

P.- 45.985

L-7872-S

384338

SECCION TECNICA
CLASIFICACION <i>C 23</i>
CLASE <i>C</i>
SUBCLASE <i>C</i>

Memoria descriptiva



384338

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE FORMAR UNA CAPA METALICA POROSA SOBRE UN MATERIAL DE BASE DE COBRE"

(Clase Internacional C23c)

3.11.70

384338

- 9 -



Fundamentos de la invención

Esta es una solicitud divisional de la Solicitud de N<sup>o</sup> de serie 865.512, presentada el 10 de octubre de 1969.

5                   Esta invención se refiere a un método para formar una capa porosa delgada de cobre o de acero sobre un material de base de cobre o de aleación de cobre, y un artículo que comprende un tubo de cobre o aleación de cobre con una capa porosa de cobre.

10                   En la Patente de los EE.UU. N<sup>o</sup> 3.384.154, expedida el 21 de mayo de 1968 a R.M. Milton, se describe una capa delgada de partículas metálicas unidas entre sí y a un material metálico de base en forma de matriz uniforme con poros intersticiales interconectados, de radios de  
15                   poros equivalentes de menos de aproximadamente 0,152 mm. Esta patente demuestra también que la capa porosa es altamente efectiva para transferir calor desde una fuente de calor asociada térmicamente con el material de base, a un líquido que hierve dentro de la capa; se obtuvieron  
20                   coeficientes de transmisión de calor del orden de diez veces los de superficies hechas ásperas mecánicamente.

                  En la patente de Milton se describe un método para preparar capas porosas de transmisión de calor sintetizando un componente de polvo de matriz metálica sobre  
25                   el material de base, empleando un aglutinante plástico para la adherencia inicial de las partículas a partir de una suspensión. La sinterización se consigue elevando la temperatura de la superficie aplicada hasta el punto de reblandecimiento del metal de base y el componente de la  
30                   matriz en polvo. En algunos casos este método da como re-

3.11.70



- 9

# 384338

5 sultado una deformación considerable del metal de base, por  
ej. en láminas delgadas de aleación de cobre o en tubería  
largas. Esta deformación tiene que evitarse si el conjunto  
de capa metálica porosa-metal de base ha de producirse en  
masa manteniendo dimensiones controladas estrechamente y  
reproducibles, por ejemplo para su montaje en láminas y  
alojamientos de tubos de cambiadores de calor. Si tiene lu  
gar el recocido, puede ser necesaria una operación adicio-  
nal de endurecimiento para dar un artículo de resistencia  
10 satisfactoria.

Otra desventaja del método de sinterización es  
el período relativamente largo requerido para calentar el  
material de base de cobre y la matriz en polvo hasta su pun  
to de reblandecimiento, es decir por encima de aproximada-  
15 mente 959°C, y para mantener los componentes a este eleva-  
do nivel de temperatura para conseguir la sinterización.  
La misma desventaja hay con aleaciones de cobre, por ej.  
1% en peso de hierro en cobre. Esta característica no sólo  
limita en el tiempo la producción en masa, sino que también  
20 requiere aportes muy elevados de calor o energía.

Es un objeto de esta invención proporcionar un  
método perfeccionado para formar una capa porosa delgada de  
cobre o acero sobre un material de base de cobre o aleación  
de cobre.

25 Otro objeto es proporcionar un método que no  
requiere la elevada temperatura de unión característica de  
los métodos de sinterización de la técnica anterior para  
formar capas porosas.

Otro objeto más es proporcionar un método para  
30 formar capas porosas delgadas de cobre sobre las paredes

384338

- 9



de largos tubos de cobre, sin recocido sustancial y la consiguiente deformación del tubo.

5 Un objeto más es proporcionar un método más rápido para formar estructuras de base de cobre-capa porosa de cobre que también requiere menos calor.

Otro objeto más es proporcionar un tubo de cobre no deformado que tiene una capa porosa de cobre sobre al menos una de sus superficies.

10 Otros objetos y ventajas de la invención se deducirán de la Memoria descriptiva siguiente y de las reivindicaciones anexas.

#### Resumen

20 El cobre metálico puro comienza de recocer a aproximadamente  $371^{\circ}\text{C}$ , y está completamente recocido a  $649^{\circ}\text{C}$ . Por ejemplo, la resistencia del cobre en el límite aparente de elasticidad a  $49,5^{\circ}\text{C}$  antes y después de su recocido a  $792,5^{\circ}\text{C}$  es de aproximadamente  $700 \text{ kg/cm}^2$  y  $420 \text{ kg/cm}^2$ , respectivamente. Como la formación de una capa porosa de cobre requiere calentar el material de base hasta este intervalo elevado de temperaturas ( $792,5^{\circ}\text{C}$ ), ciertas aleaciones de cobre pueden usarse, como material de base, en lugar de cobre comercialmente puro. Estas aleaciones de cobre se acaban de recocer a temperaturas considerablemente más altas que el cobre puro, pero incluso su empleo no elimina el problema de la menor resistencia y la deformación subsiguiente cuando se usa el método convencional de sinterización para formar la capa porosa.

