

429279

21 SEP 1954



P.- 58.211

L-9435-SP

MEMORIA DESCRIPTIVA

Clase: C22C, C23C

Para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

Entidad norteamericana

establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York,
Estados Unidos de América.

por : "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLVO PARA USO
EN LA PRODUCCION DE ARTICULOS Y REVESTIMIENTOS"

(Clase Internacional C23c)



La presente invención se refiere a un nuevo polvo para uso en la producción de artículos y revestimientos que tienen características sin igual de desgaste y frotamiento. Más en particular, la invención se refiere a polvos que se han de aplicar como revestimiento sobre un sustrato usando técnicas de pulverización de metal, y a los artículos y revestimientos así preparados.

El cromo metal se ha usado como revestimiento depositado por galvanoplastia (es decir, "revestimiento de cromo duro"), durante muchos años, para devolver a sus dimensiones originales las piezas desgastadas o dañadas, para aumentar la resistencia al desgaste, reducir el frotamiento y proporcionar resistencia a la corrosión. Las excelentes características de desgaste y frotamiento del cromo se han atribuido a su baja proporción entre energía de adhesión y dureza, cuando se compara con un cierto número de materiales que se usan comúnmente en aplicaciones de ingeniería. Sin embargo, el depósito de galvanoplastia de cromo duro tiene un cierto número de limitaciones. La galvanoplastia de cromo es factible económicamente cuando la configuración de la pieza es relativamente simple y el número de piezas, y/o su tamaño, es relativamente pequeño. Cuando la configuración de la pieza se hace compleja, la obtención

12.9.74



de un espesor uniforme de revestimiento por deposición electrolítica es difícil, y requiere situar con exactitud electrodos y tomas de muestra. Sin un espesor uniforme de revestimiento se hace necesario rectificar hasta una configuración de superficie acabada, y ello es tanto difícil como caro en el cromo depositado por galvanoplastia, debido a su fragilidad y dureza inherentes. La velocidad de deposición por galvanoplastia es relativamente pequeña, y por tanto, para un gran número de piezas y/o grandes áreas y/o revestimientos espesos, se requiere una inversión de capital muy sustancial, en depósitos de chapado y suministros de energía. En la galvanoplastia de cromo es necesario a menudo usar métodos costosos de limpieza y ataque químico de superficies, para preparar substratos. Además, en muchos materiales de substrato no se puede aplicar directamente un depósito electrolítico de cromo, y se ha de usar una o más capas subyacentes de otros metales. Los baños de chapado agotados presentan un problema de eliminación, ya que son una fuente importante de contaminación, y por tanto su manipulación se suma significativamente al coste del procedimiento.

Un método alternativo para depositar cromo metal es por pulverización de metal, tal como con una pistola de plasma o detonación. Estos métodos ofrecen



un cierto número de ventajas de procedimiento. La preparación de la superficie es relativamente simple y barata. Los revestimientos se pueden aplicar a casi cualquier substrato metálico, sin usar revestimientos subyacentes. La velocidad de deposición es muy grande, de manera que se puede revestir un gran volumen de piezas con un mínimo de inversión de capital. El espesor de revestimiento se puede controlar muy de cerca, de manera que se puede mantener en el mínimo cualquier acabado subsiguiente. El exceso de pulverización puede ser fácilmente contenido y recuperado, lo que hace al control de contaminación asunto sencillo.

Desgraciadamente, el cromo depositado por plasma no es tan resistente al desgaste, a temperaturas ambiente, como el cromo duro depositado por galvanoplastia. Esto es debido a que la resistencia al desgaste del cromado no es una propiedad inherente del cromo elemental, sino que se cree que se origina en gran parte por las impurezas y tensiones incorporadas en el revestimiento durante el chapado. Por tanto, al ser el cromo depositado por plasma una forma de cromo más pura, le falta la resistencia al desgaste del cromado duro, mientras que conserva las características de resistencia a la corrosión del cromo.



5 Se ha descubierto ahora que se pueden preparar revestimientos hechos por el procedimiento de la pistola de plasma o detonación y que son notablemente superiores al depósito de galvanoplastia de cromo duro, en compatibilidad, característica de frotamiento y resistencia al desgaste, incorporando una dispersión de partículas de carburo de cromo en una matriz de cromo.

10 Se han preparado revestimientos de este tipo a partir de mezclas mecánicas de polvos, según se describe en la solicitud de patente española nº 429.259 de la misma solicitante que la presente, presentada el 14 de Agosto de 1974. Aunque tales mezclas mecánicas son ventajosas, hay ciertas limitaciones en cuanto a la calidad de los revestimientos preparados con ellas. La deposición con pistola, tanto de plasma como de detonación, tiene como resultado un revestimiento con una estructura de capas múltiples de partículas lenticulares o "salpicaduras" delgadas que se solapan. Cada partícula o salpicadura de revestimiento se deriva de una sola partícula del polvo usado para producir el revestimiento. Si es que hay alguna, hay poca combinación o aleación de dos o más partículas de polvo durante el procedimiento de deposición del revestimiento. Esto da como resultado que algunas de las

15

20

25

12.9.74



21 SET 1974

5 salpicaduras sean totalmente de cromo, y que algunas
sean totalmente de carburo de cromo, estando contro-
lada la "finura" o separación entre partículas por
los tamaños de las partículas iniciales de polvo de
10 cromo y de carburo de cromo. Así, la "finura" de la
dispersión de carburo de cromo en el revestimiento
está limitada por la finura del polvo que pueda ser
manipulado por el procedimiento de revestimiento. Da-
do que muchas propiedades deseables del revestimiento
15 se mejoran reduciendo la separación entre partículas,
o aumentando la "finura" de la dispersión, y ya que
desde el punto de vista de la aplicación del revesti-
miento es deseable usar polvos con partículas mucho
mayores que las deseadas desde el punto de vista de
la "finura" de revestimiento, sería ventajoso producir
un revestimiento en el que cada salpicadura sea una
mezcla de cromo y carburo de cromo. Ello requiere, a
su vez, que cada partícula de polvo contenga una mez-
20 cla de cromo metal y carburo de cromo.

20 Por tanto, un objeto de la invención es propor-
cionar un polvo que, cuando sea pulverizado por una
pistola de plasma o detonación, producirá un artículo
o revestimiento en el que cada "salpicadura" será una
mezcla de cromo metal y carburos de cromo.

25 Otro objeto es proporcionar tal polvo, que



contiene cromo y carburo de cromo en cada partícula.

Otro objeto es proporcionar un método para preparar tal polvo.

5 Aún otro objeto es proporcionar un revestimiento de cromo/carburo de cromo que tiene propiedades superiores a las del depósito electrolítico de cromo duro.

