

PATENTE DE INVENCION

=====

B.2089-3.

\_\_\_\_\_

350669

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO DE PROTECCION DE PIEZAS  
METALICAS".

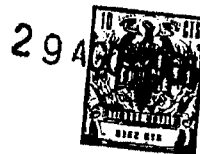
\_\_\_\_\_



*Solicitante:* SOCIETE D'ELECTRO-CHIMIE D'ELECTRO METALLURGIE  
ET DES ACIERIES ELECTRIQUES D'UGINE, entidad  
francesa, residente en: 10 rue du Général FOY,  
PARIS 8<sup>e</sup>, Francia.

\_\_\_\_\_

La presente invención, efectuada en el curso  
de un estudio emprendido en el marco de un contrato de  
estudios con EURATOM, y debida a los trabajos de los  
señores Marcel ARMAND, Michel CHARVERIAT y Michel SALMON,  
5. se refiere a la protección de metales, tales como el



zirconio, titanio, hafnio, niobio, tántalo, vanadio, y de sus aleaciones, entre ellos o con otros metales.

- Es ya bien conocido que estos metales son susceptibles de absorber diferentes elementos intersticiales, en particular el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno, bajo la acción de diversos agentes entre los cuales se pueden citar estos elementos en estado puro, sus mezclas o algunos de sus compuestos, por ejemplo, el vapor de agua, los hidrocarburos, los óxidos de carbono.
- 5.
- 10.

- Esta absorción puede comenzar a temperaturas poco superiores a la temperatura ambiente, y es tanto más rápida cuanto más elevada es la temperatura. Se observa en principio la formación de una solución sólida de inserción, después la de compuestos definidos frágiles. Estos fenómenos van acompañados de modificaciones notables de las propiedades del metal, en particular de una expansión importante que acarrea más o menos rápidamente la disgregación de los metales o aleaciones. De este modo, una chapa de zirconio o de titanio de 2 mm. de espesor es completamente destruída en algunos horas por un calentamiento a 400°C en hidrógeno puro bajo una presión de 500 torr. En 15 minutos una muestra de hafnio puesta en contacto con hidrógeno bajo una presión de 500 torr a 500°C, ha absorbido 375 mg de hidrógeno por  $\text{dm}^2$ ; en las mismas condiciones, una muestra de niobio ha absorbido 100  $\text{mg}/\text{dm}^2$ .
- 15.
- 20.
- 25.

- Muy a menudo la solubilidad de los elementos intersticiales es grande a temperatura elevada y más pequeña en frío. Resulta de ello que un metal poco
- 30.



cargado en elementos intersticiales puede tener en caliente unas características poco diferentes de las del metal puro, estando el elemento intersticial disuelto entonces, y llegar a ser más frágil en frío por consecuencia de la formación de compuestos definidos. Es éste en particular el caso del hidrógeno.

5. Todavía en el caso del hidrógeno, la absorción puede producirse además, bien por contacto del hidrógeno molecular gaseoso, como de compuestos hidrogenados susceptibles de descomponerse en las condiciones de empleo liberando hidrógeno, ya sea por reacción química al contacto del metal, como es el caso para el agua caliente o el vapor de agua, o por pirólisis bajo la acción del calor, o bien sea por radiólisis bajo la acción de la radiación de partículas producidas en el curso del funcionamiento de los reactores nucleares.
10. También han sido observados unos fenómenos de absorción de hidrógeno particularmente intensos a partir de la temperatura ambiente, cuando los metales considerados funcionaban como cátodo en un proceso electroquímico.
- 15.
- 20.

La absorción del oxígeno o del nitrógeno por los metales considerados es, también, rápida, según leyes conocidas.

25. La posibilidad de crear una barrera contra la penetración de elementos intersticiales ha sido estudiada por diferentes investigadores. De este modo se ha propuesto recubrir los metales considerados por una capa metálica a base de aluminio, constituida por aluminio puro o a veces por una aleación silicio -
- 30.



