



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	480784		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			22.5.79		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	908.623		23.5.78		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C23C17/00		

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA PRODUCIR UN RECUBRIMIENTO SOBRE UN SUSTRATO METALICO"	

71	SOLICITANTE (S)
UNION CARBIDE CORPORATION	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
270, Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de America

72	INVENTOR (ES)
Merle Howard Weatherly	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 71.930)	

BAD ORIGINAL

La presente invención se refiere a materiales de recubrimiento resistentes al desgaste y a la corrosión, métodos para aplicarlos y artículos recubiertos resultantes. Más particularmente, esta invención se refiere a materiales de recubrimiento que contienen aleaciones a base de níquel y carburos metálicos que se hacen reaccionar in situ para formar un recubrimiento que está completamente sellado y proporciona excelente resistencia al desgaste.

En toda esta memoria descriptiva, se hará referencia a técnicas de plasma y "d-gun" (pistola d) para depositar composiciones de recubrimiento. Las técnicas de depósito de plasma se describen en la patente estadounidense 3.016.447, emitida el 9 de enero de 1962. Las técnicas de d-gun (pistola de detonación) se describen en la patente estadounidense 2.714.563 emitida el 2 de agosto de 1955. La revelación de dichas técnicas se incorpora en esta memoria como referencia.

Muchas aplicaciones industriales tienen necesidades en aumento de superficies de superior resistencia al desgaste y a la corrosión. Esto es particularmente así en el caso del desgaste abrasivo en un ambiente corrosivo. Se han usado con éxito materiales sólidos sinterizados de carburo de tungsteno-cobalto sólidos, sinterizados, o similares, con durezas muy elevadas como componentes sólidos o como insertos en algunas aplicaciones, pero en muchas situaciones su uso es impráctico debido a su falta de dureza estructural;

alto costo o dificultades de fabricación. En tales situaciones la única solución práctica es una capa superpuesta o recubrimiento sobre un sustrato metálico. Las composiciones de revestimiento duro depositadas por soldadura son el tipo más común de capas superpuestas que se usan en ambientes abrasivos. Una variedad de técnicas de soldar es usada para depositar estos materiales, pero la soldadura oxi-acetilénica o la metalización por soplete con el uso de alambre, varilla o polvo es probablemente lo que tiene uso más difundido. Una técnica común es depositar los materiales en uno o más pasadas de soldadura y luego refundir o fusionar el depósito subsiguientemente con el mismo soplete de soldar o uno diferente o, en algunos casos, por hornado. Todas las técnicas de soldadura comprenden cierta fusión de la superficie del sustrato y por consiguiente la dilución del depósito con metal del sustrato.

Las composiciones de revestimiento duro de uso más común están listadas por la American Society for Metals (ASM) en Metal Progress, Vol. 112, No. 6, Nov. 1977, pág.49. Los materiales de revestimiento duro de clase 5 de ASM que contienen 75 a 96 por ciento ponderal (en adelante todas las composiciones se dan en porcentaje ponderal) de carburo de tungsteno como cristales o granos no fundidos en una aleación con base de cobalto son los más resistentes al desgaste, pero generalmente son muy quebradizos con poca resisten

cia al choque mecánico y son difíciles de aplicar sin resquebrajamiento, oxidación excesiva, etc. Los materiales de revestimiento duros más resistentes a la abrasión que los siguen son las aleaciones de la clase 4 de ASM que consisten en aleaciones con base de Ni (níquel) y Co (cobalto). Las aleaciones con base de Co de la sub-clase 4A contienen W (tungsteno) y C (carbono) en solución y por consiguiente pueden formar una fracción de volumen limitado de carburo de tungsteno por precipitación durante el enfriamiento. Estas capas superpuestas, así como las de la clase 5, generalmente se aplican usando una cobertura de fundente, un manto de gas inerte o algún otro medio para minimizar la oxidación durante el depósito y la fusión subsiguiente. Las aleaciones con base de Ni de la subclase 4B se conocen como "auto-fundentes" y contienen B (boro) y Si (silicio) para formar su propio fundente. Durante el depósito inicial o la refundición posterior al depósito, la mayoría de estos elementos fundentes se combinan con óxidos metálicos y flotan hasta la superficie del depósito formando una escoria. Aunque las aleaciones auto-fundentes son usadas normalmente por sí mismas, ocasionalmente son combinadas en una mezcla con granos de carburo de tungsteno sin fundir para mejorar la tenacidad de las aleaciones de revestimiento duras de la clase 5. Un ejemplo reciente es el de las patentes estadounidenses Nos 4.013.453 y 4.075.371 a nombre de Patel, en las cuales una

aleación con base de níquel que contiene 0,5 a 5 de B y 0,5 a 6 de Si es mezclada con aglomerado WC-Ni y pulverizada con soplete. Patel evita intencionalmente una reacción significativa entre las partículas de WC y la matriz metálica para conservar el tamaño de polvo y la distribución iniciales de los granos de WC.

Las aleaciones autofundentes usadas más comúnmente contienen hasta 3,5 de B y hasta 4,5 de Si. En la patente estadounidense 2.875.043, Tour enseña que las aleaciones con base de Ni que contienen hasta 6 de B y Si son para el caso especial de las aleaciones de esta invención que contienen, además, 3 a 10 de Mo (molibdeno) y 3 a 8 de Cu (cobre). Esto último presumiblemente aumenta la fluidez de estas aleaciones autofundentes que en lo demás son usadas convencionalmente. No enseña el uso de estas aleaciones con una fase dura de carburo o para cualquier otra finalidad que la soldadura de revestimiento por pulverización y fusión de la capa, con refundición incluida.

En la patente estadounidense 3.341.337 Quass enseña la mezcla de ácido bórico con Ni, Co o Fe (hierro) en polvo base para metalización con soplete (revestimiento duro oxiacetilénico), con una mezcla de granos de carburo de tungsteno o sin ellos, para impedir la oxidación durante el depósito. La mayor parte del ácido bórico se pierde intencionalmente por vaporización o como escoria. No está destinado a reac

cionar con el depósito ni a formar parte del mismo.

En la patente estadounidense 3.025.182 Schrewelius enseña la producción de un recubrimiento resistente a la corrosión no poroso mediante pulverización con llama de oxiacetileno de una mezcla de un metal y 2 a 40 de B o de un compuesto con contenido de boro. Específicamente enseña que ambos componentes tienen un punto de fusión superior a  $1300^{\circ}\text{C}$  y que la mayor parte del boro es volatilizada como ácido bórico como resultado de su acción de fundente. Esto tiene particular importancia, enseña, dado que el B con frecuencia es perjudicial para los depósitos finales.

Noguchi y otros, en Nippon Tungsten Review, Vol.1 (Sept. 1974) páginas 54 a 58 han descrito una variante de la mezcla autofundente de WC (carburo de tungsteno) normal para pulverización al oxiacetileno, a saber un polvo en prealeación que contiene más de 25 WC, 8 a 12 de Cr (cromo), 2 a 4 de Fe, 5 a 6 de (B + Si + C), y el resto Ni. La cantidad específica de B, Si y C no se especifica y presumiblemente podría ser cero para cualquiera. Aunque se informa sobre recubrimientos densos con mejor resistencia al desgaste que las aleaciones autofundentes mezcladas con WC, la dureza del recubrimiento (menos de 1000 DPH<sub>300</sub>) (todos los valores de dureza se dan en adelante en  $\text{kg}/\text{mm}^2$  medidos en la escala de dureza con pirámide de diamante, con una carga de 300 g), es todavía inferior que los recubrimientos de WC-Co con pisto-

la de detonación (d-gun) convencional.