10 Aún otro objeto es proporcionar una superficie trocoide revestida, para un motor de combustión rotativo.

Estos y otros objetos serán señalados o se harán evidentes por la descripción y los dibujos que siguen, donde:

15 La Figura 1 es una representación gráfica de la estructura que se obtiene depositando una mezcla mecánica de cromo y carburos de cromo;

La Figura 2 es una representación gráfica de la estructura tipo que se obtiene depositando el polvo de la presente invención;

20 Las Figuras 3, 4 y 5 muestran la posible distribución de las fases de carburo en las partículas de polvo;

25 La Figura 6 muestra la variación de los volúmenes de señales de desgaste con el contenido de carbono en el polvo usado para producir el revestimiento



ensayado, en comparación con revestimientos de cromado duro; y

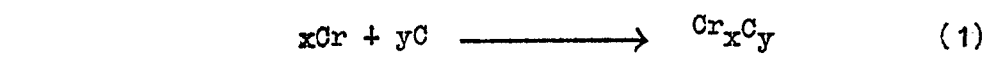
5 La Figura 7 muestra la dureza de los revestimientos obtenidos con polvos de diversos contenidos de carbono, en comparación con la dureza del cromado duro.

10 Los métodos de la invención, que se describirán en breve, producen un polvo compuesto que contiene la cantidad deseada de carburo de cromo y de cromo, donde sustancialmente cada partícula contiene al menos algo de cromo y de carburo de cromo. En las Figuras 3, 4 y 5 se muestran ejemplos de las posibles distribuciones de las fases de carburo en las partículas de polvo. Para uso en la producción de revestimientos con pistola de plasma o detonación no tienen importancia la composición exacta de las fases carburo en el polvo ni la distribución de las fases carburo, según se muestra en 15 las Figuras 3, 4 y 5, sino solo el contenido total de carbono, ya que durante la deposición las partículas quedan esencialmente fundidas del todo. A medida que 20 las salpicaduras individuales solidifican durante la deposición, los carburos vuelven a precipitar del fundido, formando Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 o Cr_3C_2 , o una combinación de ellos, dependiendo de la cantidad total de C presente y de la velocidad de solidificación. La composición pre- 25



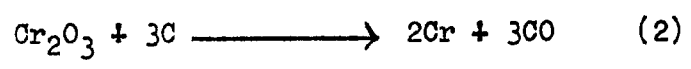
ferida produce una dispersión predominantemente de Cr_{23}C_6 .

5 Básicamente, el material se prepara por reacción química de una mezcla íntima de una fuente de Cr y una fuente de C; las temperaturas de 1000-1400°C son adecuadas para las reacciones en estado sólido. Son adecuados los tiempos de aproximadamente 1-50 horas. Se requieren temperaturas superiores a 1500°C para producir el polvo por fusión, mencionado más adelante. La principal reacción implicada es:



El producto principal es Cr_{23}C_6 , con pequeñas cantidades de Cr_7O_3 y Cr_3C_2 .

15 Cuando hay oxígeno presente en el Cr (como Cr_2O_3), o se usa Cr_2O_3 como fuente de Cr, la reacción (1) está precedida o acompañada por:



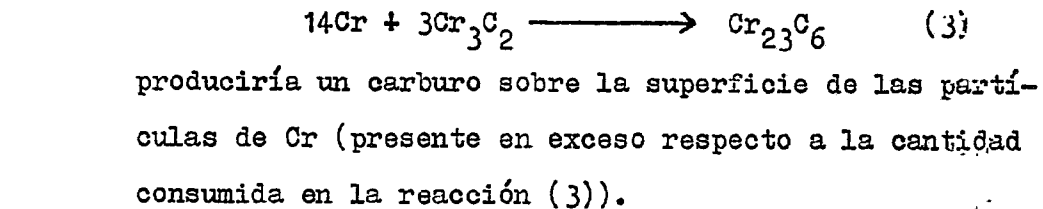
El Cr formado en la reacción (2) puede reaccionar con el C presente en exceso respecto a la cantidad requerida para hacer que se complete la reacción (2), formando carburo de Cr por la reacción (1).

20 La fuente de Cr puede ser polvo de Cr del comercio (por ejemplo el polvo de cromo electrolítico de la Union Carbide Mining and Metals Division), Cr_2O_3 tal como en la reacción (2), o cualquier compuesto que se descomponga por calentamiento o por reacción con C o H_2



por calentamiento, formando esencialmente Cr y productos volátiles.

5 La fuente de carbono puede ser cualquier carbono del comercio consistente en esencialmente C elemental e impurezas volátiles. Se han usado con igual éxito carbono de descolorear, negro de humo y grafito en polvo. Además, se puede usar como fuente de C un carburo superior de Cr, ya que puede reaccionar con Cr formando otro carburo, teniendo el producto resultante la intimidad característica de la invención. Como ejemplo:



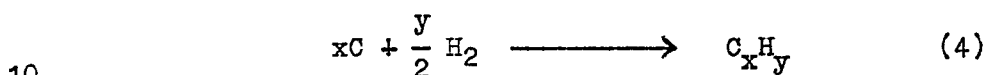
15 Un hidrocarburo gaseoso o una mezcla gaseosa de hidrocarburo/hidrógeno es también una fuente de carbono adecuada, con tal de que su composición sea tal que la actividad del carbono sea lo suficientemente alta para permitir la formación de carburo. Esta reacción no ha sido usada directamente, pero se halla que las mezclas en polvo de Cr y C calentadas en atmósfera de H₂ consisten, tras la reacción, en partículas en dos fases en las que la fase de carburo encapsula esencialmente a las partículas originales de Cr, como se muestra en la Figura 3.

20 Esta estructura difiere de la que se halla en mezclas si-

25



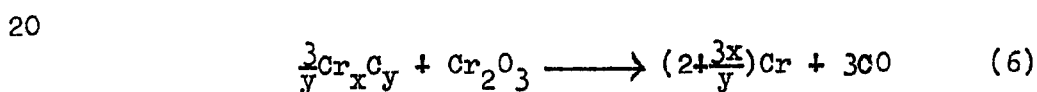
5 milares calentadas en ausencia de H_2 , que muestran principalmente áreas aisladas de formación de carburo sobre las partículas de Cr, como se muestra en la Figura 4, correspondientes a puntos de contacto sólido-sólido de las partículas de Cr y C originales. La diferencia de estructura es evidencia clara de que el carbono ha sido transportado a través de la fase vapor en la atmósfera de H_2 , por la reacción:



que tiene lugar en las partículas de carbono, y la reacción:

15
$$C_xH_y + zCr \longrightarrow Cr_zC_x + \frac{y}{2} H_2 \quad (5)$$

que tiene lugar en las partículas de Cr. Esta reacción de transporte de vapor puede ser la fuente principal de formación de carburo de Cr, o puede complementar a la reacción (1). También tiene lugar alguna reacción de eliminación de oxígeno, ya sea la reacción (2) o la reacción (6):



25 La estructura de Cr/carburo de Cr íntimamente mezclados se puede preparar también fundiendo mezclas de Cr y C (presentes como el elemento o como un carburo de Cr) de análisis total apropiado, dejando que congele



1974

5 el líquido homogéneo y que se separe por precipitación el carburo de Cr, y machacando luego hasta polvo el fundido solidificado. Se requieren para este método temperaturas mayores que 1500°C. Las limitaciones de mayores temperaturas de fusión y dificultad de machacar el fundido solidificado limitan en la práctica este método de preparación a un contenido de carbono del 3% en peso o más.