25  
30 Aunque puede usarse cobre desoxidado altamente fosforoso (cobre DHP), la aleación de cobre preferida como

3.11.70

384338

- 9 

material de base en la práctica de esta invención está iden  
tificada por el N° 192 por la Copper Development Association  
(CDA), y comprende 98,7% en peso de Cu(mínimo), 0,8-1,2% de  
Fe, 0,01-0,04% de P, y 0,10% (máximo) de otros constituyen  
5 tes. Esta aleación de cobre tiene las propiedades físicas  
siguientes después de calentarla a 792,5-801,7°C:

Resistencia a la tracción = mínimo de 2.660 kg/cm<sup>2</sup>

Resistencia en el límite

aparente de elasticidad = mínimo de 980 kg/cm<sup>2</sup>

10

(alargamiento de 0,5%

bajo carga)

Alargamiento = mínimo de 35% en 5,1 cm.

15

Es evidente que la aleación de cobre DCA N° 192 no es re-  
cocida a 792,5°C; esta aleación de cobre no empieza a ser  
recocida hasta 815°C, y está completamente recocida a 871°C.

20

Otra aleación de cobre adecuada, que tiene una relación si  
milar de temperatura-recocido es la CDA N° 194, que contie  
ne 2,1-2,6% de Fe (hierro). Desgraciadamente, las tempera-  
turas de recocido de incluso estas aleaciones de cobre es-  
tán por debajo de la temperatura requerida para el sinte-  
rizado del cobre.

25

En el método de esta invención, se dispone un  
recubrimiento en estado suelto sobre un material de base  
de cobre, que comprende un polvo de matriz metálica, un  
polvo de aleación metálica de unión, y un vehículo de  
aglutinante líquido inerte. El polvo de aleación metálica  
de unión consta de, o bien 90,5-93% en peso de cobre y 7-9,5%  
en peso de fósforo, o bien 25-95% en peso de antimonio y  
el resto cobre. El polvo de aleación metálica de unión com  
prende también del 10-30% en peso del total de matriz de

30

3.11.70

384338



cobre-aleación de metal de unión. Tanto la matriz de cobre como la aleación de metal de unión están en forma de partículas suficientemente pequeñas para pasar a través de un tamiz de malla de 595 micras de abertura y ser retenida sobre un tamiz de malla de 32,3 micras de abertura. Además, la gama de tamaños de sustancialmente todas las partículas de la matriz de cobre y la aleación de metal de unión de un recubrimiento en estado suelto particular no excede de 250 n<sup>o</sup>s de malla (normas USA.). Por consiguiente, si las partículas más grandes pasan a través de un tamiz de malla de 297 micras de abertura, las partículas más pequeñas son retenidas sobre un tamiz de malla de 49,5 micras de abertura. El recubrimiento en estado suelto incluye, como tercer componente principal, un vehículo aglutinante líquido inerte, como por ejemplo una mezcla de aglutinante de hidrocarburo viscoso y disolvente de base de petróleo, por ej. una mezcla de 50-50% en peso de polímero de isobuteno y queroseno.

El material de base de cobre y el recubrimiento en estado suelto son calentados parcialmente en una atmósfera no oxidante hasta una temperatura inferior a 538°C, para desprender el aglutinante líquido y formar un recubrimiento seco de matriz-aleación de metal de unión sobre el material de base. Tal como se utiliza en la presente Memoria, la expresión "atmósfera no oxidante" significa una atmósfera gaseosa que contiene insuficiente oxígeno para permitir la oxidación del material de base de aleación de cobre, la matriz de polvo de cobre, o el polvo de aleación de metal de unión a la temperatura ambiente elevada. Si estos componentes no han sido desprovisto previamente

3.11.70

384338

- 9



de recubrimiento de óxido en un disolvente adecuado, como por ejemplo ácido fosfórico o crómico, se prefiere una atmósfera reductora, como por ejemplo de hidrógeno, para efectuar este limpiado. Si los componentes han sido desoxidados inmediatamente antes de poner en práctica este método, la atmósfera de calentamiento puede ser inerte, como por ejemplo de gas de nitrógeno, aunque podría emplearse también un gas reductor.

Después de la operación de calentamiento parcial, el material de base recubierto es calentado en una atmósfera no oxidante, preferiblemente a una velocidad mayor que el calentamiento parcial, y hasta una temperatura máxima de  $732-843^{\circ}\text{C}$ , y sólo durante suficiente tiempo para fundir la aleación de metal de unión y permitir que se suelden entre sí el material de base y la matriz en polvo. Se forma una capa de partículas de matriz de menos de 3,1 mm. de grueso en relación apilada al azar, en forma de una estructura uniforme con poros intersticiales e interconectados entre partículas adyacentes, que tienen radios de poro de entre 0,00125 y 0,19 mm. El material de base recubierto con la capa porosa es enfriado inmediatamente desde la temperatura máxima hasta menos de  $732^{\circ}\text{C}$ , para impedir el exceso de soldadura, que reduce la porosidad de la capa. Es decir, el metal de cobre-fósforo o cobre-antimonio funde durante la operación final de calentamiento y forma una aleación con la superficie exterior de la matriz de cobre, aleación de cobre, o acero, y el material de base; por ej. el punto de fusión inicial del metal de unión es de aproximadamente  $720,4^{\circ}\text{C}$ . Se ha comprobado que si el calentamiento se continúa por encima de



843°C, la propia aleación superficial empieza a fundir, penetra en los poros y los cierra, lo que es esencial para obtener el alto coeficiente de transmisión de calor por ebullición.