A pesar de todo el esfuerzo que se ha dedicado a las capas superpuestas o recubrimientos duros depositados por soldadura, ninguno se ha aproximado a los carburos de tungsteno sinterizados en resistencia al desgaste. Sin embargo se los usa vastamente cuando no se pueden aplicar productos sinterizados.

Otro tipo de material, los recubrimientos de plasma y de pistola de detonación, se ha utilizado desde hace muchos años para aplicaciones resistentes al desgaste que sólo requieren recubrimientos delgados relativamente, por lo general de 50,8 a 508 micrones de espesor, y dureza moderada, hasta aproximadamente 1200 DPH<sub>300</sub> pero generalmente menos de 1000 DPH<sub>300</sub>. Una de las clases de composiciones más útiles para esta finalidad ha sido la familia de recubrimientos de carburo de tungsteno-cobalto (generalmente con 10 a 25% ponderal de cobalto). Como con todos los recubrimientos de plasma y pistola de detonación, estos recubrimientos de carburo de tungsteno-cobalto tienen cierta porosidad interconectada. Esta porosidad reduce la resistencia a la corrosión del recubrimiento y, en cierto grado, su resistencia al desgaste, particularmente su resistencia al desgaste abrasivo. Así, si bien estos recubrimientos se usan con mucho éxito en una amplia variedad de situaciones de desgaste de adhesivos, se los ha usado con éxito mucho más limitado en ambientes abra-

sivos severos.

Se han adaptado composiciones similares a las aleaciones de revestimiento duro autofundentes para depósito con plasma donde generalmente se usan sin una fusión posterior al depósito del recubrimiento. Simplemente aumentan la fluidez de las partículas de polvo en fusión según impactan sobre la superficie que es recubierta y facilitan potencialmente el enlace de partícula a partícula a través de una acción fundente localizada. El resultado es presumiblemente un recubrimiento más denso y fuerte con menos porosidad interconectada. Las composiciones típicas para esta clase de aplicación contienen boro, silicio o fósforo, tanto para actuar como reductor (agente fundente) como para hacer descender el punto de fusión y aumentar la fluidez de los metales usados, como en el caso de aleaciones autofundentes de revestimiento duro. El boro generalmente está presente hasta aproximadamente el 3,5% ponderal y el silicio hasta aproximadamente el 4% ponderal. El fósforo se usa con menos frecuencia que el boro o el silicio. Si bien se ha logrado cierto éxito en el depósito de plasma para aumentar la densidad y la resistencia de los depósitos usando estas composiciones denominadas autofundentes, no se ha logrado un sellado completo y no se ha observado ningún fortalecimiento sustancial debido a la formación de nuevas fases con contenido de silicio o de boro.

El uso de las mismas aleaciones autofundentes mez-

cladas con un polvo de carburo de tungsteno-cobalto para depósito de plasma de un recubrimiento también es conocido en el arte. Como en el caso del uso de aleaciones autofundentes por sí mismas, los recubrimientos mezclados pulverizados con plasma no son refundidos ni fusionados después de depositarlos, y nuevamente la finalidad del componente autofundente es aumentar la fluidez en un intento por reducir la porosidad y actuar como un agente reductor localizado. Un recubrimiento pulverizado con plasma particularmente complejo es enseñado por Cromwell y otros, en la patente estadounidense No. 3.936.295, que consiste en una aleación de componente de carburo de tungsteno (15 a 39% ponderal), níquel-aluminio (0 a 10,5% ponderal) y níquel-molibdeno (26,7 a 85% ponderal) y una aleación autofundente (0 a 47,8% ponderal). La base de esta invención es la inclusión de los componentes Ni-Al y Ni-Mo que reaccionan exotérmicamente. Aunque es un componente no esencial de la invención, la aleación autofundente, cuando se usa, contiene 2,75 a 4,75 de B y 3,0 a 5,0 de Si realizando estos elementos su habitual acción autofundente.

Se han intentado una variedad de métodos en un esfuerzo para llenar o infiltrar la porosidad de diversos recubrimientos u otros cuerpos porosos. Por ejemplo, la porosidad en los recubrimientos por plasma o pistola-d ha sido llenada con diversos compuestos orgánicos (tales como los epóxidos) para mejorar la resistencia a la corrosión a baja

temperatura; sin embargo, aproximadamente a los 260°C o menos, estos materiales se descomponen y pierden su eficacia como agente sellador. Además, estos agentes selladores solamente pueden penetrar en el recubrimiento con dificultad y rara vez sellan completamente todo el espesor del recubrimiento. Aportan muy poca, o ninguna, resistencia mecánica al recubrimiento y se ha demostrado que virtualmente no agregan nada a la resistencia a la abrasión del recubrimiento.

Goetzel y otros, en las patentes estadounidenses 2.942.970, 2.581.252 y 2.752.666 enseña un método de producir un cuerpo estructural de carburo (no un recubrimiento) produciendo primero un esqueleto muy poroso (30 a 70 por ciento de porosidad, más de lo que se puede obtener por plasma o pistola-d) del carburo con una baja fracción de aglomerante metálico y luego infiltrando este esqueleto con una aleación con base de Ni, Co o Fe dúctil, resistente al calor y la corrosión. No se menciona en dicha referencia el uso de B, Si, o P (fósforo) en el infiltrante y, por necesidad, se los debe excluir en cualquier cantidad sustancial para satisfacer el requisito de resistencia al calor y elevada ductilidad. Goetzel y otros, en la patente estadounidense 2.612.442 enseña un recubrimiento resistente a la corrosión de Cr, Zr (zirconio), Al (aluminio) o Si, para los cuerpos de carburo totalmente infiltrados precedentes, principalmente por cementación en paquete. En otro método de recubrimiento estos cuerpos total-

mente infiltrados, según Goetzel y otros, en la patente estadounidense 2.899.338, se enseña la realización del recubrimiento del cuerpo de carburo infiltrado totalmente denso con una capa inferior o capa de adhesión de una aleación de base de Fe, Co o Ni con 0-20 de Mg (magnesio), 0-5 de B, 0-12 de P, 0-4 de Si, 0-2 de Mn (manganeso), 0-2 de Mn (manganeso), 0-2 de C, no excediendo los elementos de la aleación el 20 por ciento de la composición total. Esta capa de adhesión es luego recubierta con un recubrimiento primario del tipo de Ni-Cr 4 a 10 veces más grueso que la capa inferior, y la parte recubierta es tratada térmicamente para difundir el recubrimiento de adhesión en el recubrimiento primario y el material de base. Se usan B, Si y P principalmente para hacer descender el punto de fusión de la capa de adhesión para permitir la difusión/infiltración del recubrimiento primario sin fundirlo. No se enseña reacción con el recubrimiento primario ni el material de base ni el uso de B, Si ó P de otro modo que como depresor del punto de fusión y no hay criticalidad del contenido de B, Si o P aparte de que sean suficientes para deprimir el punto de fusión.