- aluminio con un contenido importante en aluminio. Esta capa, constituye verosimilmente gracias a la película de alumina que se forma espontáneamente en su superficie, en frío y a temperaturas moderadas, una excelente barrera contra la penetración de los elementos intersticiales. Pero en caliente, se produce en general, entre el aluminio y los metales considerados, una difusión recíproca que, a expensas de la capa de aluminio y del metal revestido, tiende a formar unas capas espesas, frágiles y a menudo discontinuas, de compuestos intermetálicos; por el hecho de esta difusión aparecen a menudo unos vacíos en la interfase de los dos metales, vacíos que acaban por provocar el desprendimiento de la capa protectora. Esta difusión recíproca se produce a temperaturas que dependen de la naturaleza del metal protegido. Es tanto más importante cuanto más elevada es la temperatura. Por ejemplo, en los casos de las asociaciones zirconio-aluminio se produce ya a una velocidad notable a partir de 400°C, y toma una velocidad elevada a partir de 500 o 600°C. De ello resulta que los metales así recubiertos de una capa de aluminio o de aleación binaria de aluminio no pueden ser utilizados más que a temperaturas relativamente bajas; a temperaturas más elevadas, a las que sus cualidades serían aún más apreciadas, la capa a menudo porosa y discontinua, de compuestos intermetálicos se formaría en el curso del empleo y el metal de base se encontraría, por este hecho, expuesto a la acción de los elementos intersticiales, y no protegido contra esta acción.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Por fin esta difusión recíproca en caliente impide recubrir la mayor parte de estos metales de una capa de aluminio por inmersión de la pieza en aluminio líquido porque, en el curso de esta operación, la velocidad de disolución de metal a recubrir es demasiado grande; la pieza inmersa estaría bien recubierta a la salida, por una capa de aluminio, pero sus dimensiones estarían modificadas de una forma variable de una operación a otra, lo que a menudo la volvería impropia para el uso al cual es destinada.
- 5.
- 10.

- La presente invención permite evitar estos inconvenientes. Consiste principalmente en un procedimiento de protección de piezas metálicas principalmente de zirconio, titanio, hafnio, niobio, tántalo, vanadio, y sus aleaciones, entre ellos o con otros metales, contra la penetración de elementos intersticiales; caracterizado porque se forma sobre la pieza a proteger una capa delgada continua de granos finos de aluminosiliciuro del metal considerado sumergiendo la pieza a una temperatura comprendida entre 575 y 1000°C en un baño líquido constituido por aluminio, de 1 a 40% de silicio, y de una cantidad de dicho metal tal que este baño líquido esté en equilibrio con una fase sólida cuya composición corresponde a la de la capa protectora que se desea depositar.
- 15.
- 20.
- 25.

- Por aluminosiliciuro del metal considerado se entienden aquí unos compuestos intermetálicos que poseen una red cristalina definida, pero cuya composición exacta depende del metal asociado al aluminio y al silicio, de la relación aluminio / silicio en el
- 30.

29 AGO 

baño y de la temperatura a la que se produce la operación, conforme al diagrama de fase Al / Si / Me.

Por ejemplo, en el caso del zirconio y con una relación ponderal  $\frac{\text{Si}}{\text{Al} + \text{Si}}$  en el baño compren-

5. dido entre 2 y 12%, el contenido de aluminosiliciuro depositado cuando la temperatura del baño es superior a 660°C está comprendido entre los límites siguientes:

	Al	48.5 a 38%	}	(Red tipo $\text{Zr}_2\text{Al}_5\text{Si}$ )
	Si	3.5 a 10%		
10.	Zr	48 a 53%		

En el caso del zirconio aún y para una relación ponderal Si / Al+Si en el baño superior a 12%, se deposita por encima de 725°C un aluminosiliciuro cuya composición ponderal está comprendida en el intervalo:

	Al	4 a 20%	}	(Red tipo $\text{Zr Si}_2$ )
	Si	28 a 38%		
15.	Zr	50 a 62%		

La barrera, según la invención, es eficaz, tanto frente a los elementos intersticiales, como frente al aluminio, hasta temperaturas relativamente elevadas. Sin embargo, frente a los elementos intersticiales, es preferible proteger la barrera de aluminosiliciuro, según la invención, por una capa de aluminio.

20. Esta capa existe por lo demás en general bajo la forma de una película delgada de baño que queda adherida sobre la pieza y que se solidifica en el momento de su salida del baño de inmersión. Esta capa metálica tiene la composición del baño, es decir una composición diferente de la del aluminio-siliciuro, según la invención.

25. Según una variante de la invención, se puede



proteger la barrera contra los elementos intersticiales por el plaqueado de una hoja delgada de aluminio. Para la aplicación de tal hoja se puede utilizar la película de baño que subsiste sobre la pieza después de la formación de la barrera. En el momento del cha-  
5. peado de una hoja de aluminio a una temperatura moderada, con preferencia comprendida entre 575 y 660°C, esta película de baño hace el papel de una soldadura.