5                    Este método se ha utilizado con éxito para formar una capa porosa de cobre sobre la superficie exterior de tubos largos de aleación de cobre en 2 horas, mientras que el método de sinterización de la técnica anterior requería 7 horas. Y lo que es más importante aún, los tubos  
10 utilizados como material de base de aleación de cobre en la práctica de este método conservaban sustancialmente sus dimensiones originales, en marcado contraste con los tubos de igual longitud recubiertos con el método de sinterización. Esto se consiguió sin alterar significativamente las resistencias a la tracción y en el límite aparente de elasticidad del material de base.

15                    El material de base recubierto con la capa porosa preparada por el método antes descrito constituye también parte de esta invención.

20                    Otro aspecto de la invención se refiere a un artículo de manufactura que comprende un tubo de aleación de 0,8-2,6% en peso de hierro en cobre, de un tamaño de grano inferior a aproximadamente 0,05 mm. El tubo tiene una capa porosa de un espesor de menos de 3,1 mm sobre al  
25 menos una superficie, que comprende partículas de cobre o acero de malla de 32,3-595 micras en relación apilada al azar, en forma de una estructura uniforme con poros intersticiales e interconectados entre partículas adyacentes, y que preferiblemente tienen radios de poros de 0,00125  
30 mm.-0,19 mm. Las partículas están soldadas entre sí y a la

384338

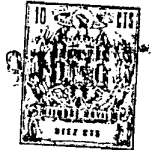


superficie del tubo por medio de una aleación de metal de unión que tiene un punto de fusión inferior a 815°C. La aleación de metal de unión puede ser, por ejemplo, la anteriormente descrita de 90,5-93% de Cu y 7-9,5% de P, o  
5      alternativamente puede ser una composición de soldadura de bronce, tal como el fundente de Handy-Harman N° 560, que comprende 56% en peso de plata, 22% de cobre, 17% de zinc y 5% de estaño, o 25-95% de antimonio, siendo el resto cobre. Estos tubos con capas porosas se caracterizan por una  
10     alta resistencia a la tracción, y bajo tanto por ciento de alargamiento y deformación en comparación con los artículos de la técnica anterior.

#### DESCRIPCION DE REALIZACIONES PREFERIDAS

15                   Una característica esencial de las capas porosas para la transmisión de calor de ebullición es tener poros interconectados de tamaño capilar, algunos de los cuales comunican con la superficie exterior. El líquido que ha de ser hervido entra en las cavidades subsuperficiales a través de los poros exteriores y de los poros subsuperficiales intercomunicantes, y es calentado por el metal que forma las paredes de las cavidades. Al menos parte del líquido es vaporizado dentro de la cavidad, y se desarrollan burbujas resultantes que presionan contra las  
20     paredes de la cavidad. Una parte de las mismas sale de la cavidad finalmente a través de los poros exteriores, y de aquí asciende a través de la película de líquido sobre la capa porosa, quedando en libertad al entrar en el espacio gaseoso situado sobre la película de líquido. De los poros  
25     intercomunicantes entra más líquido en la cavidad, y el  
30

384338



mecanismo se repite continuamente.

El alto coeficiente de ebullición se deriva del hecho de que el calor que sale de la superficie del metal de base no tiene que atravesar una capa apreciable de líquido hasta encontrar una superficie de vapor-líquido en que se produce evaporación. Dentro de la capa porosa se desarrolla una multitud de burbujas, de modo que el vapor, para alcanzar un límite de vapor-líquido, sólo necesita pasar a través de una capa extremadamente delgada de líquido, que tiene un espesor considerablemente menor que el minúsculo diámetro del poro que la encierra. La vaporización del líquido tiene lugar enteramente dentro de los poros, y no se requiere sustancialmente ningún sobrecalentamiento del grueso del líquido, ni puede ocurrir.

De la anterior descripción se deduce que la capa porosa ha de ser estructuralmente estable, razonablemente uniforme en toda su sección transversal, con poros interconectados de tamaño capilar que tienen un radio de poro equivalente controlable y reproducible. Tal como se utiliza en este contexto, el "radio de poro equivalente" define empíricamente una capa porosa de ebullición, que tiene diversos tamaños de poros y configuraciones de poros no uniformes, en términos de una sólo dimensión media de poros. En general, para líquidos en ebullición que tienen una tensión superficial relativamente baja, tal como los criógenos oxígeno y nitrógeno, el radio de poro equivalente es, preferiblemente, relativamente pequeño, por ejemplo entre 0,00125 mm y 0,0635 mm. Por el contrario, con líquidos en ebullición que tienen una tensión superficial relativamente alta, tal como el agua, el radio de

384338

- 9



poro equivalente ha de ser relativamente grande, por ejemplo entre 0,0375 y 0,19 mm., siendo el radio de poro equivalente requerido una función de la presión, así como de la tensión superficial.