En la patente estadounidense 3.743.556, Breton usa una técnica algo similar porque primero deposita una aleación de base de Fe, Ni o Co sobre un sustrato, luego una capa de material de "carga" (diamante, WC, TaC, aleaciones duras, boruros, etc.), siendo mantenidas en su sitio ambas capas con

un aglomerante orgánico. Al calentar, el aglomerante orgánico se descompone y la primera capa se funde y se infunde en la capa externa. Breton no revela ningún dato que caracterice a su producto final en términos de dureza o resistencia al desgaste. El solicitante ha encontrado que empleando técnicas similares a las enseñadas por Breton se obtiene el resultado de un recubrimiento con una dureza inferior a 1000 DPH<sub>300</sub>.

También es conocido en el arte que las estructuras de metal poroso (no recubrimientos) se pueden infiltrar con un metal con punto de fusión inferior; por ejemplo, Gebaurer, patente estadounidense 1.342.801, que usó simplemente un metal de punto de fusión más bajo, o Bourne, en la patente estadounidense 2.401.221, quien enseña la infiltración de briguetas de hierro compactadas porosas con cobre presaturado con hierro para minimizar la reacción.

Sin embargo, ninguno de los métodos precedentes han provisto, ya sea individualmente o en combinación, métodos o materiales que mejoren grandemente la resistencia al desgaste abrasivo y a la corrosión de los recubrimientos. Es la intención de esta invención, por lo tanto, proveer un dispositivo de recubrimiento único que es completamente sellado, para proveer protección contra la corrosión, y tiene excelente resistencia al desgaste, aproximándose o igualando a la del carburo de tungsteno sólido sinterizado.

La invención se basa en el descubrimiento de que tales recubrimientos extremadamente resistentes al desgaste y la corrosión se pueden realizar haciendo reaccionar aleaciones con base de Ni únicas con una variedad de recubrimientos con base de carburo in situ, y sobre el descubrimiento ulterior de que la estructura y la dureza del recubrimiento depende de una relación crítica de densidad a contenido de boro, como se describirá con más detalle en adelante.

Una modalidad de realización de la invención consiste en un método para producir recubrimientos resistentes al desgaste y la corrosión. Existen dos métodos principales de producir los recubrimientos de esta invención, aunque los que son expertos en el arte pueden desarrollar variantes útiles dentro del alcance de la invención. Un método, por conveniencia denominado método de dos capas, consiste en depositar primero mediante plasma o pistola-d una capa de carburo de metal (con aglomerante metálico o sin él), depositar luego mediante una variedad de medios una segunda capa de una aleación con base de Ni reactiva y finalmente tratar por calor el artículo recubierto para hacer fundir la segunda capa, penetrar la primera capa y reaccionar con la misma. El segundo método, denominado por conveniencia el método de una capa, consiste en depositar, mediante plasma o pistola-d, una mezcla de un carburo de metal (con un aglomerante de metal o sin él) y un metal reactivo con base de Ni y luego tratar por

calor al artículo recubierto para hacer fundir al metal reactivo y reaccionar con el componente de carburo de metal. Se puede usar cualquier método con sustratos de base de Fe, Ni o Co. Una cantidad limitada de difusión y/o reacción con el sustrato se produce y aumenta la fuerza de adhesión del recubrimiento. Se debe observar que las técnicas de depósito de plasma o pistola-d dan por resultado una capa con mayor densidad del 75 por ciento de lo teórico.

Otra modalidad de realización consiste en un novedoso polvo como materiales de partida para proveer el recubrimiento resistente al desgaste y la corrosión de la invención. En el método de dos capas de la presente invención, la primera capa consiste en un carburo de metal que puede ser carburo de tungsteno, cromo, vanadio, hafnio, titanio, zirconio, niobio, molibdeno o tantalio, o mezclas o compuestos de los mismos. El carburo de metal puede usarse con hasta el 25% ponderal de un aglomerante metálico como Co, Ni, Fe o sus mezclas o aleaciones. El metal reactivo de la segunda capa es una novedosa aleación con base de níquel con un contenido de boro inusualmente alto. La composición específica varía con el carburo de metal específico, el método de depósito y el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico, pero está dentro del margen de 3,0 a 18,0 de B, 0 a 20 de Cr, 0 a 6,0 de Si, 0 a 5 de Fe, siendo el resto Ni, cuando la densidad de la primera capa en el método de dos capas, tal como

se depositó es superior al 95 por ciento de lo teórico. El margen de boro es de 6,0 a 18,0 cuando la densidad se halla entre el 75 y el 95 por ciento de lo teórico. El carburo de metal comprende del 40 al 75% ponderal de la composición total de las dos capas.

En el método de una capa el novedoso polvo de partida consiste en una mezcla del carburo de metal enumerado precedentemente y los metales reactivos. (El carburo de metal comprende del 75 al 40% ponderal de la composición total.)

Otra modalidad de realización de la invención consiste en un recubrimiento sobre un sustrato producido de acuerdo con la invención que tiene una dureza superior a 1000 DPH<sub>300</sub> y no tiene porosidad interconectada.

El uso de plasma o pistola-d para depositar la primera capa en el método de dos capas es crítico debido a que es necesario que esta primera capa tenga una densidad superior al 75 por ciento de lo teórico (mucho mayor que los cuerpos porosos enseñados por Goetzl o la técnica de capa enseñada por Breton) para lograr un recubrimiento final virtualmente denso por completo. La segunda capa en el método de dos capas se puede aplicar por depósito con plasma o pistola-d, igualmente pero alternativamente se puede aplicar mediante otros métodos tales como suspensiones, electroforesis, depósito físico en fase de vapor o pulverización iónica. En el método de una capa el depósito por plasma o pistola-d para lograr una

densidad inicial superior al 75 por ciento, también para asegurar una estructura final que esté sustancialmente libre de poros y tiene la dureza necesaria. Los métodos que utilizan polvo convencionales tales como suspensiones o electroforesis no pueden lograr una densidad tan elevada. El depósito físico en fase de vapor no puede depositar carburos y las técnicas de pulverización iónica, aunque quizás sean técnicamente posibles, serían imprácticas. Esta invención, por lo tanto, se puede distinguir de gran parte del arte anterior sobre la base de la densidad de una capa inicial solamente.

Las microestructuras de los recubrimientos resultantes son muy complejas y dependen de la composición y la proporción específicas del carburo de metal, del metal reactivo y el sustrato. No se comprenden totalmente. Generalmente se observa que los metales reactivos de esta invención no solamente humedecen a los carburos de metal (y penetran en los poros de la primera capa en el método de dos capas), sino que reaccionan con los carburos de metal, cambiando drásticamente la composición y la morfología del recubrimiento total. Esta reacción puede adoptar la forma de disolución del carburo de metal seguida por precipitación de nuevas fases o, en cierto grado, la misma fase en una nueva morfología, o puede comprender una reacción en estado sólido. No solamente resulta una distribución uniforme de carburos, sino una distribución uniforme de boruros y/o boro-carburos metálicos comple-

jos. Además, el recubrimiento se vuelve virtualmente denso por completo con cualquier fracción de pequeño volumen de porosidad remanente completamente encapsulada. Como resultado, el sustrato está completamente protegido de la corrosión, y la corrosión del recubrimiento está limitada a la superficie exterior.

