

258308



BIBLI O R I A D E S C R I P T I V A

que se acompaña a la solicitud de

UNA FORMA DE INVENCIÓN

a favor de UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, agencia del Gobierno de los Estados Unidos de América, residente en GAITHERSBURG (Maryland - Estados Unidos),

por:

"MÉTODO PARA LIGAR CARBUROS A METALES BASES", con prioridad de la patente norteamericana núm 352.585, solicitada en fecha 12 Noviembre de 1959.

=====

La presente invención se refiere a los métodos para ligar compuestos refractarios a bases metálicas, y en particular se refiere a la unión de carburos metálicos a tales bases.

En las artes que se refieren a los cohetes nucleares, transductores termoelectrónicos y tubos de vacío que uti-



lizan emisores de carburo, se ha hecho frecuentemente necesario unir un carburo refractario a una base metálica sólida. Ejemplos de dichas uniones aparecen en la solicitud dependiente de Grover y otros, SN-821.339 en donde se describen estructuras que utilizan electrodos emisores de UC , ZrC y soluciones sólidas de UC y ZrC . Estos electrodos están unidos a una base de tantalio o de neobio, y el propósito primario de la presente invención es producir métodos mediante los cuales se hacen tales uniones.

Se sabe que otras personas han intentado unir UC a una base de tantalio ya sea fundiendo el UC directamente sobre el tantalio o soldando los dos materiales juntos con una aleación refractaria tal como una de titanio y neobio que tiene un punto de fusión de aproximadamente $2200^{\circ}C$. Tales intentos fueron altamente insatisfactorios ya que el uranio se libera en la técnica de fusión y se tienen uniones extremadamente quebradizas en las pruebas de soldadura.

Los inventores del presente han concebido y reducido a la práctica una técnica para lograr uniones sólidas fuertes entre tales carburos refractarios y metales de base refractarios que evitan las dificultades experimentadas por los experimentadores anteriores en el arte de liberación de uranio, tales uniones no teniendo las características de ser quebradizas de las uniones del arte anterior. Los métodos de los inventores del presente se basan en consideraciones termodinámicas y cinemática del sonido y debe aplicarse a todos los casos en los cuales se desea unir un compuesto de metal refractario a un metal base refractario, incluyendo en tales compuestos metálicos refractarios no únicamente carburos, sino también nitruros, boruros y siliciuros.



In general, la técnica de los inventores del presente involucra primero que todo la consideración de que el metal base forma o no carburos que sean termodinámicamente más estables que el carburo que se va a unir a la misma. Si el carburo del metal base es el más estable, es necesario un paso adicional antes de que se haga la unión. Si no se toma este paso, el metal base reemplazará al metal en el carburo que se va a unir y liberará dicho metal.

Por lo tanto el tantalio y el niobio desplazan al uranio de U_3C_2 . Aunque la reacción proceda más bien lentamente a temperaturas bajas, es suficientemente rápido para evitar la obtención de uniones firmes a las temperaturas de unión y procederá aún más rápidamente si la unión se expone a temperaturas que exceden de $1800^{\circ}C$ en el curso de la operación.

Si el metal base forma carburos que son menos estables que los carburos que se van a unir a la base, el método de los inventores de la presente puede o no puede ser necesario, dependiendo de la solubilidad de tal metal base en el carburo en que se va a unir. Por lo tanto el La_3C_2 es menos estable que el ZrC y el tantalio no desplazará al zirconio de Zr_3C_2 . Sin embargo, el ZrC y el tantalio forman un eutéctico de bajo punto de fusión que tiene un punto de fusión de 2500 más o menos $200^{\circ}C$. Aunque la unión pueda hacerse satisfactoriamente, puede disolverse a la temperatura de operación empleadas en tales dispositivos como transductores termoeléctricos. Para tales uniones en dichas aplicaciones, el método de los inventores presentes es esencial, pero puede omitirse en aquellos casos en los que el metal base y el carburo unidos a él no forman dicho eutéctico de bajo punto de fusión.

La segunda consideración es que el metal base forme



o no carburos que sean suficientemente solubles en el carburo que se va a unir de modo que pueda formarse fácilmente una solución de sólido. Por lo tanto se sabe que el TaC y el NbC forman una serie continua de soluciones sólidas con UG, SrC y soluciones sólidas de UC y ZrC. Para dichos carburos -
70 de metal base es una materia simple formar una unión de solución de sólidos con los otros carburos mencionados. Sin embargo, se conocen casos de metales base cuyos carburos tienen solubilidades limitadas en UC o ZrC, y las uniones entre
75 ellos son mucho más difíciles de lograr.