5                   Un polvo de aleación de metal de unión usado en el método de formación de la capa porosa de cobre consta de 90,5-93% en peso de cobre y 7-9,5% en peso de fósforo. Este intervalo de mezcla particular se caracteriza por una baja temperatura de fusión, inferior a aproximadamente 10   815°C, de modo que funde por debajo de los puntos de reblandecimiento del material de base de aleación de cobre y de la matriz en polvo de metal. Por consiguiente, puede usarse para unir entre sí estos dos componentes, y formar una unión fuerte de aleación metalúrgica, sin apreciable 15   reblandecimiento (ni recocido) del material de base de aleación de cobre. Una mezcla de aleación de unión preferida es de 92% en peso de cobre y 8% de fósforo, ya que da un punto inicial de fusión de aproximadamente 720,4°C.

20                   Puede usarse antimonio en lugar de fósforo, con el mismo efecto de disminución del punto de fusión descrito para el fósforo. Se ha comprobado que un intervalo útil de tanto por ciento en peso de antimonio es desde 25 a 95.

25                   La matriz en polvo puede comprender cobre, acero o aleaciones de cobre, tales como bronce o latón. El acero, que puede definirse como un metal que tiene Fe como constituyente principal, ha demostrado ser útil en lugar del cobre, con sustancialmente el mismo resultado. Se ha comprobado que el polvo de aleación de metal de unión forma un recubrimiento sobre el polvo de la matriz 30   de acero, uniendo así las partículas de acero entre sí y

384338

-9



al material de base de cobre.

Generalmente, la definición del material de base de cobre puede incluir cobre puro y mezclas metálicas que contienen cobre y hasta 35% en peso de metal de aleación.

5 La expresión cobre DHP es usada por la Copper Development Association, Inc., Lexington Avenue 405, Nueva York, Nueva York, para identificar un cobre desoxidado de alto contenido en fósforo, que es cobre relativamente puro que tiene un alto contenido de fósforo residual.

10 Tanto las partículas de la matriz en polvo de cobre como de la aleación de metal de unión han de ser suficientemente pequeñas para atravesar un tamiz de malla de 595 micras de abertura. Aunque las partículas pueden ser de cualquier forma, por ej. esféricas, granulares o in  
15 cluso escamas delgadas, han de tener un tamaño más pequeño que el de malla de 595 micras de abertura, para producir poros en la capa porosa que sean activos como puntos de nucleación para ebullición a bajas diferencias de temperatura. Las partículas más grandes producen capas porosas que tienen radios de poro equivalentes mayores de 0,19  
20 mm. Por otro lado, las partículas de la matriz de cobre y de la aleación del metal de unión tienen que ser suficientemente grandes para ser retenidas sobre un tamiz de malla de 32,3 micras de abertura. Las partículas más pequeñas  
25 producen capas porosas que tienen radios de poro equivalentes que son demasiado pequeños para la liberación de burbujas.

En general, las partículas grandes producen capas porosas que tienen radios de poros equivalentes relativamente grandes, que a su vez se prefieren para her-

30  
3.11.70

384338

- 9 NO



vir líquidos que tienen tensión superficial relativamente alta. También es cierto lo contrario. Ha de observarse, no obstante, que no hay una relación concreta entre el tamaño de partículas de la matriz y del metal de unión y los radios de poro equivalentes. Esto es, parcialmente, porque las partículas individuales usadas para preparar una capa porosa dada no son necesariamente de la misma forma, ni la forma de estas partículas corresponde necesariamente a las partículas de diferente tamaño usadas para preparar otras capas porosas. Además, las partículas están apiladas en relación al azar sobre el metal de base, y los tamaños de los poros intersticiales e interconectados pueden variar considerablemente. El radio de poro equivalente de una capa porosa particular tal como las descritas en la Memoria se determina por el método siguiente: un extremo de la capa porosa se sumerge verticalmente en un líquido libremente humectante, y se mide el ascenso capilar del líquido a lo largo de la superficie de la capa porosa de ebullición en función del tiempo, y se correlaciona después con el radio de poro equivalente aproximado.

Además del intervalo de tamaños de partículas de 32,3-595 micras para las partículas de la matriz metálica y las partículas de aleación de metal de unión útiles en este método, para cualquier realización particular, sustancialmente todas las partículas de cada componente están preferiblemente en un margen de tamaño de 250 mallas (Normas de los EE.UU.). Es decir, las partículas más grandes están a una distancia máxima de tamaños de 250 mallas de las más pequeñas. Con esta relación se asegura que la capa porosa de ebullición es sustancialmente uniforme en todas direcciones. Si los tamaños de partículas de los componen-