El descubrimiento de que tales reacciones son útiles es sorprendente en vista del arte establecido de infiltración de cuerpos o recubrimientos porosos a la vez que deliberadamente se trata de evitar o minimizar las reacciones; por ejemplo, como en Goetzl, Breton, Patel, Gebaurer y Bourne. Los metales reactivos de esta invención también son distintivamente diferentes que las aleaciones autofundentes usadas en combinación con carburos de metal para depósito con plasma o hasta pulverización oxiacetilénica (Noguchi, ASM, Goetzl, etc.) dado que el contenido de boro es mucho más alto para los recubrimientos con plasma (como densidad depositada del 75 al 95 por ciento de lo teórico). La retención y utilización de una alta concentración de boro es distintivamente diferente que las enseñanzas de Schrewelius y Quass quienes trataron de asegurar la eliminación del boro durante el depósito para impedir efectos perjudiciales. También es distintivamente diferente que la enseñanza y la práctica de aleaciones autofundentes, dado que el boro en los metales reactivos de esta invención están destinados a formar fases duras tales

como boruros y borocarburos complejos y no a ser consumidos como un fundente.

Los espesores de recubrimiento en el método de dos capas parecen estar limitados a aquellos encontrados normalmente en el depósito con plasma o pistola-d; es decir, aproximadamente 508 a 762 micrones. Esta limitación está en función de la composición específica, los parámetros de recubrimiento y la geometría del sustrato y se debe a las tensiones residuales acumulativas generadas durante la deposición. Sin embargo, en el método de una capa, se ha encontrado sorprendentemente que se pueden depositar recubrimientos extremadamente gruesos, con frecuencia excediendo los 2,54 milímetros. Esta ventaja significativa del método de una capa sobre el de dos capas está contrabalanceada en cierto grado por los recubrimientos ligeramente más duros obtenidos con las mismas composiciones usando el método de dos capas.

Una de las principales modalidades composicionales de realización de esta invención utiliza carburo de tungsteno como carburo de metal. Cuando se emplea el método de dos capas, consiste en aplicar primeramente un recubrimiento de carburo de tungsteno-cobalto mediante deposición con plasma o pistola de setonación y luego aplicar un segundo recubrimiento de un metal reactivo con base de níquel mediante deposición con plasma o pistola-d o por suspensión, electroforesis, etc., y finalmente calentar el artículo recubierto en

un vacío o gas inerte a una temperatura suficiente (por ejemplo, aproximadamente 950 - 1200°C) para que el segundo recubrimiento se funda, penetre en el primer recubrimiento y reaccione con el mismo. La composición de polvo para el primer recubrimiento es equivalente de carburo de tungsteno y 0 a 25 de cobalto. El contenido específico de carbono puede estar comprendido entre aproximadamente 4,60 y 6,13 cuando se usa WC estequiométrico o aproximadamente 3,20 a 6,13 cuando parte del carburo es no estequiométrico. Puede contener hasta 2,0 de Fe y una cantidad razonable de vestigios de impurezas. Así, el primer recubrimiento de carburo de tungsteno-cobalto puede consistir en una mezcla de fases de WC, W<sub>2</sub>C y M<sub>6</sub>C (Co<sub>3</sub>-W<sub>3</sub>C, etc.) con el resto del cobalto en forma metálica. La composición del polvo para el segundo recubrimiento es de 3,0 a 18,0 de B, 0 a 6,0 de Si, 0 a 20 de Cr, 0 a 5,0 de Fe y el resto es Ni. Los márgenes preferidos para los dos recubrimientos son para el primer recubrimiento el equivalente de carburo de tungsteno- 10 a 25 de Co y para el segundo recubrimiento 6,0 a 11,0 de B para plasma o 3,0 a 11,0 para pistola d, 2,0 a 4,0 de Si, 3,0 a 15,0 de Cr, 0 a 2,0 de Fe y el resto Ni. Se debe reconocer que es posible cierto desplazamiento o cambio en la composición durante el depósito con plasma o pistola-d. La relación del segundo recubrimiento al primer recubrimiento está en función de las composiciones específicas de la aleación usadas para cada recubrimiento. En espe-

sor, la relación oscila desde aproximadamente 0,2 a 1,2 con un margen preferido de 0,3 a 1,0. Esto corresponde a una relación de aproximadamente 0,09 a 0,65. La composición del sustrato para cualquiera de estos sistemas de recubrimiento puede ser cualquiera aleación de base de hierro, níquel o cobalto.

Cuando el carburo de metal elegido es carburo de tungsteno y se emplea el método de una capa, la invención consiste en depositar por deposición con plasma o pistola de un recubrimiento compuesto de una mezcla de dos o más componentes. Un componente consiste esencialmente en carburo de tungsteno-0 a 15 de Co. Este componente puede consistir en una mezcla de fases de WC,  $W_2C$  y  $M_6C$  (Co. W C, etc.) con el resto del cobalto en forma metálica. Una pequeña cantidad de hierro u otros elementos puede estar presente en este componente. El contenido específico de carbono puede estar comprendido entre aproximadamente 4,60 y 6,13 cuando se usa WC estequiométrico hasta aproximadamente 3,20 a 6,13 cuando parte del carburo es no estequiométrico. Puede contener hasta 2,0 de Fe y una cantidad razonable de vestigios de impurezas.

El segundo componente puede ser una aleación simple o una mezcla de aleaciones con una composición total de 3,0 a 18,0 de B, 0 a 6,0 de Si, 0 a 20,0 de Cr, 0 a 5,0 de Fe. Un ejemplo de una mezcla de aleaciones sería de 40 a 60% ponderal de una aleación de 14,0 a 19,0 de B, 0 a 3,5 de

Fe, 0 a 1,0 de Si, y el resto níquel, y 60 a 40% ponderal de una aleación de 2,0 a 4,0 de B, 2,0 a 6,0 de Si, 1,0 a 5,0 de Fe, 0 a 20,0 de Cr, el resto níquel. La mezcla de componentes consiste en 75 a 55 por ciento del primer componente (carburo de tungsteno) y 25 a 45 por ciento del segundo componente (metal reactivo). El recubrimiento se puede aplicar a cualquier sustrato de aleación con base de hierro, níquel o cobalto.

Una vez aplicado el recubrimiento, el componente es tratado térmicamente a una temperatura superior a 950°C durante un tiempo suficiente para causar la reacción y/o difusión entre los componentes del recubrimiento. Una cantidad limitada, pero importante, de difusión/reacción se produce con el sustrato.