10 La reacción de Cr y C se efectúa preferiblemente bajo vacío, ya que ello favorece la eliminación del CO gaseoso formado en la reacción (2) o (6). El vacío no tiene que ser extraordinariamente bueno, habiéndose hallado que las presiones finales del sistema entre 0,01 y 100 micras producen productos con esencialmente el mismo contenido de oxígeno. También se puede
15 efectuar la reacción en cualquier atmósfera con un potencial de oxígeno lo suficientemente bajo para evitar la oxidación de Cr. Una atmósfera de hidrógeno es completamente adecuada, y es particularmente útil para preparar un compuesto de bajo contenido de C con una distribución de carburo uniforme, ya que el H₂ participa
20 de la reacción y favorece una distribución uniforme.

25 El producto de la reacción $Cr + C$ o $Cr_2O_3 + C$ es una torta sinterizada, cualquiera que sea la forma en que se efectúe la reacción. La sinterización es mínima,



1974

5 y la reducción a polvo por molienda con bolas, molienda con martillo y otras técnicas usuales es más fácil, cuando se usa la reacción $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C}$ o cuando la reacción $\text{Cr} + \text{C}$ se efectúa en H_2 . Las temperaturas de reacción más bajas favorecen la facilidad de reducción, cuando la reacción $\text{Cr} + \text{C}$ se efectúa bajo vacío.

10 La distribución de carburo dentro de la partícula de polvo es función del método de producción. Cuando se calienta bajo vacío una mezcla de carbono y cromo sólidos, la forma predominante es la que se muestra en la Figura 4, debido a que el carbono tiende a reaccionar con la superficie de cromo más próxima a él. Cuanto más fina y más uniforme sea la distribución del carbono en la mezcla de partida, más uniforme será la distribución de carburos alrededor de la superficie del cromo. La última extensión de esta tendencia se consigue cuando se usa una fuente gaseosa de carbono, ya sea suministrando directamente un hidrocarburo gaseoso o calentando el carbono sólido más cromo en atmósfera de hidrógeno (lo que tiene como resultado un hidrocarburo gaseoso). La distribución de carburo que resulta es como la de la Figura 3. Se puede producir una distribución de partículas de carbono por la partícula de polvo, Figura 5, cuando se reduce a polvo un lingote sólido de la composición total apropiada.



21 SET. 1974

El contenido de oxígeno (en el intervalo de 0,03 a 1%) no afecta a las propiedades de desgaste de los revestimientos preparados con polvos de la invención. El contenido de carbono del polvo de la invención puede estar comprendido entre 0,2% y 5,4% en peso. En el límite inferior, los depósitos de plasma hechos a partir del polvo son superiores, en los ensayos, en comparación con depósitos similares hechos a partir de polvo de cromo electrolítico del comercio. El extremo alto del intervalo está definido por la conversión total al compuesto $Cr_2_3C_6$, que contiene 5,6% en peso; en este punto, el material ya no contiene Cr libre. La resistencia al desgaste de los revestimientos hechos con el polvo varía con el contenido de carbono, como se muestra en la banda de curvas de la Figura 6. El intervalo de valores observado para el revestimiento de cromo duro del comercio se muestra también en la Figura 6, mediante el área reticulada adyacente al eje vertical.

Se cree que la composición óptima cae en el intervalo 0,8-1,7% de C en peso, y puede variar algo con el método de preparación. Los revestimientos hechos con polvos en este intervalo de composición son equivalentes o superiores al depósito de Cr electrolítico del comercio, en ensayos de desgaste por frotamiento con lubricación, en laboratorio, a gran carga (véase la Figura 6).



21 21-11-94

Además, la dureza, véase la Figura 7, está en un mínimo, lo que hace posible acabar fácilmente el revestimiento con herramientas usuales de rectificado o
bruffido. El chapado con plasma a baja velocidad superficial y con gran velocidad de deposición produce
5 revestimientos bien unidos, sin grietas.

Específicamente, se ha hallado que los polvos que contienen aproximadamente 1% en peso de carbono producen revestimientos depositados con plasma, sobre
10 superficies trocoides internas de motores de combustión rotativos, que tienen propiedades notable e inesperadamente superiores, como se muestra más adelante en el Ejemplo 9.

El revestimiento de la invención se caracteriza por la presencia de tanto Cr como carburo de Cr
15 en sustancialmente cada salpicadura. Según se ilustra gráficamente en la Figura 2, las cantidades relativas de Cr y carburos de Cr variarán entre salpicaduras, como resultado necesario del uso de polvo con un intervalo de tamaños parciales, y de diferencias accidentales
20 en el grado en que se carburiza cada partícula de Cr y en las condiciones a que las diversas partículas están sometidas al pasar a través del dispositivo de revestimiento. De todas formas, el revestimiento de la invención se distingue del producido a partir de un polvo que
25

es una simple mezcla de Cr y carburo de Cr, que se representa gráficamente en la Figura 1, en que las salpicaduras del último tipo de revestimiento son individualmente, cada una, totalmente de Cr o total-
 5 mente de carburo de Cr.

La Figura 2 se ha de entender como simple- mente ilustrativa de una característica de la distri- bución de los carburos en el revestimiento. Por ex- tracción por métodos químicos de los carburos proce-
 10 dentes de la invención, y examen de esos carburos por microscopía óptica y electrónica, se ha hallado que al menos algunos, y probablemente la mayoría, de los carburos son mucho más finos que lo que sugiere la Fi- gura 2. Se halló que la mayoría de las partículas de
 15 carburo tenía un tamaño inferior a la micra, y la ma- yor parte tenía predominantemente la forma de una re- tícula tipo encaje, lo que sugiere que los revestimien- los contenían retículas continuas entrecruzadas, de grano fino, de tanto carburo como Cr, siendo la sepa-
 20 ración entre los intersticios de esas retículas tan pequeña que no se pueden resolver en microscopía óp- tica.

