



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 088**

51 Int. Cl.:
C23C 8/28 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04820239 .4**
96 Fecha de presentación : **08.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1693480**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.08.2006**

54 Título: **Material multifuncional que presenta una capa de óxido de titanio dopado con carbono.**

30 Prioridad: **09.12.2003 JP 2003-411079**
09.12.2003 JP 2003-411080
09.12.2003 JP 2003-411081

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2011

73 Titular/es: **Central Research Institute of Electric
Power Industry (CRIEPI)**
6-1, Otemachi 1-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100, JP

72 Inventor/es: **Furuya, Masahiro**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 360 088 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material multifuncional que presenta una capa de óxido de titanio dopado con carbono.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material multifuncional que presenta una capa de óxido de titanio dopado con carbono, que presenta carbono dopado en el estado de enlaces Ti-C. Más específicamente, la invención se refiere a un material multifuncional que presenta una capa de óxido de titanio dopado con carbono, que presenta carbono dopado en el estado de enlaces Ti-C, que resulta de una excelente durabilidad (alta dureza, resistencia al rayado, resistencia al desgaste, resistencia química, resistencia térmica), y que funciona como un fotocatalizador que responde a la luz visible.

15 **Antecedentes de la técnica**

El dióxido de titanio TiO_2 (al que se hace referencia simplemente en la presente memoria y en las reivindicaciones como óxido de titanio) se ha conocido hasta ahora como una sustancia que muestra una función fotocatalítica. Desde la década de 1970, como procedimientos para formar una capa de óxido de titanio sobre un metal de titanio, se han conocido: un procedimiento para formar una capa de óxido de titanio sobre un metal de titanio mediante oxidación anódica, un procedimiento para formar térmicamente una capa de óxido de titanio sobre una placa de metal de titanio en un horno eléctrico provisto de suministro de oxígeno, y un procedimiento para formar una capa de óxido de titanio sobre un metal de titanio, calentando una placa de titanio en llama de gas ciudad entre 1.100 y 1.400°C (véase el documento que no es de patente 1). En muchos campos técnicos, se han llevado a cabo numerosos estudios concebidos para alcanzar la utilización práctica de fotocatalizadores.

Para preparar los productos fotocatalizadores con el fin de obtener un efecto desodorizante, antimicrobiano, antiniebla, o antifétido, mediante dichas funciones fotocatalíticas, se ha suministrado habitualmente una solución coloidal a un sustrato, mediante revestimiento por pulverización, revestimiento por rotación, o mediante inmersión, dando lugar de esta forma a una película. Sin embargo, la capa resultante es propensa a desprenderse o a que se desgaste, resultando difícil, por lo tanto, su utilización a largo plazo.

La radiación ultravioleta con una longitud de onda de 400 nm o inferior, es necesaria para el que óxido de titanio funcione como un fotocatalizador, pero se han realizado muchos estudios sobre los fotocatalizadores de óxido de titanio, que están provistos de diversos elementos para funcionar mediante luz visible. Por ejemplo, existe un informe que compara los óxidos de titanio tratados con, por ejemplo, F, N, C, S, P y Ni, y que muestran que el óxido de titanio tratado con nitrógeno, es excelente como fotocatalizador que responde a la luz visible (véase el documento que no es de patente 2).

Como fotocatalizadores de óxido de titanio provistos de otros elementos, tal como se ha representado anteriormente, se propusieron un fotocatalizador que comprendía un compuesto de titanio Ti-O-X con el lugar del oxígeno del óxido de titanio sustituido por un átomo X tal como el nitrógeno, o un anión X, un fotocatalizador que incluía un compuesto de titanio Ti-O-X, con un átomo X tal como nitrógeno, o un anión X, previsto en los espacios de red cristalina del óxido de titanio, y un fotocatalizador que comprende un compuesto de titanio Ti-O-X que presenta un átomo X tal como el nitrógeno, o un anión X, que se dispone en los límites texturales de los agregados policristalinos de los cristales de óxido de titanio (véanse documentos de patente 1 a 4).

Otro informe se refiere a que la llama de la combustión del gas natural se mantiene a una temperatura de aproximadamente 850°C ajustando, por ejemplo, las velocidades de flujo de un gas natural y/o del oxígeno, (gas natural y/o oxígeno que se dirigieron contra un metal de titanio), para obtener óxido de titanio $n-TiO_{2-x}C_x$ modificado químicamente, que absorbió la luz a 535 nm o menos (véase documento que no es de patente 3).

Documento 1 de patente: solicitud de patente japonesa abierta al público, nº 2001-205103 (reivindicaciones).

Documento 2 de patente; solicitud de patente japonesa abierta al público nº 2001-205094 (reivindicaciones)

Documento 3 de patente: solicitud de patente japonesa abierta al público nº 2002-95976 (reivindicaciones)

Documento 4 de patente: publicación internacional del folleto 01/10553 (reivindicaciones)

Documento 1 que no es de patente: A. Fujishima *et al.*, J. Electrochem. Soc. Vol. 122, nº 11, páginas 1487-1489, noviembre 1975.

Documento 2 que no es de patente: R. Asahi *et al.*, SCIENCE Vol. 293, 13 de julio de 2001, páginas 269-271.

Documento 3 que no es de patente: Shahed U.M. Khan *et al.*, SCIENCE, Vol. 297, 27 de septiembre, 2002, páginas 2243-2245

Exposición de la invenciónProblemas que debe resolver la invención

5 Sin embargo, los fotocatalizadores convencionales que se basan en el óxido de titanio, sean del tipo que responde a los rayos ultravioleta, o del que responde a la luz visible, eran problemáticos con respecto a la durabilidad (alta dureza, resistencia al rayado, resistencia al desgaste, resistencia química, resistencia térmica), dificultando la utilización práctica.

10 Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un material multifuncional que presenta, como capa de superficie, una capa de óxido de titanio dopado con carbono, que es excelente con respecto a la durabilidad (alta dureza, resistencia al rayado, resistencia al desgaste (por el uso), resistencia química, resistencia térmica), y que funciona como un fotocatalizador que responde a la luz visible.

15 Medios para resolver los problemas

Se han realizado estudios en profundidad, en un intento para alcanzar el objetivo anteriormente mencionado, y se han descubierto los hechos siguientes: La superficie de un sustrato que presente una capa de superficie que comprende titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio, o un óxido de titanio, se trata 20 térmicamente a una temperatura alta, utilizando una llama de combustión de un gas, que consiste esencialmente en un hidrocarburo. Llevando esto a cabo, se obtiene un material multifuncional que presenta, como capa de superficie, una capa de óxido de titanio dopado con carbono, en la que éste forma enlaces Ti-C, que es excelente con respecto a la durabilidad (alta dureza, resistencia al rayado, resistencia al desgaste, resistencia química, resistencia térmica), y que funciona como un fotocatalizador que responde a la luz visible. Basándose en este hallazgo, se realizó la 25 presente invención.

La presente invención proporciona lo siguiente:

30 Un material multifuncional que presenta, por lo menos, una capa de superficie que comprende una capa de óxido de titanio dopado con carbono, que contiene de 0,3 a 15% de átomos de carbono, formando dicho carbono enlaces Ti-C, mostrando dicha capa de óxido de titanio dopado con carbono una excelente durabilidad, y funcionando como un fotocatalizador que responde a la luz visible, caracterizado porque la capa de óxido de titanio provista del carbono, como capa de superficie, se une mediante los enlaces Ti-C al titanio, aleación de titanio, un óxido de aleación de 35 titanio, o un óxido de titanio, como una capa por debajo de la capa de superficie.

Un fotocatalizador que responde a la luz visible, según la reivindicación 9.

Efectos de la invención

40 El material multifuncional de la presente invención es excelente con respecto a la durabilidad (alta dureza, resistencia al rayado, resistencia al desgaste, resistencia química, resistencia térmica), y funciona como un fotocatalizador que responde a la luz visible. Así, el material multifuncional no sólo puede utilizarse como un fotocatalizador que responde a la luz visible, sino que puede también utilizarse significativamente en varios campos 45 técnicos, en los que hasta ahora se utilizaban cromados duros.

Breve descripción de las figuras

[Figura 1] La figura 1 es una vista que representa los resultados de un ensayo de la dureza de una película del ejemplo del Ensayo 1. 50

[Figura 2] La figura 2 es una vista que representa los resultados del análisis XPS del ejemplo del Ensayo 5.

[Figura 3] La figura 3 es una vista que representa la respuesta de la longitud de onda de una densidad de corriente 55 fotónica en el ejemplo del Ensayo 6.

[Figura 4] La figura 4 es una vista que representa los resultados del ensayo de la eficiencia cuántica en el ejemplo del Ensayo 7.