Las microestructuras de los recubrimientos resultantes después del tratamiento térmico son muy complejas y no se las comprende plenamente. Los recubrimientos preparados por el método de dos capas consisten generalmente en cuatro zonas. La zona más externa contiene algunas partículas grandes angulares en una matriz metálica con una fina dispersión de partículas muy pequeñas, la segunda zona contiene partículas angulares algo menores que la zona externa y también una dispersión de partículas muy finas en una matriz metálica, la tercera zona consiste en un gradiente de partículas en una matriz metálica, aumentando desde el sustrato hacia afuera, y

finalmente, la cuarta zona es una banda angosta de interdifusión/reacción con el sustrato. El análisis de rayos X sugiere que las fases predominantes en las primeras tres zonas son las ilustradas en la Tabla I siguiente.

Tabla I

Zona	Fases Mayores	Fases Menores	Dureza, DPI <sub>300</sub>
Externa	$W_2M'B_2, \eta$	WC	1300-2200
Segunda	WC	$W_2M'B_2 + \eta$	1200-2000
Tercera	$W_2M'B_2, \eta$	WC	300-700

donde  $M' = Co, Ni$

$$\eta = \eta_1 = \eta_2 \text{ carburos } (M'_6C)$$

$$\eta_1 = M_4W_2C \text{ o } M_3W_3C$$

$$\eta_2 = M_2W_4C$$

Las durezas típicas de las diversas zonas también se ilustran en la tabla I.

Las microestructuras de recubrimientos realizados por el método de una capa también son muy complejas y no se comprenden completamente. La porción mayor externa del recubrimiento, consiste en una dispersión de partículas duras angulares bastante gruesas, presumiblemente WC, y una dispersión más fina muy densa de varios tipos de partículas, todas en una matriz metálica. Una zona interna angosta consis-

te en una cantidad sustancial de una fase dura que puede estar presente como bloques grandes de partículas casi continuas o una dispersión fina de partículas, dependiendo de la composición específica y del tratamiento térmico usado. Finalmente, hay una zona estrecha de interdifusión entre el recubrimiento y el sustrato. Las durezas típicas de la zona más externa son de 1000 a 1800 DPH<sub>300</sub>.

Una amplia variedad de otros sistemas de carburo pueden ser usados, por supuesto, con ventaja con esta invención. Por ejemplo, se han obtenido excelentes microestructuras y dureza con los sistemas TiC y VC/WC. La elección óptima de un carburo dado dependerá del ambiente específico de desgaste y corrosión que se usará y la economía relativa de los sistemas de recubrimiento.

#### Ejemplos

Siguen varios ejemplos de esta invención con el fin de dar enseñanza a quien sea experto en el arte sobre la manera de poner en práctica la invención. Los ejemplos no están destinados en modo alguno a limitar el alcance de la invención.

#### Ejemplo 1

Se recubrieron probetas de 12,7 x 12,7 x 25,4 mm de acero AISI 1018 (nominalmente 0,18 de C; 0,75 de Mn y el resto Fe) primeramente sobre una cara de 12,7 x 25,4 con aleación 1 hasta un espesor de 127 micrones a 508 micrones,

como se ilustra en la tabla II.

Aleación 1 = W-11 Co - 4,1 C (Carburos de tungsteno + cobalto).

Luego se pulverizó con plasma la aleación 2 sobre el primer recubrimiento hasta diversos espesores según se da en la tabla II.

Aleación 2 = Ni - 9,3 de B - 2,7 de Si - 3,2 de  
Cr - 2,3 de Fe

Estos recubrimientos fueron entonces tratados térmicamente en vacío durante, ya sea una hora a 1100°C, una hora a 1160°C, o cinco minutos a 1160°C. Los recubrimientos al cabo del tratamiento térmico tenían las durezas ilustradas en la tabla II. Se encontró que la relación del segundo recubrimiento al primer recubrimiento es muy importante para desarrollar las mejores microestructuras en el recubrimiento final. Si la cantidad del segundo recubrimiento en relación al primer recubrimiento es insuficiente, el primer recubrimiento no será penetrado completamente y el recubrimiento total no estará bien adherido al sustrato. Esto se produjo en las probetas de todos los recubrimientos menos los más delgados realizados primeramente cuando la relación ponderal era de 0,30 o menos. Se desarrollaron buenas microestructuras cuando la relación fue de 0,35 ó 0,40, aunque se prefiere la relación 0,40 dado que la relación 0,35 tendía a exhibir bandas ricas en metal que eran más blandas que el resto del re-

cubrimiento. La dureza de los recubrimientos con una relación de 0,45 fue inferior a las de 0,35 ó 0,40 excepto en el tratamiento térmico a más baja temperatura. Los recubrimientos tratados térmicamente a 1100 ó 1160°C durante una hora fueron similares con la excepción de los recubrimiento de relación 0,45 mientras que los que se mantuvieron en el tiempo más breve de cinco minutos a 1160°C tenían durezas algo menores. Un examen de las microestructuras y las durezas indica que la relación ponderal 0,30 a 0,45 es útil, pero que la relación de aproximadamente 0,35 a 0,40 es preferida.

Véase la tabla II en la página siguiente.

TABLA II

Espesor Recubrimiento (micrones)		Relación Espesor 2:1	Relación ponderal 2:1	Dureza, DPH <sub>300</sub>		
Alcación 1	Alcación 2			1160°C/60m	1160°C/5m	1100°C/60m
127	76,2	0,6	0,30	739-1790		635-1397
	88,9	0,7	0,35	695-1897		1488
	101,6	0,8	0,40	1574		1697
	114,3	0,9	0,45	1510		1542
254	152,4	0,6	0,30	1724	1442	1552
	177,8	0,7	0,35	1746	1564	1591
	203,2	0,8	0,40	1527	1407	1591
	228,6	0,9	0,45	1296	1167	1447
381	228,6	0,6	0,30	1635		1641
	266,7	0,7	0,35	1512	1409	1602
	317,5	0,8	0,40	1310	1267	1534
	342,9	0,9	0,45	977	1071	1541
508	304,8	0,6	0,30	1443		1597
	355,6	0,7	0,35	1404		
	406,4	0,8	0,40	1142		1489
	457,2	0,9	0,45	901		1217

Ejemplo 2

Se recubrieron probetas de 12,7 x 12,7 x 25,4 milímetros de acero AISI 1018 primeramente sobre una cara de 12,7 x 25,4 milímetros con aleación 1 a los espesores indicados en la tabla III con un sopleta de pulverización con plasma. Se aplicó entonces un segundo recubrimiento sobre el primero a los espesores indicados en la tabla III también por pulverización con plasma. Las composiciones usadas para la segunda capa de recubrimiento fueron:

Aleación 3 Ni - 7,0 de Cr - 3,5 de B - 4,5 de Si  
3,0 de Fe

4 Ni - 15,6 de B

5 Ni - 3,8 de Cr - 6,0 de B - 2,5 de Si

6 Ni - 3,8 de Cr - 9,4 de B

Se usaron diversas relaciones de espesor del segundo recubrimiento al primer recubrimiento como lo indica la tabla III. Las probetas recubiertas fueron entonces tratadas térmicamente a 1100 a 1160°C durante 1 hora al vacío. Debido a que el tratamiento térmico no había sido optimizado, hubo algunas áreas de alto contenido metálico y baja dureza; sin embargo, las durezas predominantes se dan en la tabla III. Las microestructuras específicas se encontró que estaban en función de la relación del segundo recubrimiento al primer recubrimiento. En el caso de la aleación 3 se encontró que todos los recubrimientos tenían una capa externa porosa y, bajo

las condiciones usadas, que la tensión residual del recubrimiento final era tal que aquellos recubrimientos con una relación de espesor de segundo recubrimiento a primer recubrimiento superior a 0,8 se levantaba durante el recubrimiento. Aquellos de inferior relación exhibieron cierta porosidad en la zona externa del recubrimiento. Cuando se usó aleación 4 para el segundo recubrimiento se observó una reactividad mucho más alta con el primer recubrimiento y el sustrato. Cuando se usó una alta relación de segundo recubrimiento a primer recubrimiento, se encontraron partículas extraordinariamente grandes en la zona externa acompañadas por un margen bastante grande de valores de dureza en esta zona. Con relaciones más bajas, o tratamiento térmico a menor temperatura, no obstante, se obtuvieron microestructuras más uniformes con durezas uniformes muy altas. El uso de la aleación 5 dio por resultado microestructuras generalmente aceptables pero altas concentraciones ocasionales de infiltrante en la primera mitad del recubrimiento a altas relaciones de segundo recubrimiento a primer recubrimiento. Cuando se usó la aleación 6 como segundo recubrimiento dio por resultado microestructuras aceptables en todas las relaciones, de modo que la presencia de una cantidad significativa de Si no es necesaria.

Véase la tabla III en la página siguiente.

TABLA III

Segundo Recubrimiento*	Relación espesor		Relación ponderal		Dureza, DPH <sub>300</sub>	
	Zda. cat.	Lra. cat.	Zda. cat.	Lra. cat.	1160°C/60m	1100°C/60m
Alloy 3	0,6		0,32		1422	
	0,7		0,37		1446	
	0,8		0,42		1663	
Alloy 4	0,9		0,47		1575	
	0,6		0,28		980	1704
	0,7		0,32		1017	
Alloy 5	0,8		0,37		837	
	0,9		0,41		1330	2013
	0,6		0,33		1790	
Alloy 6	0,7		0,38		1860	
	0,8		0,43		2228	
	0,9		0,49		2013	
Alloy 6	0,6		0,30		1682	
	0,7		0,36		1768	
	0,8		0,41		1484	

\* Primer recubrimiento 203,2 a 254 micrones de aleación 1.

Ejemplo 3

Se recubrieron probetas de 12,7 x 12,7 x 25,4 y de 12,7 x 25,4 x 76,2 milímetros de acero AISI 1018 sobre una cara de 12,7 x 25,4 o de 25,4 x 76,2 milímetros con aleación 1 mediante deposición con plasma hasta un espesor de alrededor de 228,6 micrones y luego se hizo un segundo recubrimiento con una composición total de aleación 2 del ejemplo 1, pero consistiendo en una mezcla de 50 por ciento de aleación 3 y 50 por ciento de aleación 4, también por deposición con plasma, hasta un espesor correspondiente a una relación de espesor del segundo recubrimiento al primer recubrimiento de 0,81, 0,85, 0,90. Estos recubrimientos fueron entonces tratados térmicamente durante 60 ó 120 minutos a 1100 ó 60 minutos a 1150°C. Las microestructuras resultantes para todos los recubrimientos fueron generalmente aceptables con durezas comprendidas entre 1478 y 1597 DPH<sub>300</sub> excepto para la relación 0,9 tratada térmicamente a 1150°C durante 60 minutos. (1304 DPH<sub>300</sub>). Hubo poca diferencia entre las probetas excepto en que aquellas tratadas térmicamente a 1150°C fueron ligeramente más blandas que las tratadas térmicamente a 1100°C. En todos los casos, sobre la base de las microestructuras y las durezas de los recubrimientos sería de esperar que estas probetas tuvieran extremadamente buena resistencia al desgaste.

Ejemplo 4

Los émbolos usados en bombas de estímulo para aplicaciones en pozos petrolíferos para bombear suspensiones arenosas sufren una severa abrasión y normalmente tienen una vida útil extremadamente corta. Para determinar el rendimiento de los recubrimientos de esta invención frente a los recubrimientos del arte anterior, se recubrieron los tres émbolos en una bomba triple con tres materiales diferentes: Colomonoy 6, una marca registrada de Wall-Colmonoy, Inc. (14 de Cr - 3,0 de B - 4,5 de Si - 4,5 de Fe - 0,7 de C - el resto níquel) aplicado por técnicas convencionales de revestimiento duro con oxiacetileno, LW-15 (WC-10 Co-4Cr) un recubrimiento por pistola de detonación aplicado por Union Carbide Corporation, y un recubrimiento de acuerdo con esta invención. Los émbolos fueron de 95,2 de diámetro, aproximadamente 48 cm de largo con una longitud recubierta de aproximadamente 37 cm. El recubrimiento específico de esta invención usado para esta prueba fue producido aplicando un primer recubrimiento de aleación 1 a un espesor de 279,4 micrones. Luego se aplicó un segundo recubrimiento de 215,9 micrones de espesor de 50% ponderal de aleación 3 + 50% ponderal de aleación 4. Ambos recubrimientos fueron aplicados por deposición con plasma. El émbolo fue entonces tratado térmicamente a 1100°C al vacío durante 120 minutos. Luego se rectificó y pulió el recubrimiento dejando un espesor de recubrimiento final de apro-

ximadamente 304 micrones. La bomba se armó y se hizo funcionar en un típico servicio de campo hasta que falló el recubrimiento de Colmonoy 6. En este punto, pareció que el LW-15 estaba significativamente desgastado, pero en mejor condición que el Colmonoy 6. El recubrimiento de esta invención, por otra parte, mostraba solamente una magnitud insignificante de desgaste y fue armado en otra bomba con dos nuevos émbolos de Colmonoy 6. Nuevamente se hizo funcionar la bomba hasta que falló el recubrimiento de Colmonoy 6 y nuevamente la inspección reveló que el recubrimiento de esta invención todavía estaba muy utilizable. Esta secuencia fue repetida y se encontró que el recubrimiento de acuerdo con esta invención duró de cuatro a seis veces el tiempo de los émbolos recubiertos con Colmonoy 6.

#### Ejemplo 5

Se recubrieron probetas de una variedad de tamaños, formas y composiciones según se ilustra en la tabla IV (b) con un primer recubrimiento de aleación 1 y un segundo recubrimiento de una mezcla de 50% ponderal de aleación 3 + 50% ponderal de aleación 4 hasta los espesores ilustrados en la tabla IV(a). Estos recubrimientos fueron entonces tratados térmicamente al vacío a 1100 a 1200°C durante 15 a 120 minutos. Se obtuvieron microestructuras similares a las obtenidas previamente con este método de recubrimiento sobre todas las muestras con la excepción de diferencias menores en

la zona de difusión, dependiendo de la composición específica del sustrato. Se ha demostrado así que estos recubrimientos son aplicables a una amplia variedad de sustratos de acero.

Véanse las tablas IV(a) y IV(b) respectivamente en las dos páginas siguientes.