3.11.70

384338



tes varían en más de 250 mallas (Normas de los EE.UU.),  
hay tendencia a que las partículas más pequeñas se depo-  
siten preferentemente en estratos más próximos a la base  
de aleación de cobre, y a que las partículas más grandes  
5 formen un estrato superior. Si, por ejemplo, las partículas  
de aleación de metal de unión son mucho más pequeñas que  
las partículas del metal de la matriz, muchas de estas úl-  
timas no se pondrían en contacto íntimo con el material de  
base de aleación de cobre. Contrariamente, si las partícu-  
10 las del metal de matriz son mucho más pequeñas que las par-  
tículas de la aleación de metal de unión, con el material  
de base se ponen en contacto fundamentalmente las primeras.  
En cualquier caso, la capa metálica porosa resultante se  
caracteriza por coeficientes de ebullición relativamente  
15 bajos (por un intervalo demasiado amplio de radios de poro  
equivalentes) y baja resistencia mecánica (por una distri-  
bución no uniforme de las partículas y baja resistencia de  
soldadura). Se ha comprobado que los tamaños de partícu-  
las en el intervalo de malla de 44-149 micras son satis-  
20 factorios para formar una capa porosa de ebullición de ra-  
dios de poro equivalentes de aproximadamente 0,0375 a 0,050  
mm., preferidos para hacer hervir líquidos de tensión su-  
perficial relativamente baja, como por ejemplo los refri-  
gerantes de hidrocarburos halogenados, el aire, oxígeno y  
25 nitrógeno.

En una realización preferida, la matriz en  
polvo y el polvo de aleación de metal de unión se propor-  
cionan en sustancialmente la misma distribución de tamaños  
de partículas, para formar capas porosas de alta resisten-  
30 cia mecánica y un alto coeficiente de transmisión de calor

384338

- 9



por ebullición sobre una base de aleación de cobre que conserva sus dimensiones, su forma y alta resistencia a la tracción y en el límite aparente de elasticidad originales.

La aleación de metal de unión comprende del  
5 10 al 30% en peso del total de la matriz en polvo-aleación de metal de unión. El límite inferior de este intervalo se basa en el requerimiento de disponer de suficiente aleación de metal para humectar tanto el material de base de aleación de cobre como el polvo de la matriz de cobre,  
10 aleación de cobre o acero, y formar uniones fuertes de aleación de metal entre las partículas de la matriz y el material de base. El límite superior del 30% de aleación de metal de unión es para evitar la presencia de tanta cantidad de este último que tenga lugar una excesiva ac-  
15 ción aleante o erosiva durante la soldadura, impidiendo así la formación de los pequeños radios de poro equivalentes necesarios para permitir aumentar la transmisión de calor de ebullición.

En una realización preferida del método de la  
20 presente invención, el polvo de aleación de metal de unión comprende el 17,5% en peso del total de matriz de cobre-aleación de metal de unión.

La función del aglutinante líquido inerte es adherir la matriz metálica en polvo y el polvo de aleación  
25 de metal de unión al material de base de aleación de cobre a la temperatura de recubrimiento, de modo que el material de base pueda moverse y colocarse en el interior de un horno, si se desea. Los aglutinantes adecuados han de ser líquidos a temperatura ambiente, inertes (o químicamente no reactivos) con respecto a los demás componentes  
30

3.11.70



del recubrimiento en estado suelto, y tener preferiblemente una volatilidad moderadamente alta y bajo calor latente. Pueden usarse varios plásticos para poner en suspensión la matriz de metal y la aleación de metal de unión, como por ejemplo un polímero de isobutileno con un peso molecular de aproximadamente 140.000, y conocido comercialmente por "Vistanex", soluble en disolventes tales como el queroseno. El aglutinante preferido es una mezcla de 50% en peso de Vistanex y 50% en peso de queroseno. Como material disolvente y/o rebajador de viscosidad pueden usarse otros productos orgánicos, tales como el tolueno, alcohol metílico, alcohol etílico o acetona. El último hierve preferiblemente en el intervalo moderadamente alto de 149-287,8°C, para evitar la evaporación antes de haberse iniciada la unión. Desde este punto de vista es adecuada una fracción estabilizada de destilado de petróleo.

Aunque no es esencial, puede seleccionarse un aglutinante que pone en suspensión temporalmente los polvos de matriz de metal y de aleación de metal de unión, y forma una suspensión que preferiblemente tiene una consistencia similar a una pintura. En este caso la cantidad de vehículo-aglutinante se determina de modo que proporcione una suspensión de la viscosidad deseada, preferiblemente de unos 3000 centipoises, para producir capas porosas de un espesor de aproximadamente 0,203-0,304 mm. La forma de suspensión es particularmente conveniente para formar el recubrimiento suelto en áreas relativamente inaccesibles del material de base de aleación de cobre, como por ejemplo la superficie interior de tuberías.

Para obtener una unión mecánica fuerte entre

384338



la capa porosa y el material de base, este último ha de ser desengrasado por lavado con un agente adecuado, como por ejemplo tetracloruro de carbono.

5 Tal como se usa en la Memoria, la operación de proporcionar un "recubrimiento en estado suelto" de matriz en polvo de cobre, polvo de aleación de metal de unión y aglutinante líquido comprende todos los métodos de aplicación sin presión exterior apreciable, por ej. rociado, inmersión del metal de base de aleación de cobre en uno o  
10 más flúidos, o vertido de uno o más de los componentes sobre el material de base. La capa porosa se caracteriza por poros sustancialmente interconectados, y esta estructura abierta no puede prepararse a partir de una capa apelmazada o extruída.