[Figura 5] La figura 5 es una vista que representa los resultados de un ensayo de desodorización en el ejemplo del 60 Ensayo 8.

[Figuras 6 (a) y 6 (b)] Las figuras 6(a) y 6(b) son fotografías que representan los resultados de un ensayo anti-fetidez en el ejemplo del Ensayo 9.

65 [Figura 7] La figura 7 es una vista que representa los resultados del ejemplo del Ensayo 11.

[Figuras (8a) y (8b)] Las figuras (8a) y (8b) son fotografías que representan el estado de la luz transmitida por las capas de óxido de titanio dopado con carbono, obtenidas en los ejemplos 15 y 16.

[Figura 9] La figura 9 es una fotografía que representa el estado superficial de la capa de óxido de titanio dopado con carbono obtenida en el ejemplo 15.

Mejor modo de poner en práctica la invención

El material multifuncional de la presente invención puede obtenerse tratando térmicamente la superficie de un sustrato, (que presenta por lo menos una capa de superficie que comprende titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio, o un óxido de titanio), a una temperatura elevada, por ejemplo, utilizando la llama de combustión de un gas, que consiste esencialmente en un hidrocarburo. Este sustrato que tiene por lo menos una capa de superficie que comprende titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio, o un óxido de titanio, puede estructurarse de forma que la totalidad del sustrato está constituido por titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio, y un óxido de titanio, o que el sustrato está constituido por una capa que forme una parte superficial y un material de núcleo, siendo distintos los materiales. Con respecto a la forma del sustrato, éste puede adquirir una forma final del producto (una forma de placa aplanada o una forma tridimensional), que se desea para poseer durabilidad, tal como una alta dureza, una resistencia al rayado, una resistencia al desgaste, una resistencia química o una resistencia térmica, o una forma final del producto que sea deseable para exhibir la función de un fotocatalizador que responda a la luz visible en la superficie, o en forma de polvo.

Si el sustrato, que presenta por lo menos una capa de superficie que comprende titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio, o de óxido de titanio, está constituido por una capa formadora de la parte superficial y del material de núcleo, y sus materiales son distintos, entonces el grosor de la capa formadora de la parte superficial puede ser el mismo que el grosor de la capa resultante de óxido de titanio dopado con carbono (principalmente, la capa formadora de la parte superficial completa es la capa de óxido de titanio dopado con carbono), o puede ser superior al grosor de la capa de óxido de titanio dopado con carbono (principalmente, una parte en la dirección del grosor de la capa formadora de la parte superficial es la capa de óxido de titanio dopado con carbono, mientras la otra parte permanece intacta). El material para el material de núcleo no está limitado, a menos que se queme, se funda o se deforme durante el tratamiento térmico en el procedimiento de preparación de la presente invención. Por ejemplo, el hierro, una aleación de hierro, una aleación no ferrosa, cerámica u otra forma de alfarería, o vidrio resistente a altas temperaturas de calentamiento, pueden utilizarse como material de núcleo. Los ejemplos de dichos sustratos compuestos de la capa de superficie en forma de película fina, y del material de núcleo, son los que presentan una película que comprende titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio, u óxido de titanio, formado en la superficie del material de núcleo, mediante un procedimiento tal como deposición electrónica, deposición de vapor, o pulverización térmica, o los que presentan una película formada en la superficie del material de núcleo suministrando una solución coloidal de óxido de titanio disponible comercialmente sobre esta superficie, mediante revestimiento pulverizado, revestimiento mediante giro alrededor de un eje, o inmersión.

Si el sustrato, que presenta por lo menos una capa de superficie que comprende titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio, o un óxido de titanio, se presenta en polvo, todas las partículas pulverulentas pueden convertirse a óxido de titanio dopado con carbono, mediante tratamiento térmico tal como se ha mencionado anteriormente, en caso de que el tamaño de la partícula pulverulenta sea pequeño. En la presente invención, sin embargo, basta que sólo la capa de superficie llegue a estar revestida de óxido de titanio dopado con carbono, de forma que no se imponga ninguna restricción con respecto al tamaño de la partícula de polvo. Sin embargo, resulta preferido que el tamaño de la partícula pulverulenta sea de 15 nm o más, considerando la facilidad del tratamiento térmico, y la de preparación.

Diversas aleaciones de titanio que se conocen públicamente pueden utilizarse de manera no limitativa como la aleación de titanio mencionada anteriormente. Por ejemplo, es posible utilizar Ti-6Al-4V, Ti-6Al-6V-2Sn, Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-7Al-4Mo, Ti-5Al-2,5Sn, Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,2Si, Ti-5,5Al-3,5Sn-3Zr-0,3Mo-1Nb-0,3Si, Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr, Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn, Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-5Zr y Ti-13V-11Cr-3Al.

En la preparación del material multifuncional según la presente invención, puede utilizarse una llama de combustión de un gas formado esencialmente por un hidrocarburo, especialmente acetileno, siendo particularmente deseable utilizar una llama reductora. Si se utiliza un combustible que presente un bajo contenido en hidrocarburos, la cantidad de carbono dopado es inadecuada o cero, dando lugar a una dureza insuficiente y a una actividad fotocatalítica insuficiente bajo la luz visible. En la preparación del material multifuncional según la presente invención, el gas que consiste esencialmente en un hidrocarburo, se refiere a un gas que contiene por lo menos el 50% en volumen de un hidrocarburo. Por ejemplo, este gas se refiere a un gas que contiene por lo menos el 50% en volumen de acetileno y que incorpora apropiadamente aire, hidrógeno u oxígeno. En la preparación del material multifuncional de la presente invención, el gas que consiste esencialmente en un hidrocarburo, contiene preferentemente 50% o más por volumen de acetileno, y más preferentemente, contiene el 100% de acetileno como el hidrocarburo. Si se utiliza un hidrocarburo insaturado, especialmente acetileno con un enlace triple, la porción del

enlace insaturado se descompone, particularmente, en la llama reductora durante su combustión, para formar una sustancia radical intermedia. Esta sustancia radical posee una intensa actividad y se considera, por tanto, que provoca fácilmente el dopaje del carbono.

- 5 En la preparación del material multifuncional de la presente invención, si la capa de superficie del sustrato que va a tratarse térmicamente es titanio o una aleación de titanio, es necesario oxígeno para oxidar el titanio o la aleación de titanio. Así, el gas requiere contener una cantidad correspondiente de aire u oxígeno.

10 En la preparación del material multifuncional de la presente invención, la superficie del sustrato, que presenta una capa de superficie que contiene titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio, o un óxido de titanio, se trata térmicamente a alta temperatura utilizando una llama de combustión de un gas que consiste esencialmente en un hidrocarburo. En este caso, una llama de combustión del gas, que consiste esencialmente en un hidrocarburo, puede dirigirse directamente contra la superficie del sustrato; o la superficie del sustrato puede tratarse térmicamente a una alta temperatura en una atmósfera de combustión del gas que consiste esencialmente de un
15 hidrocarburo. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un horno. Si una llama de combustión se dirige directamente contra la superficie de un sustrato para el tratamiento a una alta temperatura, el gas combustible mencionado anteriormente puede quemarse en el interior de un horno, y su llama de combustión puede dirigirse contra la superficie del sustrato. Si el tratamiento térmico se realiza a una alta temperatura en una atmósfera de combustión del gas, el gas combustible mencionado anteriormente se quema en un horno, utilizándose su atmósfera de combustión de gas a alta temperatura. Si el sustrato, (que posee por lo menos una capa de superficie que comprende titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio, o un óxido de titanio), es pulverulento, dicho polvo se introduce en una llama, y se deja permanecer en ésta durante un tiempo determinado, para llevar a cabo el tratamiento térmico. Alternativamente, dicho polvo se mantiene en un estado de lecho fluidificado durante un tiempo predeterminado en un gas de combustión a alta temperatura en estado líquido. Todas las partículas pueden
20 así convertirse en óxido de titanio dopado con carbono en el estado de enlace Ti-C, o el polvo puede convertirse en uno que posee una capa de óxido de titanio dopado con carbono, con enlaces Ti-C.