TABLA IV (a)

Condiciones de Procesamiento de Recubrimiento

Composición de acero (tabla en tabla IV (b))	Dimensión de superficie recubierta (mm)	Espesor de recubrimiento		Tiempo (horas)	Tratamiento térmico	
		Aleación 1 (micrones)	Relación de espesor Aleación 3+4/Aleación 1		Temp. °C	Relación ponderal Aleación 3+4/Aleación 1
M-2	12,7 x 25,7	203,2	0,8	1	1155	0,40
D-2	12,7 x 12,7	203,2	0,8	1	1155	0,40
Carb. 43B20	127D.E.x76,2 D.I.	279,4	0,8	2	1100	0,40
1090	25,4 x 76,2	279,4	0,8	1	1100	0,40
1020	12,7x25,4,25,4x76,2	101,6-279,4	0,7 a 0,94	1/4 a 2	1035 a 1200	0,35 - 0,48
4140	12,7x25,4,25,4x76,2, 50,8 x 63,5	101,6-279,4	0,7 a 0,94	1/4 a 2	1100 a 1200	0,35 - 0,48
4340	25,4 dia.	254	0,8	1	1165	0,40
8620	25,4 dia.	254	0,8	1	1165	0,40

TABLA IV (b)

Composiciones de acero	4340		M-2		D-2		4140		8620		1090		1020		Carb. 43B20		1018	
	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	
C	0,4	0,85	1,5	0,4	0,2	0,9	0,2	0,2	0,2	0,2	0,9	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,18	0,18
Mn	0,85	-	-	0,9	0,9	0,75	0,45	0,55	0,5	0,5	0,75	0,45	0,45	0,45	0,55	0,55	0,75	0,75
Si	0,20	-	-	0,3	0,3	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-
Cr	0,75	4,0	12,0	0,95	0,5	-	-	-	0,5	0,5	-	-	-	-	0,5	0,5	-	-
Ni	1,80	-	-	-	0,55	-	-	-	0,55	0,55	-	-	-	-	1,80	1,80	-	-
Mo	0,25	5,0	1,0	0,2	0,2	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	0,25	0,25	-	-
W	-	6,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto

0,0005 min.

### Ejemplo 6

Se pulverizaron con plasma probetas de 12,7 x 25,4 x 76,2 milímetros de acero AISI 1018 sobre una superficie de 25,4 x 76,2 mm con aleación 1 a un espesor de 279,4 micrones, luego con un segundo recubrimiento de una mezcla 50:50 de aleaciones 3 y 4 a un espesor de 228,6 micrones. Las probetas fueron entonces tratadas térmicamente a 1150°C durante 60 minutos al vacío. La superficie recubierta fue esmerilada para dejarla lisa y se realizó una prueba de abrasión con arena seca. El recubrimiento de esta invención perdió ligeramente menos volumen de material que el Carboloy 883 (WC-6-Co, una marca registrada de General Electric Company), un material de carburo de tungsteno sinterizado, y aproximadamente un cuarto de LW-LN30, un recubrimiento para pistola-d de carburo de tungsteno-13 cobalto aplicado por Union Carbide Corporation.

### Ejemplo 7

Se recubrieron probetas de acero AISI 1018 de 25,4 x 12,7 x 69,8 mm con un espesor de 254 a 304 micrones de aleación 7 (aleación 7 = W - 9,50 Co - 4,55 C (carburos de tungsteno + cobalto)), con una pistola-d sobre las caras de 25,4 x 69,8 milímetros. Se sobrecubrieron entonces muestras separadas con una capa de aleación 2 hasta relaciones de espesor de 0,3, 0,4, 0,5 y 0,6 o relaciones ponderales de aproximadamente 0,16, 0,21, 0,26 y 0,32, respectivamente. Las probetas fueron entonces tratadas térmicamente al vacío a

1110 a 1120°C durante dos horas. Las microestructuras resultantes estuvieron de acuerdo con lo descrito previamente. La dureza del recubrimiento se encontró que variaba con la relación de espesor, siendo de 1252, 1483, 1407 y 1249 para los recubrimientos de relaciones 0,3, 0,4, 0,5 y 0,6, respectivamente.

#### Ejemplo 8

Se pulverizaron con plasma probetas de acero (AISI 1018) de 25,4 x 76,2 x 12,7 milímetros con mezclas de las aleaciones 1, 3 y 4 según se ilustra en la tabla V. Las probetas fueron tratadas térmicamente en vacío a temperaturas comprendidas entre 1065 y 1160°C durante tiempos comprendidos entre 5 y 240 minutos. La microestructura del recubrimiento A fue muy porosa y la del recubrimiento no muy uniforme. Sin embargo, el recubrimiento B tenía una microestructura muy uniforme, porosidad cerrada mínima y una dureza de 1200 a 1500 en la zona externa y 1113 a 1374 en la zona interna. Estos recubrimientos podían aplicarse a espesores poco habituales sobre una superficie plana (superiores a 762 micrones) sin levantarse. Una prueba de abrasión con arena seca del recubrimiento B dio por resultado aproximadamente la mitad de régimen de desgaste de un recubrimiento WC-Co con pistola-d y ligeramente superior que el régimen de desgaste de Carboloy 333, un recubrimiento de WC-Co prensado y sinterizado.

Tabla V

<u>Recubrimiento</u>	<u>Composición</u>
A	67,5% aleación 1 16,5% aleación 3 16,5% aleación 4
B	63,5% aleación 1 18,25% aleación 3 18,25% aleación 4
C	60,0% aleación 1 20,0% aleación 3 20,0% aleación 4

Ejemplo 9

Se pulverizaron con plasma probetas de acero AISI 1018 con mezclas de aleación 1 y aleación 2 en las relaciones ilustradas en la tabla VI hasta espesores de 1,524 mm a 1,6 mm. Fueron entonces tratados térmicamente al vacío a 1050 a 1060°C durante 30 minutos. La dureza de la zona externa de los recubrimientos se ilustra en la tabla VI. El recubrimiento D fue algo poroso, el E algo menos y los F, G y H tenían solamente muy pocos poros pequeños (todos los poros estaban cerrados).

Tabla VI

Recu- brimiento	Composición, % pond.		Dureza DPH <sub>300</sub>
	Aleación 1	Aleación 2	
D	73	27	1452
E	70	30	1453
F	67	33	1265
G	65	35	1133
H	63,5	36,5	1189

Ejemplo 10

Se recubrieron probetas de 12,7 x 25,4 x 76,2 milímetros de acero AISI 1018 sobre una cara de 25,4 x 76,2 milímetros con una mezcla de 63,5% de aleación 1 y 36,5% de aleación 6 hasta un espesor de 762 micrones. Las probetas fueron entonces tratadas térmicamente al vacío a 1060°C durante 30 minutos. La dureza resultante fue de 1542 DPH<sub>300</sub>. Esto demuestra que, como en el caso del sistema de dos capas, no es necesario Si en el sistema de una capa tampoco.

Ejemplo 11

Se recubrieron probetas de acero AISI 1018 en tubos de 101,6 milímetros de diámetro y 152,4 milímetros de largo con mezclas de aleaciones 1, 3 y 4 hasta un espesor de 1,625 mm a 1,981 mm como se ilustra en la tabla VII. Las probetas fueron entonces tratadas térmicamente al vacío a 1060°C durante 30 minutos. La dureza de la zona externa de los recubrimientos resultantes se ilustra en la tabla VII.