Los revestimientos, según la invención, se  
10. han mostrado perfectamente estables después de tratamientos térmicos prolongados a temperaturas elevadas, por ejemplo, hasta 550°C. En particular la capa de compuestos intermetálicos constituye una barrera eficaz contra la difusión del aluminio en el momento de  
15. la utilización en caliente de una pieza revestida de aluminio.

Por fin la barrera, según la invención, impide la penetración de los elementos intersticiales en el metal que recubre.

20. Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran la invención.

EJEMPLO 1 -

Se disponía de una aleación de zirconio de calidad nuclear que contiene:

25. 1.5 % de Sn.  
0.12 % de Fe,  
0.10 % de Cr,  
0.05 % de Ni.

Un tubo constituido por esta aleación, que  
30. tiene las dimensiones:



longitud	300 mm.
diámetro exterior	107 mm.
espesor	3 mm.

5. ha sido sumergido durante 10 minutos en un baño metálico puesto a 950°C, de composición en peso:

85,5 % de Al,  
12 % de Si,  
2,5 % de Zr

10. en contacto con un compuesto sólido de composición en peso:

10 % de Si,  
50 % de Zr,  
40 % de Al.

15. El tubo se ha recubierto exterior e interiormente por una barrera continua de un compuesto intermetálico del tipo  $Zr_2Al_5Si$ , de un espesor de alrededor de 20 $\mu$ . Después de su salida del baño y enfriamiento, esta barrera estaba recubierta por una película delgada de aleación ternaria de igual composición que el baño metálico.

20.

El tubo así tratado ha sido sometido a las dos pruebas siguientes:

1) - Mantenimiento a 500°C, bajo vacío, durante 1.000 horas. Ninguna modificación importante ha sido constatada en la estructura de las dos capas.

25.

2) - Mantenimiento a 400°C durante 300 horas en hidrógeno puro, bajo una presión de 500 torr. El contenido en hidrógeno absorbido por el metal era inferior al contenido que puede ser apreciado.



EJEMPLO 2 -

Una chapa de dimensiones 30 x 100 x 1 mm. de la misma aleación que la utilizada en el Ejemplo 1 ha sido sumergida durante 20 minutos a 750°C en un baño de composición en peso:

88'3 % de Al,

10'9 % de Si,

0'8 % de Zr,

en presencia de cristales del compuesto intermetálico  $Zr_2Al_5Si$  que corresponden al baño líquido.

La chapa se ha recubierto de una capa continua de un espesor de  $20\mu$  aproximadamente, constituida por granos finos del tipo  $Zr_2Al_5Si$ . A la salida estaba recubierta de una delgada película de la misma composición que el baño.

La pieza así obtenida ha sido sometida a un tratamiento de 2 horas a 1.000°C en el aire. El aumento de peso acusado ha sido solamente de  $33\text{ mg/dm}^2$ .

A título de comparación, una chapa idéntica no revestida, según la invención y sometida a un calentamiento de 2 horas a 1.000°C en el aire ha acusado un aumento de peso de  $530\text{ mg/dm}^2$ .

EJEMPLO 3 -

Una chapa de 20 x 30 x 1 mm. de titanio puro ha sido sumergida durante 15 minutos a 840°C en un baño líquido de aleación de aluminio que contiene 9% de silicio y 2% de titanio, este baño estaba en contacto con un compuesto ternario sólido Al/Si/Ti.

Esta chapa se ha recubierto de una capa protectora continua delgada, de alrededor de  $11\mu$  de



espesor, de un aluminosiliciuro de titanio.

5. Colocada durante 50 horas a 500°C en atmósfera de hidrógeno puro bajo una presión de 500 torr en una termobalanza, esta chapa ha acusado un aumento de peso inferior a 1'5 mg/dm<sup>2</sup>.

10. Sometida a continuación a tres ciclos térmicos rápidos que comprende cada uno un enfriamiento desde 500 a 50°C en 18 minutos, y después una nueva subida a 500°C en 9 minutos, se ha mantenido la resistencia de la chapa a la penetración del hidrógeno.

15. A título de comparación, una chapa de titanio no revestida, según la invención, colocada en las mismas condiciones en atmósfera de hidrógeno, ha acusado un aumento de peso de 95 mg/dm<sup>2</sup> en 50 minutos solamente.