La tercera consideración es la facilidad con la cual puede formarse una capa de carburo sobre el metal base, y la tenacidad de dicha capa con respecto al metal base. Por lo tanto se sabe que el tantalio y el neobio pueden carburizarse fácilmente calentándolos en contacto con polvo de grafito en una atmósfera de vacío o inerte. Las superficies del carburo resultante son extremadamente delgadas y tenaces, y aparentemente -
80 son impermeables a la migración del metal base de abajo. En el caso del Tantalio, existe una capa inferior adyacente al tantalio que consiste de Ta₂C. La capa inferior, usualmente más delgada, es una fase de TaC. Dicha carburización puede lograrse -
85 también calentando el metal base y mezclas gaseosas que contienen hidrocarburos.

90 El método de la presente invención consiste esencialmente en calentar la base metálica a la que se le han expulsado los gases de contacto con polvo de grafito al que se le han expulsado los gases a una temperatura de aproximadamente de 2000-2200°C durante un período de aproximadamente 15 minutos en una



95 atmósfera no oxidante (vacío o gas inerte) y después ya sea
fundir el carburo que se va a unir sobre la superficie del car-
buro de metal base, si el metal base, su carburo y sus eutécti-
cos tienen puntos de fusión mayores que el carburo que se va a
unir, como es el caso con una base de Tantalio y UC, o el car-
100 buro que se va a unir pueda sinterizarse a la base carburada a
una temperatura un poco menor. La última alternativa puede em-
plearse en cualquier caso y puede ser una sinterización de un
carburo ya compacto a la superficie de carburo del metal base o
puede ser una sinterización de un carburo ya apretado a la su-
105 perficie de carburo del metal base o puede ser un apretamiento
simultáneo de una masa de polvo de carburo y una sinterización
de dicho material compacto al metal carburado. No se ha encontra-
do necesario utilizar presión junto con el tratamiento elevado -
de temperatura aunque el procedimiento se acorta mediante la a-
110 plicación de presión. Una refinación que reduce la temperatura -
de sinterización necesaria incluye un poco el uso de ayudas de -
sinterización tales como hierro, cobalto, o níquel en el carburo
que se va a unir. Dicho auxiliar sinterizador puede dejarse por
supuesto en lugar del producto final, en los casos en que no da-
ña, o puede eliminarse calentando a 200-2200°C al vacío. Se ha
115 encontrado que menos de aproximadamente 5% en peso del auxiliar
sinterizador es todo lo que puede utilizarse favorablemente, y
que cantidades mayores promueven asimismo la formación de grie-
tas en tales carburos como Uc.

120 Se proporciona un ejemplo específico de la presente
invención para habilitar aquellos expertos en el arte a la prác-
tica de la misma. Este ejemplo representa la preparación de una
espiga combustible utilizada en el generador termoeléctrico men-



125 cionado anteriormente de Grover y otros y descrito en su solitud mencionada anteriormente.

E J E M P L O:

1. Una solución sólida de 30 moles por ciento $U^{235}O$ el resto siendo ZrO , se preparó preparando primero los carburos separados y después fundiéndolos juntos en un horno de arco.

130 2. La solución sólida se pulverizó después en un mortero de "diamante" y se trituró de menos 140 a menos 200 mallas. La pulverización se hizo en una caja seca de atmósfera inerte.

135 3. Una cantidad calculada de la solución sólida se pesó, y se adicionó 5% menos en peso de níquel tanto como ligador y ayuda de sinterización.

4. El polvo se transfirió a una matriz de grafito, se unió con el collarín de Tantalio, en su lugar y se colocó en una línea de vacío.

140 5. Se utilizó un concentrador de corriente parásita para calentar la matriz, el polvo y el collarín de Tantalio.

6. El sistema se evacuó aproximadamente 10^{-3} mm de mercurio y se calentó otra vez. La temperatura fué de $2000^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$ y la presión 28 a 35 kilogramos por cm^2 .

145 Tanto la temperatura como la presión se mantuvieron hasta que la presión cayó extremadamente lenta por liberación de la palanca de presión.

7. Después de enfriar, la pieza comprimida se sacó de la matriz y se limpió.

150 8. El ligador y ayuda de sinterización se eliminaron después mediante calentamiento a $1800-2200^{\circ}C$ al vacío.

La unión fría resultante fué muy fuerte y dura, con el metal base separado claramente de los carburos unidos al mismo y sin liberación de los metales en los carburos, Según se -



155 mostró claramente el uso del polvo de níquel con la mezcla
de carburo no es esencial, ya que se han hecho uniones simi-
lares a temperatura ligeramente mayor sin dicho ligador, el
paso de aplicación de presión es también innecesario, pero a-
corta el tiempo necesario para formar la unión. Se han forma-
do uniones fuertes similarmente conformadas entre el tantalio
160 y UC, tantalio y ZrC, neobio y UC, neobio y ZrC y neobio y so-
luciones sólidas de UC y ZrC.

