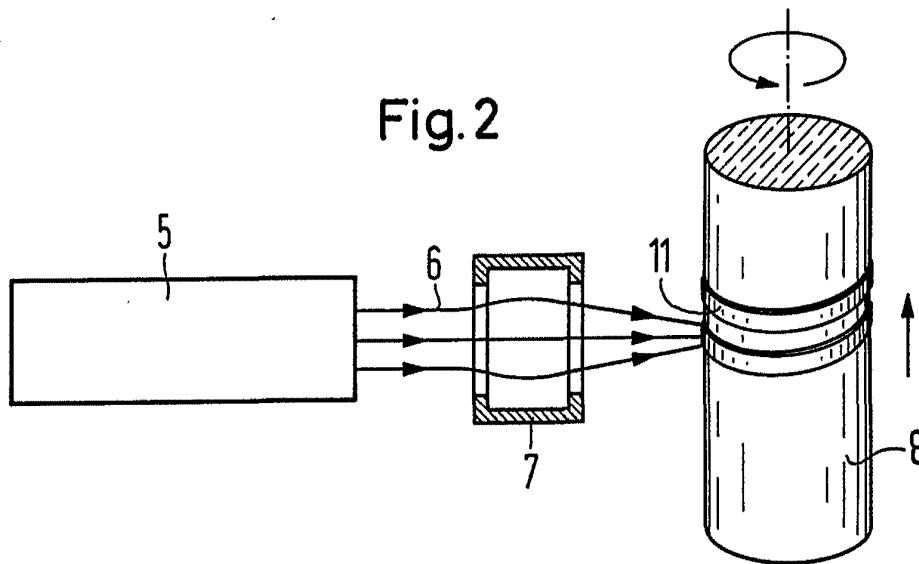
422022

Fig.1



ESCALA
VARIABLE

Fig.2



Madrid 1 ABR 1974

J. GOMEZ ACEDO Y MOJET
por el Firmado: L. Gasto Fernández