El tratamiento térmico requiere que se lleve a cabo de forma que la temperatura superficial del sustrato alcance entre 900 y 1.500°C, preferentemente entre 1.000 y 1.200°C, y que, como capa de superficie se forme una capa de
30 óxido de titanio dopado con carbono, mediante enlaces Ti-C. En el caso del tratamiento térmico que dé lugar a una temperatura superficial del sustrato inferior a 900°C, es insuficiente la durabilidad del sustrato que posee la capa resultante de óxido de titanio dopado con carbono, así como también su actividad fotocatalítica bajo la luz visible. Por otra parte, en el caso del tratamiento térmico que lleve la temperatura superficial del sustrato a temperaturas superiores a 1.500°C, una película superfina de la parte superficial del sustrato se desprende durante el enfriamiento después del tratamiento térmico, no obteniéndose el efecto, perseguido por la presente invención, de durabilidad (alta dureza, resistencia al rayado, resistencia al desgaste, resistencia química, resistencia térmica). Incluso con un
35 tratamiento térmico que conduzca a una temperatura superficial del sustrato del orden de 900 a 1.500°C, un tratamiento térmico prolongado provoca el desprendimiento de una película superfina de la parte superficial del sustrato, durante el enfriamiento después del tratamiento térmico, no obteniéndose el efecto de durabilidad (alta dureza, resistencia al rayado, resistencia al desgaste, resistencia química, resistencia térmica) que posee como objeto la presente invención. De este modo, el tiempo de tratamiento térmico requiere no provocar el desprendimiento de la superficie del sustrato durante el enfriamiento después del tratamiento térmico. Es decir, el tratamiento térmico requiere que se aplique durante un tiempo que sea suficiente para convertir la capa de superficie en una capa de óxido de titanio dopado con carbono, que presente el carbono dopado en forma de enlaces Ti-C, pero que no cause el desprendimiento de la película superfina de la parte superficial del sustrato durante el enfriamiento después del tratamiento térmico. Este tiempo de tratamiento térmico se correlaciona con la temperatura de calentamiento, pero es preferentemente de aproximadamente 400 segundos o inferior.

En la preparación del material multifuncional de la presente invención, puede obtenerse de forma relativamente sencilla una capa de óxido de titanio dopado con carbono que contenga entre 0,3 y 15% de átomos de carbono, preferentemente entre 1 y 10% de átomos de carbono, estando y presentando el carbono dopado en el estado de enlaces Ti-C, ajustando la temperatura de calentamiento y el tiempo de tratamiento térmico. Si la cantidad de carbono dopado es pequeña, la capa de óxido de titanio dopado con carbono es transparente. Si la cantidad de carbono dopado aumenta, la capa de óxido de titanio dopado con carbono resulta translúcida u opaca. Así, una
50 placa transparente, que es excelente en durabilidad (alta dureza, resistencia al rayado, resistencia al desgaste, resistencia química, resistencia térmica) y que funciona como un fotocatalizador que responde a la luz visible, puede obtenerse formando una capa transparente de óxido de titanio dopado con carbono sobre un material de núcleo transparente en forma de placa. Además, puede obtenerse una hoja laminada decorativa, que es excelente en durabilidad (alta dureza, resistencia al rayado, resistencia al desgaste, resistencia química, resistencia térmica) y que funciona como un fotocatalizador que responde a la luz visible, formando una capa transparente de óxido de titanio dopado con carbono sobre una placa que muestra un patrón coloreado en la superficie. Si el sustrato, que presenta por lo menos una capa de superficie, que comprende titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio, u óxido de titanio, se compone de la capa que forma la parte superficial y el material de núcleo, y el grosor de la capa que forma la parte superficial es de 500 nm o menos, el calentamiento a una temperatura próxima a la temperatura de fusión de la capa que forma la parte superficial, genera ondulaciones sobre la superficie (como las de muchos islotes que flotan en el mar), para convertir el sustrato en translúcido.

En el material multifuncional que posee una capa de óxido de titanio dopado con carbono, estando éste en forma de enlaces Ti-C, según la presente invención, el grosor de la capa de óxido de titanio dopado con carbono es preferentemente de 10 nm o más y, con respecto a obtener una alta dureza, resistencia al rayado, resistencia al desgaste (por el uso), resistencia química o resistencia térmica, resulta más preferido que el grosor alcance 50 nm o más. Si el grosor de la capa de óxido de titanio dopado con carbono es inferior a 10 nm, la durabilidad del material multifuncional resultante que posee la capa de óxido de titanio dopado con carbono, tiende a ser insuficiente. El límite superior del grosor de la capa de óxido de titanio dopado con carbono no está acotado, aunque el coste y los efectos alcanzados requieren considerarlo.

La capa de óxido de titanio dopado con carbono del material multifuncional según la presente invención, posee un contenido relativamente alto de carbono, encontrándose éste en forma de enlaces Ti-C, y, tal como se describe en el documento que no es de patente nº 3 mencionado anteriormente, de forma no similar al óxido de titanio modificado químicamente; u óxidos de titanio que contienen compuestos Ti-O-X provistos con varios átomos o aniones X que se han propuesto convencionalmente. Como resultado, mejoran sus fuerzas mecánicas tales como la resistencia al rayado y al desgaste, considerándose notablemente mejorada su dureza Vickers. También aumenta su resistencia térmica.

La capa de óxido de titanio dopado con carbono del material multifuncional según la presente invención, posee una dureza Vickers de 300 o superior, preferentemente de 500 o superior, más preferentemente de 700 o superior, más preferentemente de 1.000 o superior. La dureza Vickers de 1.000 o superior hace referencia a una dureza más alta que la dureza de un cromado duro. Así, el material multifuncional de la presente invención puede utilizarse completa y significativamente en diversos campos técnicos en los que se habían utilizado hasta la fecha las placas de cromado duro.

La capa de óxido de titanio dopado con carbono del material multifuncional según la presente invención, no sólo responde a la radiación ultravioleta, sino que, asimismo, a la luz visible, con una longitud de onda de 400 nm o superior, actuando de modo efectivo como un fotocatalizador. De este modo, el material multifuncional de la presente invención puede utilizarse como una fotocatalizador que responde a la luz visible, y que muestra una función fotocatalítica tanto en el interior como en el exterior. Además, la capa de óxido de titanio dopado con carbono del material multifuncional según la presente invención, muestra superhidrofilicidad que se expresa como un ángulo de contacto de 3º o menos.

Además, la capa de óxido de titanio dopado con carbono, del material multifuncional según la presente invención, es también excelente en resistencia química. Después de que esta capa se sumergiera durante 1 semana en una solución acuosa de ácido sulfúrico 1M y durante 1 semana en una solución acuosa de hidróxido sódico 1M, se midieron la dureza, la resistencia al desgaste y la densidad de la corriente fotónica de la capa, y se compararon con sus valores medidos antes del tratamiento. No se observaron cambios significativos. Incidentalmente, las capas de óxido de titanio comercializadas poseen resistencias mínimas a los álcalis y a los ácidos, debido a que sus agentes cohesivos, dependiendo de sus tipos, se disuelven en dichos ácidos o álcalis, y, se desprenden, por tanto, de estas capas.

Además, la capa de óxido de titanio dopado con carbono del material multifuncional según la presente invención, puede utilizarse como un catalizador que responde a una radiación tal como los rayos gamma. Se inventó previamente un revestimiento de óxido de titanio pulverizado térmicamente o de forma parecida, que suprimía las fracturas de corrosión por estrés, o la deposición de los elementos estructurales de un reactor nuclear en respuesta a la radiación. Cuando la capa de óxido de titanio dopado con carbono del material multifuncional según la presente invención, se utiliza de forma similar a la de dicho catalizador que responde a la radiación, puede disminuir el potencial del material de base, suprimiendo la picadura, la corrosión general, y las fracturas de la corrosión provocada por el estrés. Asimismo, muestra el efecto de poder descomponer la oxidación o la suciedad mediante su poder oxidante. Comparado con otros procedimientos para formar capas de catalizadores que responden a la radiación, el procedimiento de preparación de la presente invención resulta ventajoso, y es superior desde el punto de vista de la durabilidad, tal como la resistencia química y la resistencia al desgaste.

Ejemplos

La presente invención se describirá con mayor detalle haciendo referencia a ejemplos y los ejemplos comparativos.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 3

Una placa de titanio con un grosor de 0,3 mm, se trató térmicamente utilizando una llama de combustión de acetileno, de forma que la temperatura superficial de la placa de titanio era de aproximadamente 1.100°C, dando lugar de esta forma a una placa de titanio que presentaba, como capa de superficie, una capa de óxido de titanio dopado con carbono, formando éste enlaces Ti-C. El tiempo de tratamiento térmico a 1.100°C se mantuvo durante 5

segundos (Ejemplo 1), 3 segundos (Ejemplo 2), y 1 segundo (Ejemplo 3). Como resultado, las placas de titanio que se formaron presentaban distintas las capas de óxido de titanio provistas de carbono, (con respecto a) la cantidad de carbono dopado y al grosor de la capa de óxido de titanio dopado con carbono.