15 En una realización preferida del método, el material de base de aleación de cobre es recubierto primero con una película de espesor uniforme del aglutinante líquido, por ejemplo por inmersión, pintado o rociado. Después, una mezcla uniforme de matriz en polvo de cobre  
20 y polvo de aleación de metal de unión es aplicada en forma de recubrimiento de espesor sustancialmente uniforme a la película de aglutinante. El recubrimiento puede formarse en varias operaciones sacudiendo el exceso de mezcla no adherida de polvo después de cada aplicación, y después ro  
25 ciando una capa adicional de polvo. Se ha comprobado que esta secuencia es altamente satisfactoria para proporcionar uniones metálicas fuertes entre los tres componentes esenciales. La capa final tiene radios de poro uniformes sustancialmente, y un espesor razonablemente constante.

30 Este método secuencial para formar una capa po

384338



rosa delgada de cobre sobre un material de base de aleación de cobre no es de la invención, pero se expone y reivindica en una solicitud, también en tramitación "Formación de superficie porosa de ebullición en dos etapas", presentada el 15 de mayo de 1970 por Robert J. Winer y Arthur Rodgers.

También se prefiere, pero no es esencial, aplicar un ligero recubrimiento adicional de polvo de matriz una vez que se ha formado el recubrimiento primario en estado suelto de aglutinante líquido-matriz en polvo-aleación de metal de unión. El objeto de este recubrimiento final de polvo de matriz es reducir la posibilidad de una erosión o aleación excesiva del polvo de matriz primario por la aleación de metal de unión, proporcionando polvo adicional que puede ser atacado preferentemente por la aleación más exterior de metal de unión.

Otras alternativas satisfactorias en cuanto a la secuencia para proporcionar o disponer el recubrimiento en estado suelto sobre el metal de base de aleación de cobre incluyen aplicar primero el polvo de aleación de metal de unión y después una mezcla de polvo de la matriz-aglutinante, o aplicar primero una mezcla de matriz en polvo-aglutinante y después el polvo de aleación de metal de unión.

Una vez que se ha formado el recubrimiento suelto sobre el material de base, el compuesto es calentado parcialmente en una atmósfera no oxidante hasta una temperatura inferior a 538°C, pero suficiente para evaporar el aglutinante líquido y formar un recubrimiento seco de matriz-aleación de metal de unión sobre el material de

3.11.70

384338

- 9 N



base. El calentamiento puede ser indirecto, por ej. por medio de gas caliente que rodea al material de base recubierto, o directo, como por ejemplo usando este último como elemento de calentamiento en el circuito eléctrico, y controlando el voltaje y la intensidad. Para hornos calentados de modo indirecto en los que el material recubierto es estacionario, la operación de calentamiento parcial se hace preferiblemente a una velocidad que no excede de 333°C por hora; las velocidades superiores tienden a evaporar el aglutinante tan rápidamente que levanta o arrastra polvo en el vapor que se desprende. Esto no es deseable, tanto desde el punto de vista de perder el polvo como también de alterar posiblemente las cantidades relativas de matriz en polvo y aleación de metal de unión a medida que las partículas son arrastradas por el vapor. Para estos hornos, se prefiere realizar esta primera operación de calentamiento a una velocidad de aproximadamente 222°C por hora. Las velocidades de calentamiento superiores a 333°C por hora pueden preferirse en hornos en los que el material de base recubierto es calentado directamente y/o movido a través del horno (véase Ejemplo V). El calentamiento parcial es inferior a aproximadamente 538°C, ya que los aglutinantes líquidos adecuados se desprenden por completo a 538°C, y la velocidad de calentamiento puede aumentarse en la operación final de calentamiento, sin efectos perjudiciales.

Como se ha indicado anteriormente, la operación de calentamiento parcial puede efectuarse bien en una atmósfera químicamente inerte, tal como de nitrógeno, o en una atmósfera reductora, como por ejemplo de hidró-



5 geno. Aunque no es esencial, en el recubrimiento en estado  
suelto puede incluirse una pequeña cantidad de fundente de  
soldadura, por ejemplo del tipo de base de bórax. El fun-  
dente de soldadura no ha de comprender más de aproximada-  
mente 5% en peso del total del polvo de matriz-aleación  
del metal de unión. Estos fundentes actúan como disolven-  
tes del recubrimiento de óxido de cobre que hay sobre el  
material de base, de modo que si se emplea un fundente  
puede no requerirse una atmósfera reductora para ninguna  
10 de las operaciones de calentamiento, incluso si el mate-  
rial de base no es limpiado previamente con disolvente.