Tabla VII

Recubrimiento	Composición, % ponderal			Dureza DPH 300
	Aleación 1	Aleación 4	Aleación 3	
I	63,5	14,6	21,9	1278
J	63,5	18,25	18,25	1241
K	63,5	21,9	14,6	1117

Ejemplo 12

Se recubrieron por plasma probetas de 12,7 x 25,4 x 76,2 milímetros de acero AISI 1018 sobre una cara de 25,4 x 76,2 milímetros con una mezcla del 18,25 por ciento de aleación 3, 18,25 por ciento de aleación 4 y el resto de WC (un compuesto estequiométrico de W-6,13 de C sin aglomerante metálico). Se obtuvo una microestructura densa cuando se trataron térmicamente las probetas a 1040°C durante una hora al vacío. La dureza del recubrimiento fue de 1010 DPH<sub>300</sub>.

Ejemplo 13

Probetas de 6,35 x 25,4 x 50,8 milímetros de una aleación con base de níquel (Ni - 22 de Cr - 18,5 de Fe - 9 de Mo - 1,5 de Co - 0,6 de W - 1,0 de Si - 1,0 de Mn - 0,10 de C) y una aleación de base de cobalto (Co - 22 de Cr - 22 de Ni - 14,5 de W - 1,25 de Mn - 0,35 de Si - 0,10 de C - 3,0 de Fe - 0,9 de La) se recubrieron por plasma sobre una cara de 25,4 x 50,8 con una mezcla del 18,25 por ciento de aleación 3, 18,25 por ciento de aleación 4 y el resto de aleación 7. Las probetas fueron tratadas térmicamente al va-

cío a 1040°C durante 30 minutos, 1060°C durante 10 minutos, y 1060°C durante 30 minutos. Los valores de dureza fueron 1160, 1177 y 1126 DPH<sub>300</sub>, respectivamente para los recubrimientos sobre la aleación de base de níquel y 1219, 1187 y 1228 DPH<sub>300</sub>, respectivamente sobre la aleación con base de cobalto. La microestructura fue similar a las obtenidas sobre sustratos de acero.

#### Ejemplo 14

Se recubrió tubería de acero sin costura de 25,4 mm de diámetro externo x 165,1 mm de largo x 3,04 milímetros de espesor de pared sobre el exterior con 254 micrones de aleación 1, seguido por una relación 0,7 a 0,8 de espesor (de 0,35 a 0,40 de relación ponderal) de aleación 2 o una mezcla 50:50% ponderal de aleaciones 3 y 4. Al cabo de tratamiento térmico al vacío por dos horas a 1100°C, los tubos fueron cortados en aros de 12,7 mm de largo, y se removi6 el sustrato de acero. Los aros resultantes de recubrimiento, de 12,7 mm de largo por 25,4 mm de diámetro externo fueron sometidos al ataque corrosivo por inmersión en soluciones acuosas de cada uno de los medios siguientes, 50% ponderal de NaOH, 5% ponderal de HNO<sub>3</sub>, 5% ponderal de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 20% ponderal de HCl. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y a los respectivos puntos de ebullición de las soluciones por un período de 5 a 9 días. En la mayoría de los casos, no se pudo observar sino poco o ningún ataque corrosivo (< 25,4 mi-

crones) sobre la superficie externa del recubrimiento. El ataque más severo se observó en la solución de  $\text{HNO}_3$  en ebullición donde al cabo de 7 días de exposición se había desarrollado una costra uniforme de productos de corrosión de 101,4 micrones. No hubo evidencias de ataque corrosivo interno conducido desde la superficie recubierta externa en ninguna de las muestras probadas.

#### Ejemplo 15

Se depositó por plasma sobre probetas de 12,7 x 25,4 x 76,2 milímetros de acero AISI 1018 mezclas de (75/25 70/30) + 2 Ni + 2 Mo y una mezcla de 50% ponderal de aleación 3 y 50% ponderal de aleación 4, y luego se trataron térmicamente a diversos tiempos y temperaturas. Los recubrimientos que contenían 50-55% ponderal de la mezcla de aleaciones 3 y 4 dieron por resultado microestructuras relativamente finas y valores de dureza de 1150 a 1250  $\text{DPH}_{300}$  cuando se trataron térmicamente a 1050 ó 1060°C durante 10 minutos.

#### Ejemplo 16

Se depositaron por plasma sobre probetas de 12,7 x 25,4 x 76,2 milímetros de acero AISI 1018 mezclas de TiC y una mezcla de 50% ponderal de aleación 3 y 50% ponderal de aleación 4. Se trataron térmicamente recubrimientos con 45 ó 50% ponderal de TiC a 1020 ó 1030°C durante media hora al vacío y dieron valores de dureza de 1050-1200  $\text{DPH}_{300}$ .

REIVINDICACIONES

5                    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:

10                    1ª.- Un método para producir un recubrimiento so  
bre un sustrato metálico, teniendo dicho recubrimiento resis  
tencia elevada al desgaste y la corrosión, caracterizado  
porque comprende (a) depositar un método capaz de producir  
un recubrimiento que tiene una densidad, tal como se depo  
sita, superior al 75 por ciento de lo teórico, una composi  
15                    ción que comprende dos o más componentes; consistiendo el  
primer componente en 0 a 25% ponderal de por lo menos un  
aglomerante tomado de la clase que consiste en cobalto, hie  
rro, níquel y aleaciones de los mismos y por lo menos un  
carburo de metal tomado de la clase que consiste en carbu  
20                    ros de tungsteno, cromo, vanadio, hafnio, titanio, zirconio,  
niobio, molibdeno, tántalo, y compuestos de los mismos; con  
sistiendo el segundo componente en una aleación sola o una  
mezcla de aleaciones con una composición total de 3,0 a  
18,0% ponderal de boro; 0 a 6% ponderal de silicio; 0 a 20%  
25                    ponderal de cromo; 0 a 5% ponderal de hierro; siendo el res

to níquel; comprendiendo dicho primer componente de 40 a 75% ponderal de toda la composición (b) tratar dicho recubrimiento depositado a una temperatura superior a 950°C y durante un tiempo suficiente para causar una fusión sustancial de dicho segundo componente y la reacción de dicho segundo componente con una porción sustancial de dicho primer componente; (c) enfriar el recubrimiento permitiendo la formación de boruros, carburos y fases intermetálicas que dan por resultado un recubrimiento con una dureza superior a 1000 DPH<sub>300</sub> y siendo virtualmente denso por completo sin porosidad interconectada.

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho paso (a) es llevado a cabo por la técnica de plasma y el recubrimiento depositado tiene una densidad superior al 75 por ciento de lo teórico.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el paso (a) es llevado a cabo por la técnica de la pistola de detonación (pistola-d) y el recubrimiento depositado tiene una densidad superior al 95 por ciento de lo teórico.

4ª.- Un método para producir un recubrimiento sobre un sustrato metálico.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30. AGO. 1979

P.A.

Oscar de Elizaburu  
Per P. A.