5 Los contenidos de carbono de las capas de óxido de titanio provistas con carbono que se forman en los ejemplos 1 a 3, que contenían carbono dopado en el estado de enlaces Ti-Tc, se determinaron mediante un analizador fluorescente de rayos X. Basándose en el contenido de carbono, se consideró la estructura molecular de TiO_2-xCx . Los resultados proporcionaron un contenido de carbono de un 8% y de $TiO_{1,76}C_{0,24}$ en el ejemplo 1, un contenido de carbono de aproximadamente 3,3% y $TiO_{1,90}C_{0,10}$ en el ejemplo 2, y un contenido de carbono de 1,7% y $TiO_{1,95}C_{0,05}$ en el ejemplo 3. Las capas de óxido de titanio provistas de carbono formadas en los ejemplos 1 a 3, estando éste dopado como enlaces Ti-C, eran superhidrofílicas tal como se indicó por el ángulo de contacto, con respecto a una gota de agua, del orden de 2°.

Ejemplo comparativo 1

15 Con una solución coloidal comercialmente disponible de óxido de titanio (STS-01, ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD) se revistió (mediante giro alrededor de un eje) una placa de titanio de un grosor de 0,3 mm., calentándose para obtener un aumento en la adhesión, por lo que se obtuvo la placa de titanio con una película de óxido de titanio.

Ejemplo comparativo 2

20 Un producto comercializado que presenta óxido de titanio revestido por pulverización sobre una placa SUS se tomó como un sustrato con una película de óxido de titanio del ejemplo comparativo 2.

Ejemplo del ensayo 1 (dureza Vickers)

25 La capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 1, que tenía carbono dopado en el estado de enlaces Ti-C, y la película de óxido de titanio del ejemplo comparativo 1, se midieron con respecto a la dureza de la película, utilizando un dispositivo medidor de la nano-dureza (NHT) (CSM Instruments, Suiza) bajo las condiciones siguientes: indentador: de tipo Bercovici, carga de prueba: 2 mN, tasa de eliminación de la carga: 4 mN/min. La capa de óxido de titanio provista con carbono del ejemplo 1, estando el carbono dopado en el estado de enlaces Ti-C, mostraba un alto valor de dureza Vickers de 1.340. Por otra parte, la dureza Vickers de la película de óxido de titanio del ejemplo comparativo 1 era de 160.

35 Los resultados se representan en la figura 1. Como referencia, se muestran también los valores documentados de la dureza Vickers de una capa de una placa de cromado duro, y de una capa de una placa de níquel (referencia de Tomono, "A Manual of Practical Platings", capítulo 6, Ohmsha (1971)). La capa de óxido de titanio provista con carbono del ejemplo 1, que presentaba carbono dopado en el estado de enlaces Ti-C, posee claramente una dureza mayor que la de la capa de la placa de níquel y que la de la capa de la placa de cromado duro.

Ejemplo del ensayo 2 (Resistencia al rayado)

40 Relacionado con la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 1, cuyo carbono está dopado en el estado de enlaces Ti-C, y la película de óxido de titanio del ejemplo comparativo 1, se llevó a cabo un ensayo de resistencia al rayado utilizando un dispositivo medidor del micro-rayado (MST) (CSM Instruments, Suiza) bajo las condiciones siguientes: indentador: Rockwell (diamante), radio de la punta 200 µm, carga inicial: 0, N, carga final: 30 N, velocidad de carga: 50 N/min, longitud de rayado: 6 mm, velocidad de etapa: 10,5 mm/min. Se midió una carga de "inicio del desprendimiento", bajo la cual tenía lugar, en la marca de rayado, un pequeño desprendimiento de la película. Asimismo, se midió una carga de "desprendimiento general", bajo la cual el desprendimiento de la capa tenía lugar en la totalidad de la marca de rayado. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
Carga de inicio del desprendimiento (N)	18,7	3,7
Carga de desprendimiento general (N)	25,7	5,9

Ejemplo del ensayo 3 (Resistencia al desgaste)

55 En relación con la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 1, que presenta carbono dopado en el estado de enlaces Ti-Co, y la película de óxido de titanio del ejemplo comparativo 1, se llevó a cabo un ensayo de resistencia al desgaste utilizando un tribómetro a alta temperatura (HT-TRM) (CSM Instruments, Suiza) bajo las condiciones siguientes: temperatura del ensayo: temperatura ambiente y 470°C, molino de bolas: molino de bolas SiC con un diámetro de 12,4 mm, carga: 1 N, velocidad de deslizamiento: 20 mm/segundo, radio de giro: 1 mm, velocidad rotacional del ensayo: 1.000 revoluciones.

Como resultado, se produjo el desprendimiento a ambas temperaturas, la ambiental y la de 470°C, en relación con la película de óxido de titanio del ejemplo comparativo 1. Con respecto a la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 1, que presentaba carbono dopado en el estado de enlaces Ti-C, por otra parte, no se detectaron indicios significativos de la resistencia al desgaste a temperatura ambiente y a los 470°C.

Ejemplo del ensayo 4 (Resistencia química)

La placa de titanio que presentaba la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 1, que poseía carbono dopado en el estado de enlaces Ti-C, se sumergió en una solución acuosa de ácido sulfúrico 1M durante 1 semana a temperatura ambiente y durante 1 semana a temperatura ambiente en una solución acuosa de hidróxido sódico 1M, midiéndose entonces la dureza de la película, su resistencia al desgaste y su densidad de corriente fotónica para que estos valores se describieran a continuación. No se observaron diferencias significativas entre los valores antes y después de la inmersión. Es decir, se descubrió que la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 1, cuyo carbono estaba dopado en el estado de enlaces Ti-C, poseía una alta resistencia química.

Ejemplo del ensayo 5 (Estructura de la capa de óxido de titanio dopado con carbono, que presenta carbono dopado en el estado de enlaces Ti-C)

En relación con la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 1, cuyo carbono estaba dopado en el estado de enlaces Ti-C, se llevó a cabo una deposición electrónica del ión Ar durante 2.700 segundos, utilizando un analizador espectroquímico fotoelectrónico de rayos X (XPS), con un voltaje de aceleración de 10 kV y con Al como diana, iniciándose el análisis. Cuando la velocidad de deposición electrónica fue de 0,64 Å/s, equivalente a la de una película de SiO₂, la profundidad era de aproximadamente 173 nm. Los resultados del análisis XPS se muestran en la figura 2. Cuando la energía de unión era de 284,6 eV, aparecieron los picos más elevados. Se considera la adscripción a un enlace C-H (C) que se observa generalmente con el análisis Cls. El segundo pico más elevado se aprecia cuando la energía de enlace es de 281,7 eV. Ya que la energía de unión de un enlace Ti-C es de 281,6 eV, se considera que el C se ha dopado como unión Ti-C en la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 1. Después de que se llevaran a cabo los análisis XPS en 11 lugares en distintas posiciones en la dirección del grosor de la capa de óxido de titanio dopado con carbono, aparecieron picos similares próximos a 281,6 eV en todos los puntos.

Los enlaces TI-C se confirmaron asimismo en la proximidad de la capa de óxido de titanio dopado con carbono y del sustrato. Así, se estima que los enlaces Ti-C en la capa de óxido de titanio dopada con carbono provocan una alta dureza, y que la fuerza del desprendimiento de la película aumenta notablemente mediante los enlaces Ti-C en la proximidad del sustrato y de la capa de óxido de titanio dopado con carbono.

Ejemplo del ensayo 6 (respuesta de la longitud de onda)

Las respuestas de la longitud de onda de las capas de óxido de titanio provistas de carbono de los ejemplos 1 a 3, cuyo carbono estaba dopado en el estado de enlaces Ti-C, y las películas de óxido de titanio de los ejemplos comparativos 1 y 2, se midieron utilizando el monocromador de Oriol. Concretamente, se aplicó un voltaje de 0,3V entre cada una de las capas y las películas, y un electrodo contador, en una solución acuosa 0,05 M de sulfato sódico, midiéndose la densidad fotónica.

Los resultados se muestran en la figura 3. La figura 3 muestra la densidad fotónica resultante j_p con respecto a la longitud de onda irradiada. Los límites de la absorción de la longitud de onda de las capas de óxido de titanio provistas de carbono de los ejemplos 1 a 3, cuyo carbono estaba dopado en el estado de enlaces Ti-C, alcanzaron 490 nm, mostrando que como la cantidad de carbono dopado aumentaba, la densidad de la corriente fotónica se incrementaba. También se encontró que cuando la cantidad de carbono dopado excedía de un porcentaje de 10%, la densidad de la corriente tendía a disminuir, y si la cantidad de carbono dopado excedía más del 15%, esta tendencia resultaba notable, aunque estos hallazgos no se ilustran en la presente memoria. Así, se apreció que la cantidad de carbono dopado presentaba un valor óptimo entre 1 y 10%. En las películas de óxido de titanio de los ejemplos comparativos 1 y 2, por otra parte, se descubrió que la densidad fotónica era muy baja, y que el límite de la absorción de la longitud de onda era del orden de 410 nm.