Los revestimientos producidos con el polvo de la invención tienen un cierto número de ventajas,
 25 además de las ventajas generales de procedimiento an-



tes descritas como asociadas a la deposición por pulverización de metal.

5 1) Los revestimientos son superiores a los formados por la deposición con plasma de polvo de cromo electrolítico del comercio, ya que se hallan una resistencia al desgaste y resistencia al desconchado aumentadas, aunque hay un aumento mínimo de dureza, según se mide por indentaciones con pirámide de diamante.

10 2) Los revestimientos son superiores a los revestimientos en los que el aditivo de refuerzo es nitrógeno en vez de carbono, ya que el material reforzado con carburo es mucho menor frágil y mucho menos susceptible de desconchado.

15 3) En el ensayo de desgaste por frotamiento con lubricación, en laboratorio, descrito en el Ejemplo I, los revestimientos de la invención con un contenido de carbono en el intervalo preferido de 0,8-1,7% en peso de C se comportaron tan bien como o mejor que
20 el cromado electrolítico del comercio.

25 4) Los revestimientos de la invención se comportaron de forma muy superior a la del revestimiento de cromado electrolítico sobre superficies trocoides internas, en motores de combustión rotativos, según se describe en detalle en el Ejemplo 9.

26 OCT 1974

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, pero no están destinados a limitar las variaciones de procedimiento que serían evidentes para los expertos en la técnica. Además, el uso del polvo de la invención no está destinado a estar limitado a la deposición con pistola de plasma o detonación.

EJEMPLO 1

Se mezclaron 8879 gramos de cromo electrolítico de la Union Carbide Mining and Metals Division, tamizado a través de un tamiz de 63 micras, con 200 gramos de carbono decolorador Norit A, de Fisher Scientific Company, tamizado de forma similar, y se mezclaron durante dos horas en un mezclador de cono. Se usó una porción de esta mezcla para llenar ocho bandejas, cada una de aproximadamente 0,6 cm de profundidad, de manera que cada bandeja contenía entre 210 y 230 gramos de la mezcla. Las bandejas fueron apiladas verticalmente en un horno de vacío, de manera que había aproximadamente 0,4 cm de luz entre bandejas. Se hizo lentamente el vacío en el horno hasta una presión de aproximadamente 500 micras, y luego más rápidamente hasta aproximadamente 0,5 micras, usando una bomba de difusión de aceite. Luego se aplicó energía a unos calentadores de tira de tántalo que rodeaban a la pila de bandejas, y se calentaron las bandejas durante un periodo de apro-

12.9.74



ximadamente 80 minutos hasta una temperatura de 1080°C, según lo indica un termopar en contacto con el polvo de la bandeja de más arriba; la presión del sistema se mantuvo por debajo de 50 micras durante este periodo, ajustando la velocidad de calentamiento. El polvo se mantuvo a 1080°C durante cuatro horas, durante el cual tiempo la presión cayó gradualmente hasta aproximadamente 0,3 micras. Luego se dejó enfriar el horno hasta temperatura ambiente, mientras se continuaba el bombeo. Cuando se retiraron las bandejas del horno, el material estaba en forma de tortas sinterizadas de aspecto significativamente más metálico que el de la mezcla de polvo original. Estas tortas fueron machacadas en un pulverizador mecánico, hasta que aproximadamente el 95% del material se redujo a polvo que pasaba a través de un tamiz de 44 micras. El resto de la mezcla original de polvos de cromo y carbono fue tratado de forma idéntica en cuatro tandas de horno adicionales.

Los polvos de menos de 44 micras de las cinco tandas del horno fueron analizados individualmente para determinar el carbono combinado, carbono libre y oxígeno. Todos ellos mostraron menos de 0,1% de carbono libre, entre 300 y 420 ppm de oxígeno, y 1,05-1,08% de carbono combinado. La distribución de carburos en el cromo fue similar a la de la figura 4.

10 113
21 SET. 1974

Los productos de las cinco tandas fueron mezclados entre sí y usados para producir revestimientos por deposición mediante una llama de plasma. Los revestimientos así producidos, cuando fueron separados de los substratos sobre los que fueron chapados, dieron como análisis 1,03-1,06% de C. La resistencia al desgaste de estos revestimientos depositados por plasma se midió usando una máquina de ensayo de frotamiento y desgaste Dow-Corning LFW-1, según el método de la Norma ASTM D2714-68. Revestimientos depositados con un espesor de 0,3 mm sobre la superficie de desgaste de bloques de desgaste de acero al carbono fueron rectificadas hasta un espesor final de 0,13 mm, y ensayados frente a segmentos de acero carburizados AISI 4620 (dureza superficial 58-63 Rockwell "C"), a una carga específica de 205 kg, durante 5400 revoluciones del segmento a aproximadamente 180 rpm; se usó como lubricante fluido hidráulico MIL-5606A. Los volúmenes de señales de desgaste, calculados a partir de las áreas de desgaste proyectadas y del diámetro conocido del segmento, estuvieron comprendidos entre 24 y 49 x 10⁻⁶ cm³. Estos resultados de ensayo se incluyen en la figura 6.

EJEMPLO 2

Se trataron como se describe en el Ejemplo 1 numerosas mezclas que solo difieren en las cantidades

12.9.74



de cromo electrolítico y carbono decolorador usadas. Los polvos resultantes, cuyo contenido de carbono estuvo comprendido entre 0,6 y 5,4%, se usaron para formar revestimientos depositados por plasma, y se ensayaron para determinar la resistencia al desgaste, usando las técnicas y los métodos descritos en el Ejemplo 1. Los resultados de estos ensayos se incluyen en la Figura 6.

EJEMPLO 3

5400 gramos del mismo polvo de cromo electrolítico usado en los ejemplos precedentes fueron mezclados con 87 gramos de negro de humo durante una hora, en un molino de bolas cerámico, y luego se siguieron mezclando durante 30 minutos en un mezclador de cono. Los polvos mezclados fueron cargados en bandejas y calentados en el horno de vacío, exactamente como se describe en el Ejemplo 1. El producto, tras reducción a polvo de menos de 44 micras, dió por análisis 0,81% de carbono y 335 ppm de oxígeno. Se prepararon y ensayaron revestimientos depositados por plasma, como se describe en el Ejemplo 1. Se observaron volúmenes de señales de 21 a $34 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$; estos resultados se incluyen en la Figura 6.