N O T A

Habiendo descrito el invento se considera como una
novedad y por lo tanto, se reclama como propiedad lo conteni-
do en las siguientes reivindicaciones:

165 1ª.- Un método para unir un carburo metálico a una
superficie de una base metálica que comprende carburar la su-
perficie metálica y unir el carburo metálico a dicha superfi-
cie carburada.

170 2ª.- El método de la reivindicación 1, en el cual -
dicho carburo se selecciona de la clase que consiste de los -
carburos de uranio y de los carburos de zirconio.

3ª.- El método de la reivindicación 2, en el cual -
dicho metal base se selecciona de la clase que consiste de -
Tantalio y neobio.



175 4ª.- Un método que consiste unir una masa consoli-
dada compuesta de por lo menos un carburo metálico a una super-
ficie de una base metálica que comprende carburar la superficie
de la base metálica y fundir una porción de dicha masa en con-
tacto con dicha superficie carburada bajo condiciones no oxidan-
tes.
180

5ª.- El método de la reivindicación 4, en donde di-
chos carburos se seleccionan de los carburos de uranio y de -
zirconio y dicho metal base se selecciona de la clase que con-
siste de Tantalio y neobio.

185 6ª.- Un método para unir una masa consolidada compues-
ta de por lo menos un carburo metálico a una superficie de una
masa metálica que comprende carburar la superficie de la base -
metálica y calentar dicha masa y dicha base bajo condiciones
no oxidantes mientras dicha masa se mantiene en contacto con
dicha superficie carburada.
190

7ª.- El método de la reivindicación 6, en donde dichos
carburos se seleccionan a partir de la clase que consiste de -
carburo de uranio y carburo de zirconio, dicho metal base se -
selecciona de la clase que consiste de Tantalio y neobio y dicho
calentamiento se conduce a una temperatura en la escala de 1700
a 2200°C.
195

8ª.- Un método para formar a partir de la forma en
polvo de una masa consolidada que consiste de por lo menos un
carburo metálico y unir simultáneamente dichos carburos puros
a una base metálica que comprende carburar la superficie de la
base a la cual dichos carburos se va a unir, poner en contacto
la forma en polvo de dichos carburos con dicha superficie car-
burada y dicha base, y calentar dicha base y polvo a una tem-
peratura elevada.
200



205 9ª.- El método de la reivindicación 8, en el cual
dichos carburos se seleccionan de la clase que consiste de -
carburo de uranio y carburo de zirconio, dicho metal hace -
se selecciona de la clase que consiste de tantalio y neobio
dicho calentamiento se conduce a una temperatura en escala
210 de 1700 a 2200°C, y se aplica presión a dichos carburos y base
se durante dicho paso de calentamiento.

 10ª El método de la reivindicación 9, en el cual
dichos carburos en polvo incluyen un auxiliar de sinteriza-
ción que no excede de aproximadamente el 5% en peso.

215 11ª.- El método de la reivindicación 10 en el cual
dicho auxiliar de la sinterización se selecciona de la clase
que consiste de hierro, níquel y cobalto, y dicho método in-
cluye la etapa final de eliminar dicho auxiliar de la sinteri-
zación mediante calentamiento al vacío.

220 12ª.- Un método para formar una masa consolidada de
por lo menos un carburo y unir simultáneamente dichos carbu-
ros a una base metálica, que comprende llevar los polvos de
dichos carburos hasta ponerse en contacto con dicha base me-
tálica en una matriz de grafito y calentar dichos polvos y ba-
se a una temperatura elevada por lo que se carburan las super-
225 ficiencias de dicha base, dichos carburos se forman en una forma
compacta y dicha forma compacta se une a dicha base.

 13ª.- El método de la reivindicación 12, en el cual
dichos carburos se seleccionan de la clase que consiste de car-
buro de uranio y carburo de zirconio, dicho metal base de se-
230 lecciona de la clase que consiste de Tantalio y neobio, dicho
calentamiento se conduce a una temperatura en la escala de -
1700 a 2200°C, y se aplica una presión de aproximadamente 35
kilogramos por centímetro cuadrado a dicha base y carburos du-



235 rante dicha etapa de calentamiento.

14ª.- El método de la reivindicación 13 en el cual dichos polvos de carburo incluyen un auxiliar de la sinterización que no excede de aproximadamente 5% en peso.

240 15ª.- El método de la reivindicación 14, en el cual dicho auxiliar de la sinterización se selecciona de la clase de consiste de hierro, níquel y cobalto y dicho método incluye la etapa final de eliminar dicho auxiliar de sinterización mediante calentamiento al vacío.

16ª.- "METODO PARA LIGAR CARBUROS A METALES BASE".

- - - - -

Todo según queda expuesto en la precedente Memoria que consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 30 Junio de 1.960.

P.A.

Moderic Polo
J. Avelar