Ejemplo del ensayo 7 (Eficiencia cuántica)

En relación con las capas de óxido de titanio provistas de carbono de los ejemplos 1 a 3, que presentaban carbono dopado en el estado de enlaces Ti-C, y las películas de óxido de titanio de los ejemplos comparativos 1 y 2, se obtuvo la eficiencia cuántica η definida por las ecuaciones siguientes:

$$\eta = j_p (E_{ws} - E_{app})/I$$

donde E_{ws} es el voltaje de descomposición teórica del agua (=1,23V), E_{app} es el voltaje aplicado (=0,3V) y I es la intensidad de la luz irradiada. Los resultados se representan en la figura 4. La figura 4 muestra la eficiencia cuántica η con respecto a la longitud de onda de la luz irradiada.

Como se aprecia a partir de la figura 4, se encontró que las eficiencias cuánticas de las capas de óxido de titanio provistas de carbono, de los ejemplos 1 a 3, que presentaban carbono dopado en el estado de enlaces Ti-C, eran notables, y que sus eficiencias de conversión a longitudes de onda próximas a 450 nm eran superiores a las eficiencias de conversión de las películas de óxido de titanio de los ejemplos comparativos 1 y 2 en una región ultravioleta (200 a 380 nm). Asimismo, se mostró que la eficiencia de descomposición del agua de la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 1, cuyo carbono estaba dopado en el estado de enlaces Ti-C, era de alrededor del 8% con una longitud de onda de 370 nm, y la eficiencia que excedía del 10% se obtuvo con una longitud de onda de 350 nm o inferior.

Ejemplo del ensayo 8 (ensayo de desodorización)

En relación con las capas de óxido de titanio dopado con carbono de los ejemplos 1 y 2, que presentaban carbono dopado en el estado de enlaces Ti-C, y la película de óxido de titanio del ejemplo comparativo 1, se llevó a cabo un ensayo de desodorización. Concretamente, el acetaldehído, que se utiliza generalmente en un ensayo de desodorización, se precintó en un recipiente de vidrio de 1.000 ml junto con el sustrato que presentaba la capa de óxido de titanio dopado con carbono. Después de la influencia de una disminución en la concentración, debida a que la adsorción inicial se convirtió en despreciable, la muestra se irradió con luz visible mediante una lámpara fluorescente provista de un filtro UV de extinción, midiéndose la concentración de acetaldehído mediante cromatografía de gases en los intervalos de tiempo predeterminados de la irradiación. El área superficial de cada capa y película se fijó a 8,0 cm².

Los resultados se representan en la figura 5. La figura 5 representa la concentración de acetaldehído con respecto a períodos de tiempo ya transcurridos, después de la iniciación de la irradiación con luz visible. Se encontró que las tasas de descomposición del acetaldehído de las capas de óxido de titanio provistas de carbono de los ejemplos 1 y 2, eran del orden de dos veces o superiores a la tasa de descomposición del acetaldehído de la película del ejemplo comparativo 1. También se ha descubierto que la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 1, que presenta una gran cantidad de carbono dopado y una alta eficiencia cuántica, mostró una alta tasa de descomposición, en comparación con la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 2.

Ejemplo del ensayo 9 (Ensayo antifetidez)

En relación con la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 1, y de la película de óxido de titanio del ejemplo comparativo 1, se llevó a cabo un ensayo antifetidez. Cada capa y película se instalaron en una habitación "para fumadores" del Central Research Institute of Electric Power Industry, observándose la suciedad en la superficie a los 145 días. No existía una entrada directa de la luz del sol en esta habitación "para fumadores".

Las fotografías que muestran los resultados se representan en las figuras 6(a) y 6(b). La nicotina depositada sobre la superficie de la película de óxido de titanio del ejemplo comparativo 1, desarrolló un ligero color amarillo. Por otra parte, la superficie de la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 1, no mostró ningún cambio particular, manteniéndose limpia, probando que se producía totalmente un efecto antifétido (debido al olor de la nicotina).

Ejemplos 4 a 7

De la misma forma que en los ejemplos 1 a 3, se trataron térmicamente las placas de titanio de 0,3 mm de grueso, con las temperaturas superficiales que se muestran en la Tabla 2 durante los períodos de tiempo que se presentan en la Tabla 2, utilizando una llama de combustión de acetileno, formando de esta manera las placas de titanio, presentando cada una capa de óxido de titanio dopado con carbono como capa de superficie.

Ejemplo comparativo 3

Una placa de titanio de 0,3 mm de grueso se trató térmicamente con la temperatura superficial que se presenta en la Tabla 2 durante un periodo de tiempo presentado en la tabla 2, utilizando una llama de combustión de gas natural.

Ejemplo del ensayo 10

Las capas de óxido de titanio provistas de carbono de los ejemplos 4 a 11 y la película del ejemplo comparativo 3, se midieron con respecto a la dureza Vickers (HV) de la misma forma que en el ejemplo del Ensayo 1 mencionado anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Las capas de óxido de titanio provistas de carbono que se formaron en los ejemplos 4 a 11, eran superhidrofílicas, tal como se indica por un ángulo de contacto con respecto a una gota de agua, del orden de 2°.

Tabla 2

	Combustible	Temperatura superficial	Tiempo de calentamiento	HV
Ej.4	Acetileno	1.000°C	10 segundos	1.200
Ej.5	Acetileno	1.100°C	5 segundos	1.200
Ej 6.	Acetileno	1.200°C	1 segundo	1.200
Ej 7.	Acetileno	1.500°C	0,5 segundos	1.200
Ej. Comp. 3	Gas natural	850°C	5 segundos	160

5 Tal como se aprecia a partir de los datos presentados en la Tabla 2, cuando el tratamiento térmico se llevó cabo utilizando un gas de combustión a partir de un gas natural, de forma que la temperatura superficial alcanzó 850°C, se obtuvo una película con una dureza Vickers de sólo 160. En los ejemplos 4 a 7 que implican un tratamiento térmico que utiliza un gas de combustión de acetileno, de forma que la temperatura superficial alcanzó 1.000°C o más, se obtuvieron capas de óxido de titanio provistas de carbono con una dureza Vickers de 1.200.

10 Ejemplo de ensayo 11

En relación con las capas de óxido de titanio provistas de carbono de los ejemplos 4 a 7 y de las películas de óxido de titanio de los ejemplos comparativos 1 y 3, se midió la densidad fotónica, aplicándose un voltaje de 0,3V entre cada una de las capas y de las películas y un electrodo contador en una solución acuosa de sulfato sódico 0,05 M, siendo irradiada la muestra con luz de 300 nm a 520 nm, como en el ejemplo de ensayo 6. Los resultados se representan en la figura 7. La figura 7 representa la densidad fotónica j_p con respecto al potencial ECP (V con respecto a SSE).

20 Se encontró que las capas de óxido de titanio provistas de carbono de los ejemplos 4 a 6, obtenidas llevando a cabo el tratamiento térmico utilizando un gas de combustión de acetileno, de forma que la temperatura superficial fuera de 1.000°C a 1.200°C, tenían una densidad fotónica relativamente alta, y eran superiores. Por otra parte, se descubrió que la capa de óxido de titanio del ejemplo comparativo 3, obtenida realizando el tratamiento térmico, de forma que la temperatura superficial fuera de 850°C, y de la capa de óxido de titanio dopado con carbono del ejemplo 7, obtenida llevando a cabo un tratamiento térmico de forma que la temperatura superficial fuera de 1.500°C, tenían una densidad fotónica relativamente baja.

Ejemplo 12

30 Una placa de aleación Ti-6Al-4V de un grosor de 0,3 mm, se trató térmicamente utilizando una llama de combustión de acetileno, de tal forma que la temperatura superficial fuera de aproximadamente 1.100°C, formando, por lo tanto, la placa de aleación, que comprendía una aleación de titanio y contenía óxido de titanio dopado con carbono en una capa de superficie. El tiempo de tratamiento térmico a 1.100°C, se ajustó a 60 segundos. La capa formada de este modo, que contenía óxido de titanio dopado con carbono, era superhidrofílica tal como se indica, mediante un ángulo de contacto del orden de 2º con respecto a una gota de agua, y que mostraba la misma actividad fotocatalítica que la de la capa de óxido de titanio dopado con carbono que se obtuvo en el ejemplo 4.