EJEMPLO 4

1476 gramos del mismo polvo de cromo electro-

21 SET 1974

lítico usado en los ejemplos anteriores y 24 gramos del mismo carbono decolorador tamizado usado en los ejemplos anteriores fueron mezclados durante dos horas en un mezclador de cono. Dos navetas, cada una de 0,6 cm de profundidad y aproximadamente 25 cm de longitud, fueron llenadas con este polvo y puestas en un horno de tubo cerámico, de 10 cm de diámetro, que luego fué cerrado herméticamente y en el que se hizo el vacío con una bomba mecánica durante varias horas. Luego se llenó el horno de hidrógeno, se calentó hasta 1150°C y se mantuvo a esa temperatura durante 22 horas, manteniéndose durante la totalidad del ciclo un flujo de 425 dm³ normales por hora de hidrógeno. El producto fué una torta sinterizada que se redujo a polvo de menos de 44 micras mucho más fácilmente que los productos del tratamiento bajo vacío antes descritos. Este polvo dió por análisis 1,06% de carbono, 630 ppm de oxígeno. Unos revestimientos depositados por plasma, preparados y ensayados como se ha descrito antes, tenían volúmenes de señales de 21 a 42 x 10⁻⁶ cm³. Una porción del polvo fué montada y pulida para examen metalográfico; a 500 aumentos se observó que la mayoría, y posiblemente todas las partículas del polvo consistían en una corteza de carburo de cromo que rodeaba a un núcleo de cromo metal, similares a las de la Figura 3. En este sen-

12.9.74



tido, la estructura difería de la de los polvos preparados por tratamiento bajo vacío; en estos últimos se observaron carburo y metal en las mismas partículas, pero no se observó una encapsulación completa.

5

EJEMPLO 5

1773 gramos del mismo polvo de cromo electrolítico usado en los ejemplos anteriores, y 27 gramos del mismo carbono descoloreador tamizado usado en los ejemplos anteriores se mezclaron por agitación y balanceo en un jarro de vidrio de 900 gramos. Usando este polvo se hicieron ocho coladas separadas, cada una con entre 80 y 105 gramos de la mezcla, en un horno de tubo de 4 cm de diámetro. Cada colada se realizó durante cinco horas a 1140°C en un flujo de aproximadamente 3100 dm³ normales por hora de hidrógeno, sin vacío previo. Las ocho tortas fueron pulverizadas fácilmente por martilleado ligero, y cuando se mezclaron entre sí y se tamizaron produjeron un polvo de menos de 44 micras que contenía 1,13% de C y 1730 ppm de oxígeno. La microestructura de este polvo fué muy similar a la del polvo descrito en el Ejemplo 4, consistente en carburo de cromo rodeando al cromo; además, se observó una pequeña cantidad de precipitados muy finos que decoraban la interfase carburo-cromo.

25

EJEMPLO 6

12.9.73



21 SET. 1974

5 Un polvo cuyo análisis daba 1,13% de C,
preparado por el método descrito en el Ejemplo 1,
fué aplicado como revestimiento sobre bloques de en-
sayo usando una pistola de detonación. Se observaron
entre estos revestimientos y los formados por deposi-
10 ción por plasma unas diferencias microestructurales
consistentes con la diferencia del método de forma-
ción del revestimiento. Para condiciones de ensayo de
desgaste idénticas a las empleadas para los materia-
les depositados por plasma, en los revestimientos a pis-
tola de detonación se midieron volúmenes de señales de
15-19 x 10⁻⁶ cm³.

EJEMPLO 7

15 Se mezclaron ciento ochenta y dos kg de
Cr₂O₃ con 43,0 kg de negro de humo, en un mezclador
de carcasa gemela, y luego se mezclaron más a fondo
en un molino de bolas vibratorio. Este producto se
mezcló luego con 4,3 kg de aglutinante de almidón de
maíz y el agua suficiente para hacer una mezcla ade-
20 cuada para formar briquetas en una prensa normal de
briquetear. Luego se comprimió a briquetas de aproxi-
madamente 51 mm de dimensión máxima, y se secó para
eliminar el exceso de agua. La mezcla briqueteadada, car-
gada en un horno grande de vacío, en un lecho de 483 mm
25 de profundidad cubierto con placas de grafito, fué ca-

12.9.74

lentada hasta 1000°C sin dejar que la presión ex-
cediese de 5000 micras, fué mantenida una hora a 1000°C
tras haber caído la presión por debajo de 2000 micras,
calentada luego hasta 1400°C y mantenida a esa tempe-
5 ratura durante 50 horas, al final del cual tiempo la
presión había caído hasta menos de 150 micras. Una
porción de este producto fué pulverizada hasta tama-
ño menor de 44 micras, y se halló que contenía 1,14% de
C y 460 ppm de oxígeno. La dispersión de carburo en el
10 polvo era similar a la Figura 4. Las muestras de desgase-
te formadas con este material por deposición de plasma,
y ensayadas como se ha descrito antes, presentaron se-
ñales de desgaste de 21-24 x 10⁻⁶ cm³ de volumen.

EJEMPLO 8

15 Una mezcla de 9900 gramos de cromo electrolí-
tico de calidad comercial, tamizado para que pasase por
un tamiz de 210 micras, y 100 gramos de negro de humo se
mezclaron en seco, y se mezclaron luego con agua y aglu-
tinante de almidón de maíz, y se formaron briquetas co-
20 mo se describe en el Ejemplo 7. La mezcla briquetada
fué tratada luego en horno bajo vacío, bajo cubiertas
de grafito, durante una hora a 1000°C y luego durante
ocho horas a 1385°C. La presión del horno fué manteni-
da por debajo de 500 micras, y era de 50 micras al fi-
25 nal del periodo de calentamiento. Este material fué ma-



chacado luego, produciendo aproximadamente 30% de material de menos de 44 micras cuyo análisis daba 1,3% de C y 721 ppm de oxígeno, con una dispersión de carburo similar a la figura 4. Unas muestras de desgaste hechas a partir de este polvo por deposición por plasma, y ensayadas de la manera normal, presentaron señales de desgaste de $18-23 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$.

EJEMPLO 9

Unos revestimientos depositados por plasma, producidos de manera similar al Ejemplo 1, fueron aplicados a las superficies trocoides interiores de motores de combustión rotativos provistos de cierres apicales de rotor compuestos, de grafito-aluminio. Se hicieron funcionar los motores en bancos de pruebas de laboratorio y en vehículos de ensayo. Los trocoides estaban hechos de varios tipos diferentes de materiales, y de dos tamaños diferentes, de los que se muestran ejemplos en la Tabla I. En el tamaño pequeño de motor se han acumulado más de 3113 hr de funcionamiento en banco de pruebas, y 331 hr de banco de pruebas y 7000 hr de funcionamiento en vehículo para el tamaño grande de motor. En comparación con el cromo duro de galvanoplastia, los revestimientos de la invención presentaron las siguientes ventajas:

a) No se ha observado esencialmente ningún

12.9.74

21 SET



desgaste de la superficie revestida, ni se ha desarrollado nada de aspereza o "formación de ondulaciones", como sucede con el cromo de galvanoplastia.