En la operación final, o segunda, de calenta-  
miento, el material de base recubierto seco es calentado  
además en una atmósfera no oxidante, preferiblemente a  
15 una velocidad mayor que la primera operación de calenta-  
miento, hasta una temperatura máxima de 732-843°C. Esta  
operación final de calentamiento se hace sólo de suficien-  
te duración para fundir la aleación de metal de unión y  
permitir que se suelden entre sí el material de base y la  
20 matriz, y formar una capa de partículas de menos de 3,1 mm.  
de espesor, en relación apilada al azar, en forma de una  
estructura uniforme con poros intersticiales e interco-  
nectados entre partículas adyacentes, que tienen radios  
de poros entre 0,00125 y 0,19 mm. La velocidad de calen-  
tamiento de esta operación no ha de ser tan alta que ex-  
ceda de la temperatura máxima deseada durante un período  
de tiempo apreciable. Si ocurriera esto, el material de  
base se recocería al menos parcialmente y se caracteriza-  
ría por una menor resistencia a la tracción y un alto tan-  
to por ciento de alargamiento, las mismas desventajas de  
30

384338



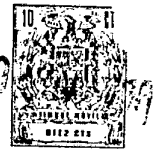
los materiales de base de capa porosa de cobre preparados  
por el método de sinterización. Asimismo, la exposición  
excesiva a la temperatura máxima causa una sobre-soldadu-  
ra y la penetración de la aleación de cobre de metal de  
5 unión en los poros, como se ha indicado anteriormente.  
Por otro lado, para la producción en masa y una alta efi-  
ciencia de fabricación, la velocidad de calentamiento fi-  
nal ha de ser tan alta como sea posible, y es preferible-  
mente de 555-1110°C por hora en los hornos calentados in-  
10 directamente en los que el trabajo es estacionario.

Se ha comprobado que la relación tiempo-tem-  
peratura durante la última parte de la operación final de  
calentamiento es una consideración importante para pro-  
ducir un artículo de alta calidad. Por ejemplo, una tem-  
15 peratura máxima relativamente inferior puede ser satis-  
factoria si el material de base recubierto se expone a  
esta temperatura durante un período de tiempo relativamen-  
te más largo. Asimismo, el estado oxidativo superficial  
del polvo de aleación del metal de unión puede afectar a  
20 la duración y a la temperatura máxima de la operación  
final de calentamiento. Si la aleación de metal de unión  
ha sido expuesta a la atmósfera oxidante durante un largo  
período, se requiere una operación final de calentamiento  
relativamente más larga y a más temperatura para eliminar  
25 el óxido y formar la unión entre la aleación de cobre y  
metal de unión. En general, el calentamiento final ha de  
terminarse antes de alcanzar la máxima temperatura, para  
evitar sobrepasar la misma durante un período de tiempo  
apreciable.

30

El medio ambiente gaseoso durante la operación

3.11.70



5 final de calentamiento ha de ser también no oxidante. Si la aleación de metal de unión tiene un recubrimiento importante de óxido, el gas ha de ser reductor, es decir, contener hidrógeno, para eliminar el óxido. Aunque no es esencial, es conveniente y preferible emplear la misma atmósfera gaseosa durante las operaciones parcial y adicional de calentamiento.

10 Para evitar incluso un recocido parcial del material de base, el artículo final es enfriado inmediatamente desde la temperatura máxima de la operación final de calentamiento hasta menos de 732°C. Esto puede realizarse terminando el calentamiento, y preferiblemente también haciendo circular aire frío alrededor de la retorta del horno.

15 La invención será comprendida ahora de modo más completo por medio de los ejemplos siguientes:

#### EJEMPLO I

20 En este ejemplo se ilustra el método de esta invención, por el que se formó una capa porosa de cobre sobre la superficie exterior de tubos de un diámetro exterior de 2,5cm., compuestos de 99% de cobre-1% de hierro. Los tubos eran de una longitud de 1,5 m. y destinados a ser usados en un cambiador de calor.

25 La superficie exterior de los tubos fué lavada con un disolvente desengrasante y secada con aire. Los tubos limpios fueron después colocados horizontalmente y se vertió un aglutinante líquido de una mezcla de 50-50% en peso de polímero de isobutileno y queroseno sobre la superficie exterior del tubo, haciéndose girar los tubos

384338



cuando fué necesario para asegurar un cubrimiento completo. Los tubos horizontales recubiertos con aglutinante fueron dejados escurrir durante 10-12 minutos para separar el líquido en exceso, se hicieron girar horizontalmente 180° y se mantuvieron inmóviles durante otros 10 minutos para permitir que el aglutinante líquido se extendiera uniformemente sobre la superficie exterior de los tubos. Un polvo de aleación de metal de unión que comprendía 92% en peso de cobre y 8% de fósforo se mezcló con polvo de cobre puro en proporciones adecuadas para formar una mezcla que comprendía 82,5% en peso de matriz de polvo de cobre y 17,5% de aleación de metal de unión de un tamaño de partícula de malla de 44 a 149 micras. La mezcla de polvo fué rociada sobre la superficie del tubo recubierta de aglutinante líquido, estando esta última alineada horizontalmente y siendo girada lentamente durante el rociado para asegurar un cubrimiento uniforme. El tubo recubierto fué sacudido después para separar cualquier polvo no adherido. Esta secuencia de rociado del polvo y sacudida del tubo se repitió tres veces a intervalos de una hora, después de lo cual los tubos fueron colocados horizontalmente en soportes en un horno y calentados a una velocidad de 222°C por hora hasta aproximadamente 538°C, en una atmósfera de hidrógeno gaseoso, para evaporar el aglutinante. Los tubos recubiertos fueron calentados después a una velocidad de aproximadamente 277,5°C en una atmósfera de hidrógeno gaseoso hasta aproximadamente 801,7°C, y después enfriados inmediatamente dentro del horno poniendo fin al calentamiento y enfriando con aire el exterior de la retorta que contenía los tubos y la atmósfera circundante de hidrógeno.