Ejemplo 13

40 Una película fina de titanio con un grosor de aproximadamente 500 nm, se formó en la superficie de una placa de acero inoxidable (SUS316) de un grosor de 0,3 mm, mediante depósito electrónico. Esta placa de acero inoxidable se trató térmicamente utilizando una llama de combustión de acetileno, de modo que la temperatura superficial era de aproximadamente 900°C, dando así lugar a la placa de acero inoxidable con una capa de óxido de titanio dopado con carbono como capa de superficie. El tiempo de tratamiento térmico a 900°C se fijó en 15 segundos. La capa así formada de óxido de titanio dopado con carbono era superhidrofílica, tal como se indicó por un ángulo de contacto del orden del 2º con respecto a una gota de agua, y que mostraba idéntica actividad fotocatalítica que la de la capa de óxido de titanio que se obtuvo en el ejemplo 4.

Ejemplo 14

50 Un polvo de óxido de titanio que presentaba un tamaño de partícula de 20 µm, se suministró a una llama de combustión de acetileno, y se dejó que permaneciera en la llama de combustión durante un tiempo predeterminado para tratar térmicamente el polvo, de modo que la temperatura superficial fuera de aproximadamente 1.000°C. Se obtuvo así un polvo de titanio que presentaba una capa de óxido de titanio dopado con carbono como capa de superficie. El tiempo de tratamiento térmico a 1.000°C se fijó en 4 segundos. El polvo así formado con la capa de óxido de titanio dopado con carbono, mostró idéntica actividad fotocatalítica que la de la capa de óxido de titanio dopado con carbono que se obtuvo en el ejemplo 4.

Ejemplos 15 a 16

5 Una fina película de titanio que presenta un grosor de aproximadamente 100 nm, se formó en la superficie de una placa de vidrio de un grueso de 1 mm (marca registrada, Pyrex) mediante deposición electrónica. Esta placa de vidrio se trató térmicamente utilizando una llama de combustión de acetileno, de manera que la temperatura superficial fue de aproximadamente 1.100° (Ejemplo 15) o de 1.500°C (Ejemplo 16), dando lugar así a la placa de vidrio con una capa de óxido de titanio dopado con carbono como capa de superficie. El tratamiento térmico a 1.100°C o 1.500°C se mantuvo durante 10 segundos. La capa así formada de óxido de titanio dopado con carbono era transparente, tal como se muestra en una fotografía de la figura 8(a), cuando la temperatura superficial era de 1.100°C. Sin embargo, cuando la temperatura superficial era de 1.500°C, se generaron ondulaciones en la superficie, tal como muchos islotes que flotan en el mar, tal como se muestra en la figura 9, de forma que la capa era translúcida tal como se muestra en la figura 8(b).

Aplicabilidad industrial

15 Puede esperarse que el material multifuncional según la presente invención resulte de utilidad en productos que pretenden disminuir el potencial de un material de base, evitando por lo tanto la picadura, la corrosión general, y la fractura de la corrosión por estrés. Además, esta capa se utiliza como un catalizador que responde a la radiación, que responde a la radiación como los rayos gamma, así como a los rayos ultravioletas, para suprimir la fractura de la corrosión por estrés, o la deposición de estratos de elementos estructurales de un reactor nuclear. Esta capa con dicha utilización puede formarse fácilmente en comparación con películas formadas mediante otros procedimientos formadores de películas, pudiendo mostrar una potenciación de la durabilidad.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material multifuncional que presenta por lo menos una capa de superficie que comprende una capa de óxido de titanio dopado con carbono, que contiene de 0,3 a 15% de carbono, que presenta el carbono dopado en un estado de enlaces Ti-C, que es excelente en durabilidad y que funciona como un fotocatalizador que responde a la luz visible, caracterizado porque la capa de óxido de titanio dopado con carbono como capa de superficie se une mediante los enlaces Ti-C al titanio, a una aleación de titanio, a un óxido de aleación de titanio, o a un óxido de titanio como capa por debajo de la capa de superficie.
- 10 2. Material multifuncional según la reivindicación 1, caracterizado porque la dureza Vickers de la capa de óxido de titanio dopado con carbono, es 300 o superior.
- 15 3. Material multifuncional según la reivindicación 2, caracterizado porque la dureza Vickers de la capa de óxido de titanio dopado con carbono, es 1.000 o superior.
- 20 4. Material multifuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material multifuncional está constituido por la capa de óxido de titanio dopado con carbono como la capa de superficie, y un material de núcleo, y siendo el material de núcleo titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio u óxido de titanio.
- 25 5. Material multifuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material multifuncional está constituido por la capa de óxido de titanio dopado con carbono, como capa de superficie, una capa intermedia y un material de núcleo, siendo la capa intermedia titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio, o un óxido de titanio, y estando el material de núcleo constituido por un material distinto del titanio, una aleación de titanio y del óxido de titanio.
- 30 6. Material multifuncional según la reivindicación 1, 4 ó 5, caracterizado porque el material multifuncional es pulverulento.
- 35 7. Material multifuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la capa de óxido de titanio dopado con carbono contiene un componente de aleación de titanio.
- 40 8. Material multifuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la aleación de titanio es Ti-6Al-4V, Ti-6Al-6V-2Sn, Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-7Al-4Mo, Ti-5Al-2,5Sn, Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,2Si, Ti-5,5Al-3,5Sn-3Zr-0,3Mo-1Nb-0,3Si, Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr, Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn, Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-5Zr, o Ti-13V-11Cr-3Al.
9. Fotocatalizador que responde a la luz visible, caracterizado porque presenta por lo menos una capa de superficie que comprende una capa de óxido de titanio dopado con carbono, y porque presenta el carbono dopado en un estado de enlaces Ti-C, en el que la capa de óxido de titanio dopado con carbono contiene de 0,3 a 15% de carbono, caracterizado porque la capa de óxido de titanio dopado con carbono como capa de superficie se une mediante los enlaces Ti-C al titanio, una aleación de titanio, un óxido de aleación de titanio, u óxido de titanio como una capa por debajo de la capa de superficie.