5 b) El desgaste de la superficie de cierre en contacto es aproximadamente la mitad del causado por el cromo duro de galvanoplastia, que es mayor que 0,127 mm por 100 horas.

10 c) El comportamiento del revestimiento es menos sensible al acabado superficial que el cromo duro de galvanoplastia. No hubo diferencia apreciable de desgaste, ni en la superficie revestida ni en la superficie de cierre, entre superficies de revestimiento tal como resultan de mecanización, de 0,4 a 0,8 micras de valor medio cuadrático, y superficies bruñidas de aproximadamente 0,15 micras de valor cuadrático medio. En
15 comparación, una superficie de cromo duro de galvanoplastia ha de estar acabada hasta mejor que 0,15 micras de valor cuadrático medio para que se comporte satisfactoriamente.

20 d) El acabado del revestimiento depositado por plasma es mucho más sencillo, y puede ser más barato, ya que se le puede usar según sale de rectificación, mientras que un revestimiento de cromo duro de galvanoplastia ha de ser rectificado, atacado luego
25 químicamente para reforzar la textura de microgrietas

21 SET 1974

5 de la superficie, y bruñido luego para mejorar el acabado superficial. Debido a que el control de espesor es mejor con deposición por plasma que con galvanoplastia, también es menor la cantidad de material que ha de ser eliminada en el acabado.

e) El comportamiento de los motores con los revestimientos de esta invención es mucho menos sensible a fluctuaciones de las temperaturas del refrigerante que los revestidos con cromo duro de galvanoplastia.

10 f) El comportamiento de los motores con los revestimientos de esta invención es mucho menos sensible a fluctuaciones de la lubricación por aceite que el de los motores revestidos con cromo duro de galvanoplastia. Estos últimos requieren adición continua
15 de aceite a la cámara de combustión, pero un motor provisto del revestimiento de esta invención continuó funcionando satisfactoriamente cuando se interrumpió la adición de aceite.

20 g) El coste de motores y vehículos se puede reducir usando los revestimientos de la invención, ya que pueden ser aplicados directamente a cajas trocoides de aluminio, mientras que el uso de cromo duro de galvanoplastia requiere un forro de acero. Esto reduce no solo el coste de la caja, sino también el peso del
25 motor, y por tanto el coste del chasis del vehículo, de



la suspensión, etc. Además, el enfriamiento del motor es más eficaz. Con un peso total menor del vehículo, se aumenta la eficacia del combustible.

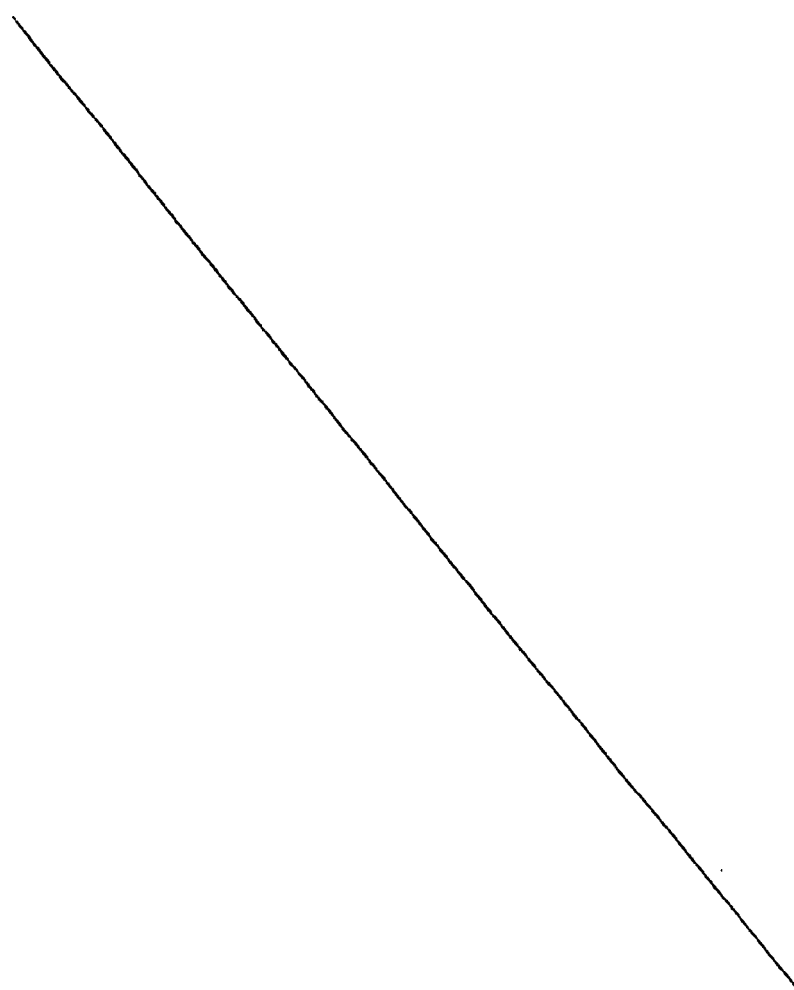




TABLA I

<u>Tipo de troccida</u>	<u>Tamaño del troccida* (mm)</u>	<u>Espesor del revesti- miento (mm)</u>	<u>Tiempo total de ensayo (hr)</u>	<u>Velocidad media de desgaste del cierre (mm/100 hr)</u>
Aluminio con forro de acero	241 x 180 x 70	0,381 a 0,432	800	0,0660
Aluminio sin forro	241 x 180 x 70	0,483 a 0,508	444	0,0660
Aluminio con forro de acero	292 x 218 x 70	0,457 a 0,381	220	0,0660
Aluminio sin forro	292 x 218 x 70	0,406 a 0,457	76	0,0660
Fundición de hierro	241 x 180 x 70	0,254 a 0,292	200	0,1524

* Eje mayor x eje menor x anchura

TABLA I

<u>Tipo de trocoide</u>	<u>Tamaño del trocoide[#] (mm)</u>	<u>Espesor miento</u>
Aluminio con forro de acero	241 x 180 x 70	0,381
Aluminio sin forro	241 x 180 x 70	0,483
Aluminio con forro de acero	292 x 218 x 70	0,457
Aluminio sin forro	292 x 218 x 70	0,406
Fundición de hierro	241 x 180 x 70	0,254

[#] Eje mayor x eje menor x anchura



I

<u>mm)</u>	<u>Espesor del revesti-</u> <u>miento (mm)</u>	<u>Tiempo total</u> <u>de ensayo (hr)</u>	<u>Velocidad media de desgaste</u> <u>del cierre (mm/100 hr)</u>
	0,381 a 0,432	800	0,0660
	0,483 a 0,508	444	0,0660
	0,457 a 0,381	220	0,0660
	0,406 a 0,457	76	0,0660
	0,254 a 0,292	200	0,1524



Habiendo descrito la invención con referencia a ciertas realizaciones preferidas, se debe entender que se pueden hacer en ella modificaciones secundarias sin salir del espíritu y ámbito de la misma.