EJEMPLO 4 -

20. Una chapa de hafnio de dimensiones 31 x 10 x 0'5 mm. ha sido sumergida durante 4 minutos a 687°C en un baño líquido de una aleación de aluminio que contiene 10% de silicio y 2'5% de hafnio; este baño estaba en contacto con un compuesto ternario sólido Al/Si/Hf.

25. La pieza así tratada se ha recubierto de una capa de 6 μ de espesor de aluminosiliciuro de hafnio.

30. Después de su salida esta chapa ha sido colocada durante 50 horas a 500°C en atmósfera de hidrógeno bajo una presión de 500 torr. El aumento de peso de la chapa no ha sido más que de 1'7 mg/dm<sup>2</sup>.  
A título de comparación, una chapa de hafnio



no revestida, según la invención, ha acusado un aumento de peso de  $375 \text{ mg/dm}^2$  en 15 minutos solamente.

EJEMPLO 5 -

5. Una chapa de niobio de dimensiones  $14'5 \times 21 \times 1 \text{ mm}$ . ha sido sumergida durante 30 minutos a  $820^\circ\text{C}$  en un baño líquido de una aleación de aluminio que contiene  $8'9\%$  de silicio, y  $2'2\%$  de niobio; este baño estaba en contacto con un compuesto ternario sólido  $\text{Al/Si/Nb}$ .
10. La pieza así tratada se ha recubierto de una capa de  $61 \mu$  de espesor de aluminosiliciuro de niobio.
15. Ha sido sometida durante 50 horas a  $500^\circ\text{C}$  a la acción de hidrógeno puro bajo una presión de 500 torr. El aumento de peso constatado era inferior a  $3'2 \text{ mg/dm}^2$ .
20. La pieza ha sido a continuación sometida a tres ciclos térmicos rápidos definidos como en el Ejemplo 3. Su resistencia a la penetración del hidrógeno no se ha encontrado disminuida.
25. A título de comparación, una chapa de niobio no revestida, según la invención, colocada en las mismas condiciones en atmósfera de hidrógeno, ha acusado un aumento de peso de  $120 \text{ mg/dm}^2$  en 25 minutos solamente.

EJEMPLO 6 -

30. Una chapa de tántalo puro de dimensiones  $20'1 \times 15'3 \times 0'9 \text{ mm}$ . ha sido sumergida durante 8 minutos a  $840^\circ\text{C}$  en un baño líquido de una aleación de aluminio que contiene  $9\%$  de silicio y  $3\%$  de



tántalo; este baño estaba en contacto con un compuesto ternario sólido Al/Si/Ta.

La chapa se ha recubierto de una capa de  $3\mu$  de espesor de aluminosiliciuro de tántalo.

5. Sometida durante 50 horas a  $500^{\circ}\text{C}$  a la acción de hidrógeno puro bajo una presión de 500 torr, esta chapa no ha acusado ningún aumento de peso.

10. Ha sido sometida a tres ciclos térmicos rápidos, tales como los definidos en el Ejemplo 3. Su resistencia a la penetración del hidrógeno no ha sido disminuída.

15. A título de comparación, una chapa de tántalo, no revestida, según la invención, colocada en las mismas condiciones en atmósfera de hidrógeno, ha acusado un aumento de peso de  $10\text{ mg}/\text{dm}^2$  en 25 minutos solamente.

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en
25. Francia, con fecha 30 de Agosto de 1965, bajo el Nº PV.29.795, acogiéndose, por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención
30. por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PROTECCION



DE PIEZAS METALICAS"; caracterizándose por lo siguiente:

- 5. 1ª.- Procedimiento de protección de piezas metálicas, principalmente de zirconio, titanio, hafnio, niobio, tántalo, vanadio, y sus aleaciones, entre ellos o con otros metales, contra la penetración de elementos intersticiales, caracterizado porque se forma sobre la pieza a proteger una capa delgada continua de granos finos de aluminosiliciuro del metal considerado sumergiendo la pieza a una temperatura comprendida entre
- 10. 575 y 1.000°C en un baño líquido constituido por aluminio, de 1 a 40% de silicio, y de una cantidad de dicho metal tal que este baño líquido esté en equilibrio con una fase sólida cuya composición corresponde a la de la capa protectora que se desea depositar.
- 15.

2ª.- "Procedimiento de protección de piezas metálicas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 AGO. 1966

SOCIETE D'ELECTRO-CHIMIE D'ELECTRO-METALLURGIE ET DES ACIERIES ELECTRIQUES D'UGENE,

J. GOMEZ ACIBO Y MODEI

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