FIG. 1

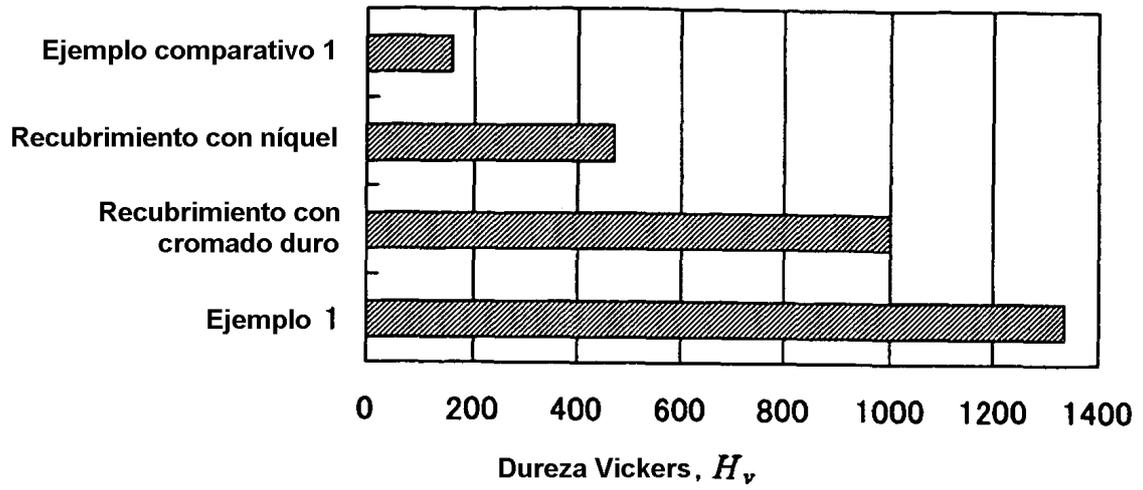


FIG. 2

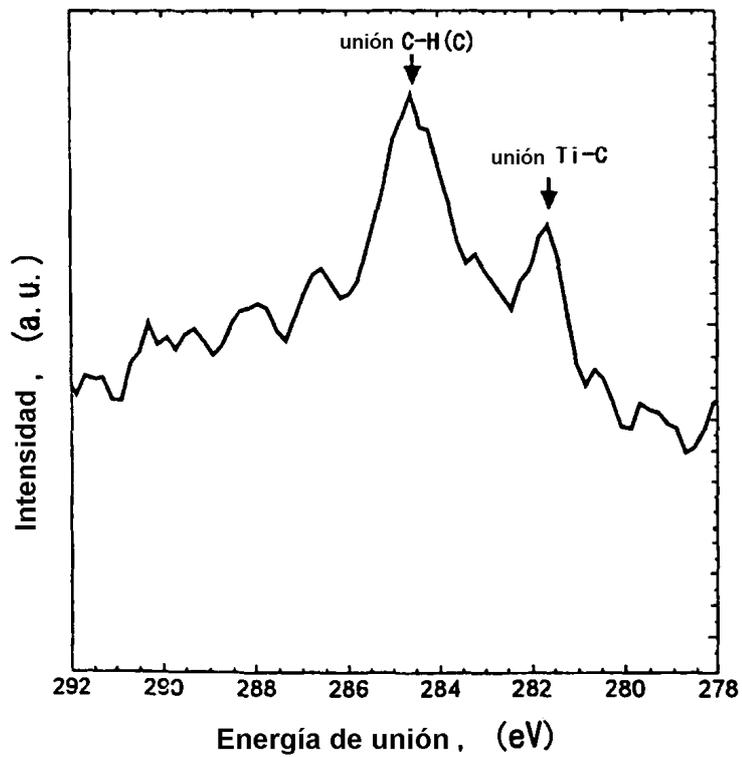


FIG. 3

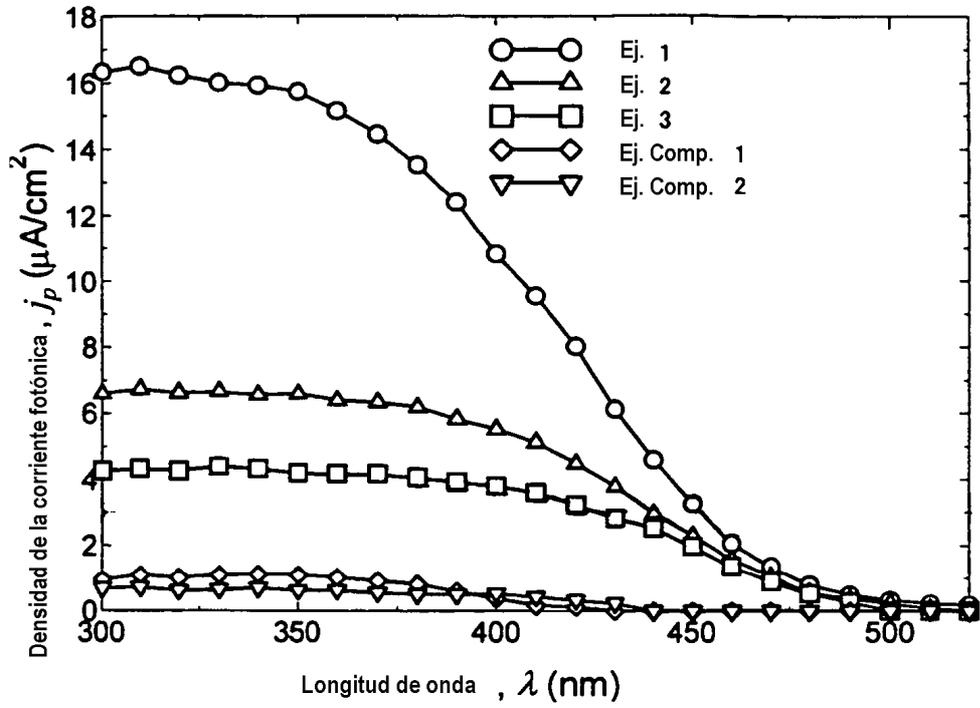


FIG. 4

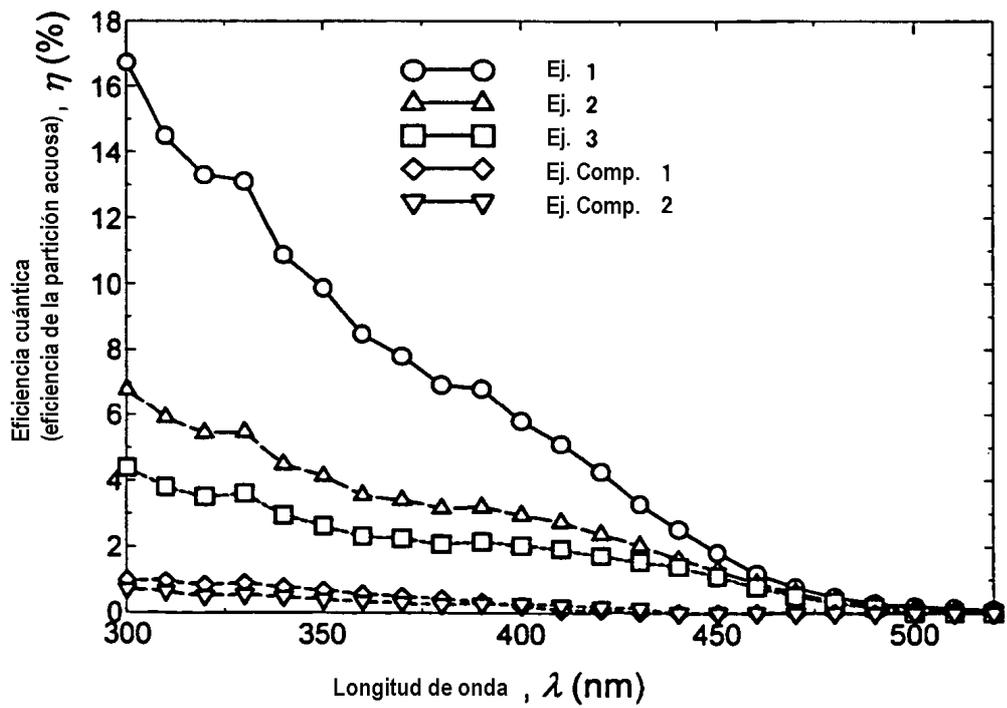


FIG. 5

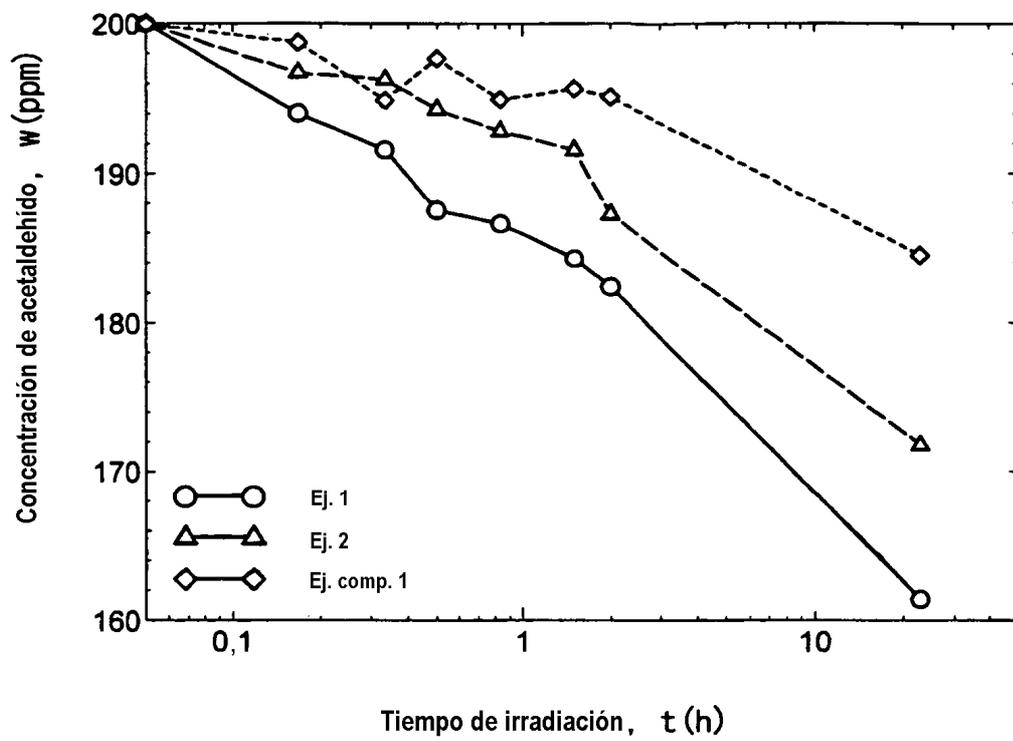
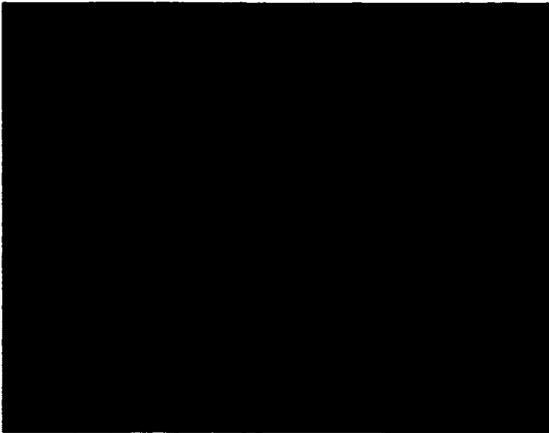