5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 15 de Agosto de 1973, bajo el Nº 388.433, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Procedimiento para preparar un polvo para uso en la producción de artículos y revestimientos, que comprende: A) calentar una fuente de cromo con una fuente de carbono, en ambiente no oxidante, hasta que el carbono se

25


1-8-75



5 difunde y reacciona con el cromo; B) desmenuzar el producto formado en la etapa A, a un polvo que contiene de aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 5,4% en peso de carbono, y donde sustancialmente cada partícula de dicho polvo consiste esencialmente en cromo y al menos un carburo de cromo tomado de la clase que consta de $Cr_{23}C_6$, $Cr_7C_3C_2$.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además por mezclar polvo de cromo y una fuente de carbono antes del calentamiento.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde la fuente de cromo es Cr_2O_3 o cromo metal.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde la fuente de carbono es carbono elemental o un carburo de cromo que contenga un tanto por ciento de carbono mayor que el $Cr_{23}C_6$.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde dicha mezcla se calienta hasta una temperatura comprendida entre 1000 y 1400°C, durante un periodo de 1-50 horas.

20 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde dicho ambiente no oxidante es un vacío.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde dicho ambiente no oxidante es hidrógeno.

25 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicha fuente de carbono es un gas que contiene car-

Rg



bono.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, donde dicho gas que contiene carbono es un hidrocarburo gaseoso.

5

10ª.- Procedimiento para preparar un polvo para uso en la producción de artículos de revestimientos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 Ago 1975
P.A. Fernando de Elzaburu

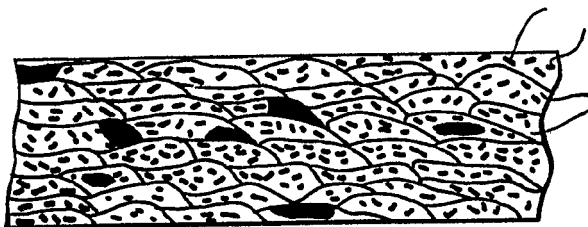
1-8-75
VGD.



F I G. 1



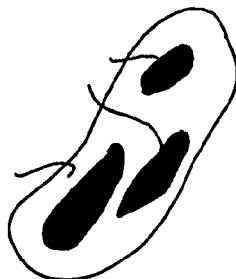
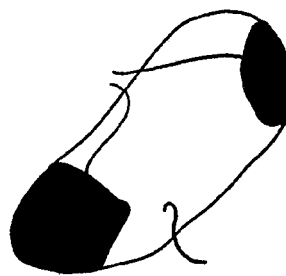
F I G. 2



F I G. 3

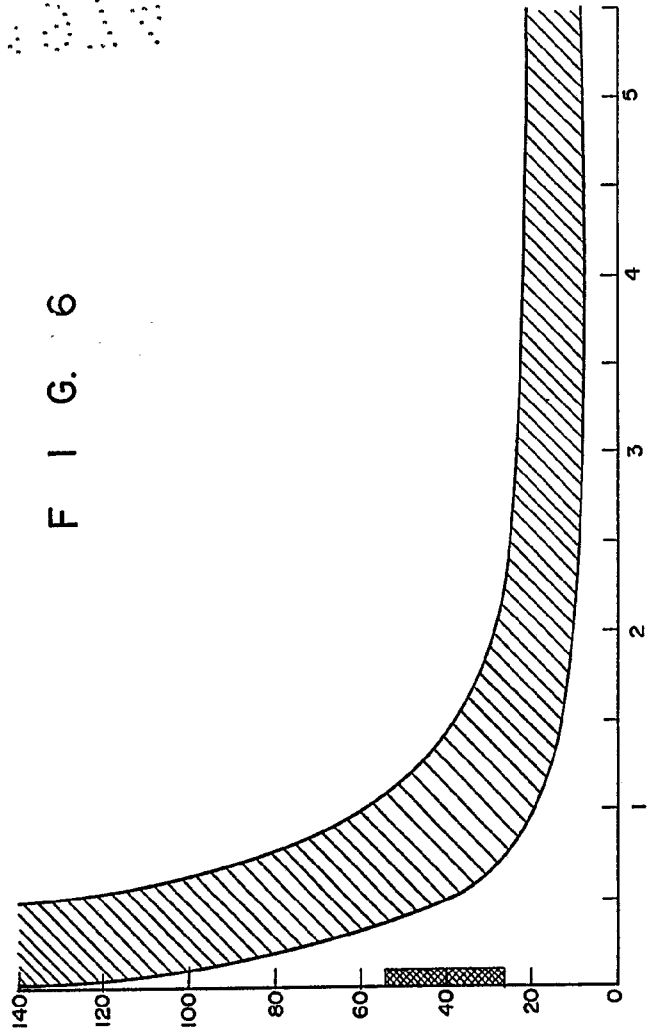
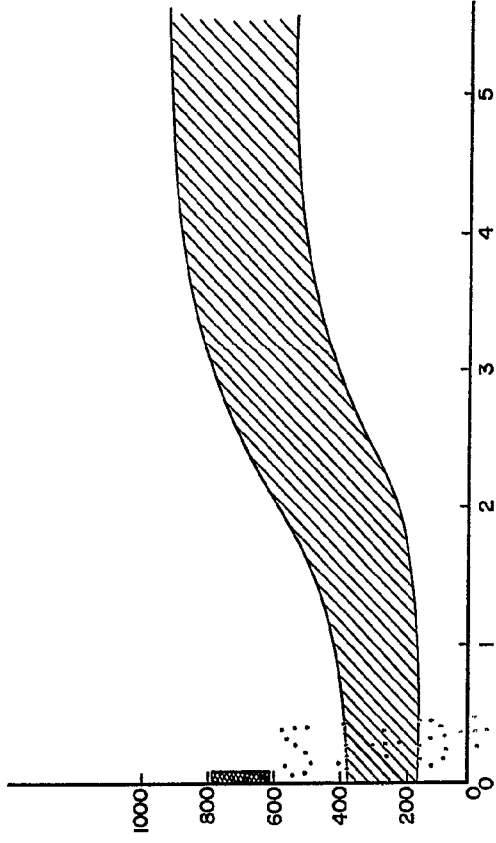


F I G. 4

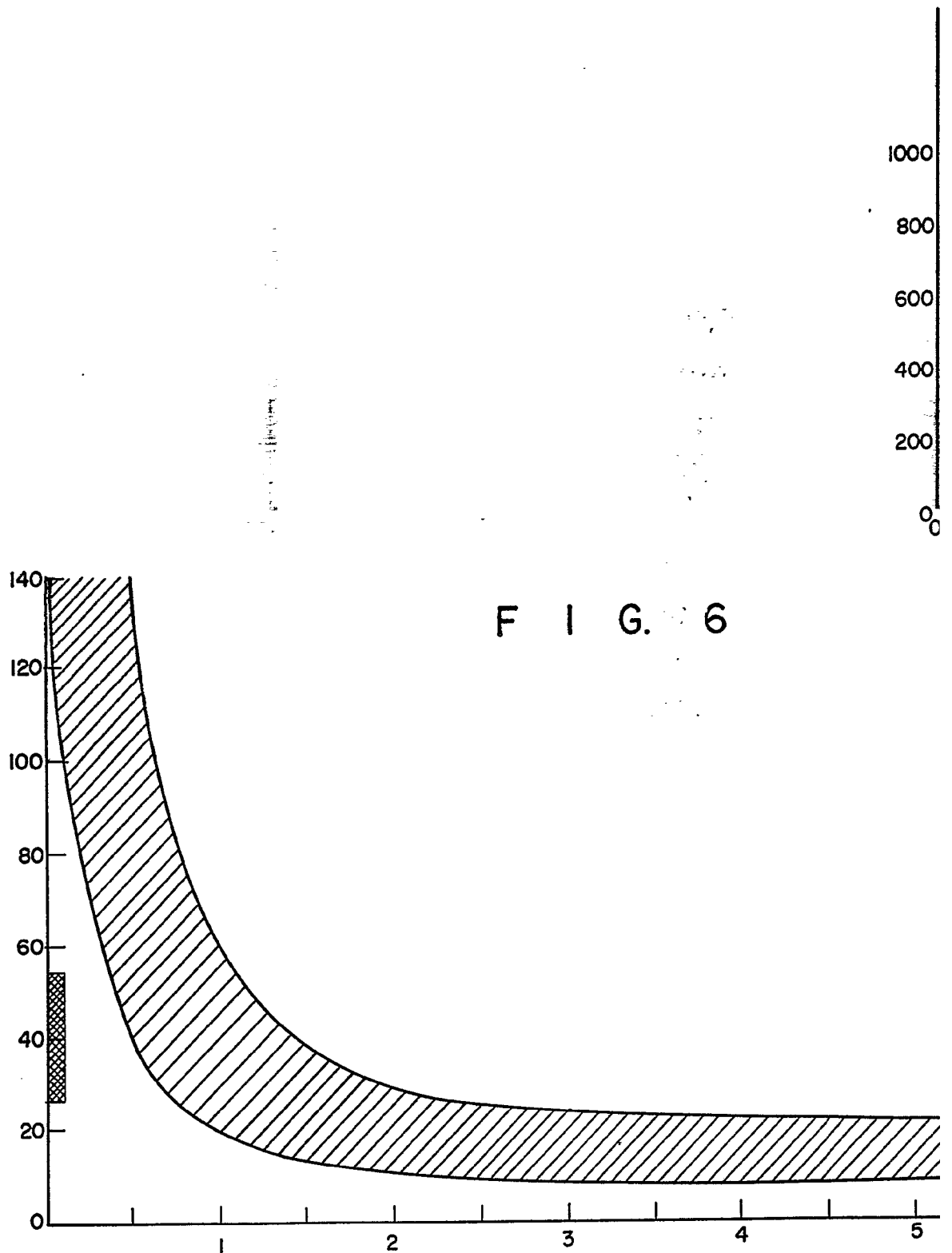


F I G. 5

Fernando de Elizaburu
Per Poder.



Fernando de Elizburu
Per Fodder



F I G. 6

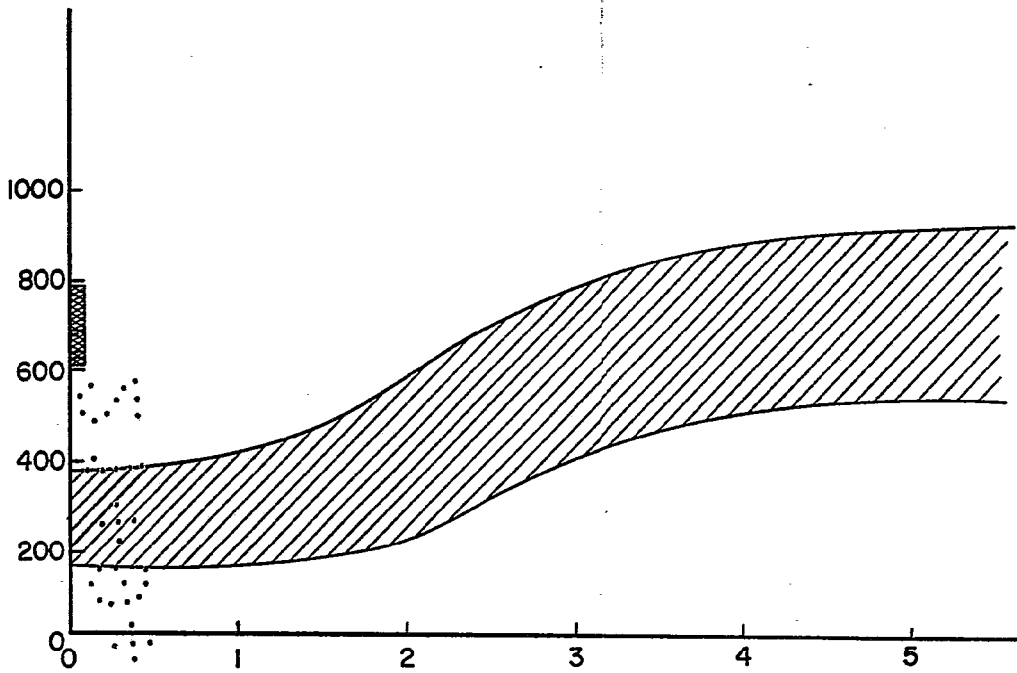
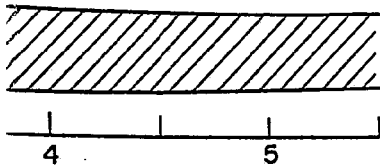


FIG. 7

5



Fernando de Elizaburu
Per Poder