FIG. 6

(a) Ej. 1

En el momento de la formación de la película

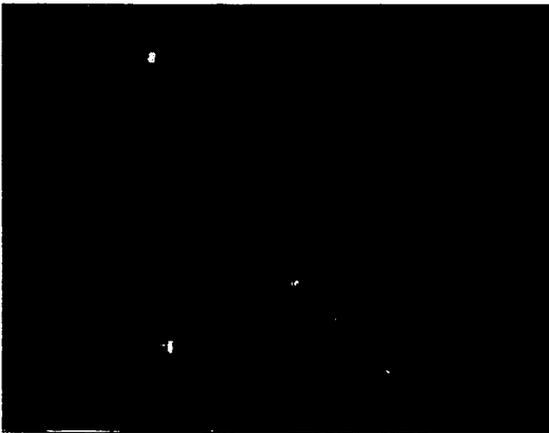


Después de 145 días en la habitación "para fumadores"



(b) Ej. comp. 1

En el momento de la formación de la película



Después de 145 días en la habitación "para fumadores"



FIG. 7

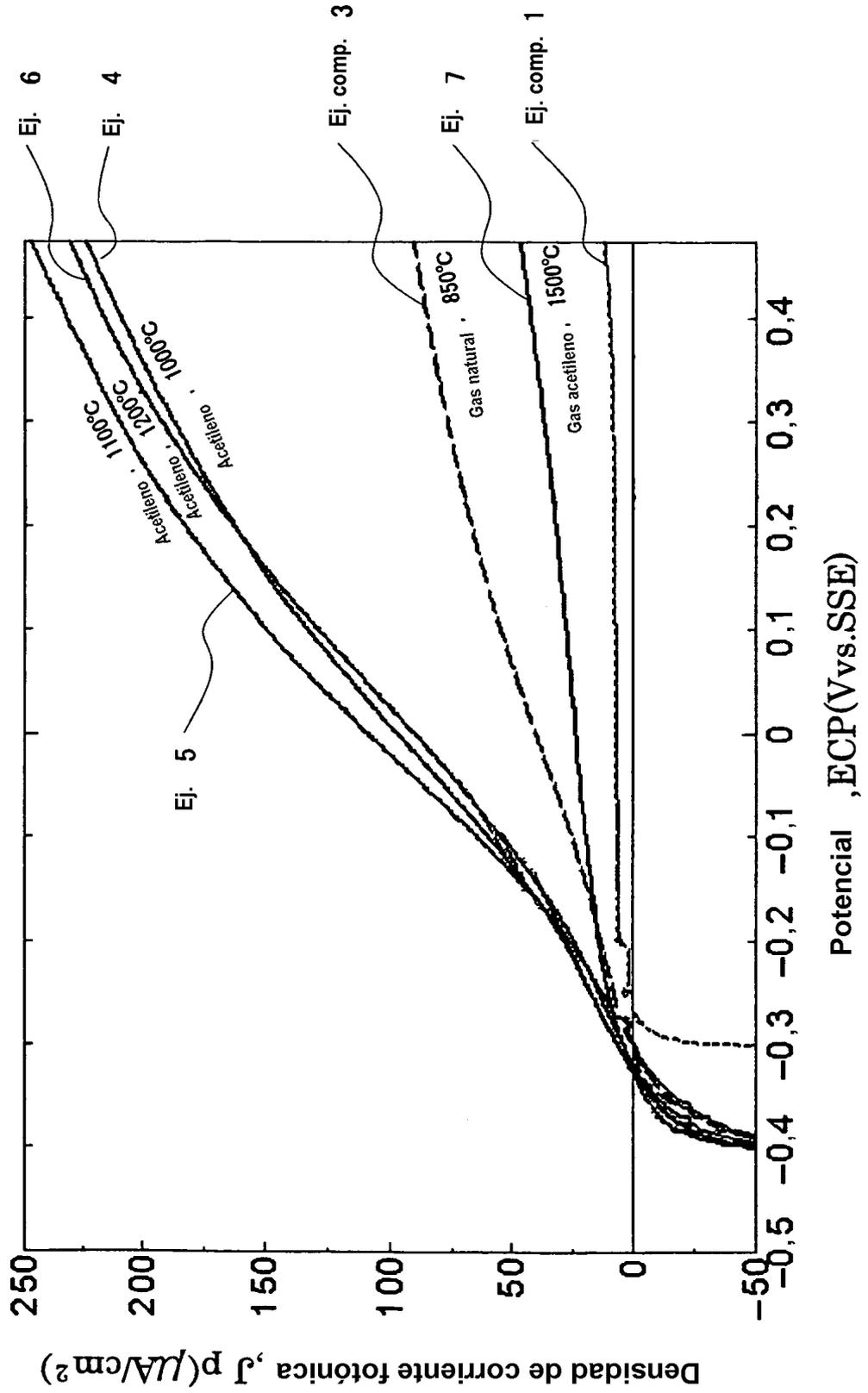
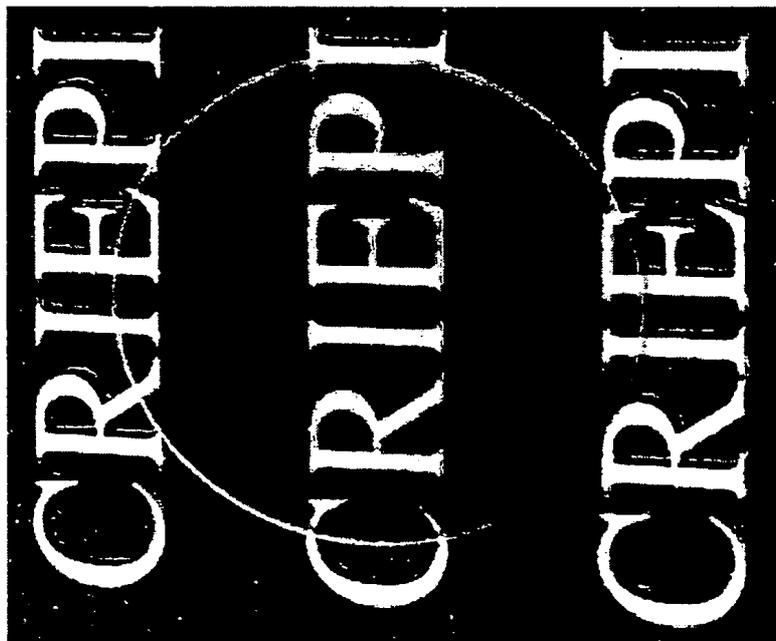


FIG. 8

(a) Ej. 15



(b) Ej. 16

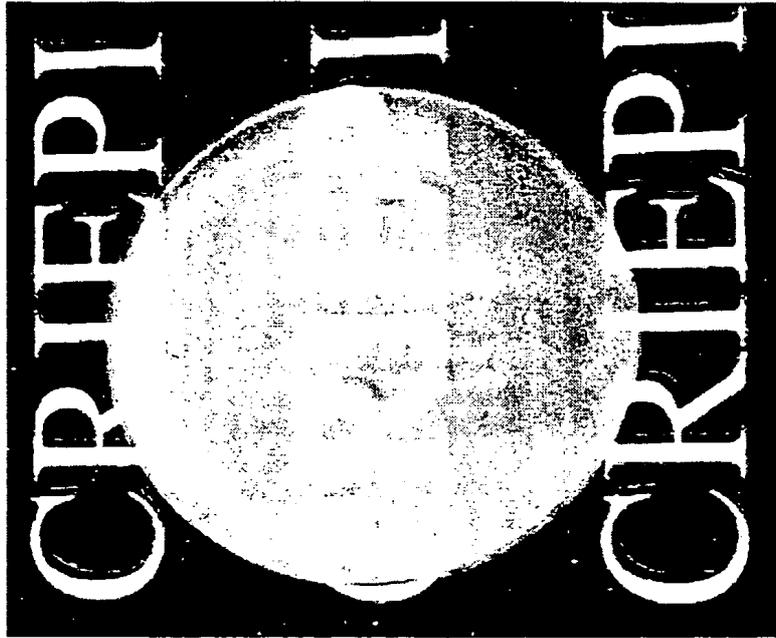


FIG. 9