3.11.70

384338



La capa porosa que comprendía matriz de cobre y aleación de cobre-fósforo era de aproximadamente 0,51 mm. de espesor y se caracterizaba por unos radios de poros de aproximadamente 0,0375 - 0,050 mm. Cuando se utilizaron como superficie de transmisión de calor para hervir agua, el coeficiente de transmisión de calor era de aproximadamente 2450 cal/h.cm<sup>2</sup>.°C, aproximadamente diez veces mayor que para superficies hechas rugosas mecánicamente, y similar a los coeficientes obtenidos con capas porosas preparadas por el método de sinterización. Otra capa porosa de un espesor de 0,43 mm. sobre un tubo de 99% de cobre-1% de hierro preparado según éste procedimiento dió un coeficiente de transmisión de calor de ebullición de aproximadamente 2337 cal/h.cm<sup>2</sup>.°C para un flujo térmico de 3645 cal/h.cm<sup>2</sup>, y para fluoro-triclorometano a un vacío de 45,7 cm. Este rendimiento era también comparable a una capa porosa preparada por sinterización.

Los tubos no fueron distorsionados por este calentamiento a pesar de su larga longitud. La integridad y la resistencia a la capa porosa fué determinada por procedimientos de rascado y cepillado con alambre, y se comprobó que era equivalente a las capas porosas preparadas por el método de sinterización, y aceptable por las normas comerciales.

#### EJEMPLO II

En esta serie de ensayos se ilustra la importancia del límite superior de 843°C para la segunda operación de calentamiento, u operación adicional, del método de la presente invención. El procedimiento fué idéntico al

384338



del ejemplo I, pero en lugar de ser de  $801,7^{\circ}\text{C}$ , la máxima temperatura de calentamiento para tres grupos diferentes de tubos recubiertos fué de  $843^{\circ}\text{C}$ ,  $857,2^{\circ}\text{C}$  y  $871^{\circ}\text{C}$ . El examen de los tubos indicó claramente que a medida que la temperatura de calentamiento se aumentó por encima de  $843^{\circ}\text{C}$ , la fusión cerró al menos algunos de los poros, produjo una capa con depresiones, y destruyó la característica de radios de poros uniformes y controlables de las capas de ebullición altamente eficientes.

10

EJEMPLO III

En esta serie de ensayos se ilustra el efecto de las proporciones de la mezcla de matriz de cobre-aleación de metal de unión de 92% de cobre y 8% de fósforo, y del tamaño de partículas, en la resistencia y el rendimiento de capas porosas preparadas según el Ejemplo I para hacer hervir fluorotriclorometano. Las capas porosas se formaron sobre discos con una temperatura máxima de calentamiento de  $815,5^{\circ}\text{C}$ , y después se insertaron en una unidad de ensayo de ebullición en volumen. Los ensayos se resumen como siguen:

20

3.11.70

Disco Nº	% en peso de metal de unión	Interv. de tamaño de malla de la mezcla	Resist. de la capa	Espesor de la capa, mm.	Coefficiente de ebullición
1	15	105-37 micras	muy buena	0,41	1470
2	20	105-37 micras	excelente	0,28	2077
3	15	105-44 micras	muy buena	0,38	1740
4	20	105-44	excel.	0,33	2250
5	15	105-53 micras	muy buena	0,33	1960
6	20	105-53 micras	excelente	0,35	1940

El coeficiente de ebullición se ha medido a un vacío de 45,7 cm y un flujo de calor de 3645 cal/h.cm<sup>2</sup>.

384338



384338



Comparando las muestras de 15 y 20% en peso de metal de unión, se prefiere el contenido superior de metal de unión por su superior resistencia y coeficientes al menos equivalentes de transmisión de calor de ebullición.

5 La mezcla de polvo de malla de 105-44 micras de abertura y 20% en peso de metal de unión dió sustancialmente más alto rendimiento que la fracción más amplia (malla de 105-37 micras) y que la fracción más estrecha (105-53 micras).

10

#### EJEMPLO IV

En esta serie de ensayos se ilustra la preparación del artículo de esta invención utilizando, como aleación de metal de unión, una mezcla rica en plata que  
15 comprendía 56% en peso de plata, 22% de cobre, 17% de zinc y 5% de estaño. Un tubo de 99% de cobre y 1% de hierro, de 39,1 cm. de largo y 19 mm. de diámetro exterior fué lavado con acetona. A cada uno de los extremos se aplicó la mezcla antedicha de 50-50% en peso de polímero de isobutileno y queroseno. El extremo "A" fué espolvoreado con  
20 una matriz de aleación de plata (5% en peso)-95% en peso de cobre de tamaño de malla de aproximadamente 149-34,7 micras de abertura hasta que ya no se adhirió más polvo al aglutinante. El extremo "B" fué espolvoreado con una matriz  
25 en polvo de 10% en peso de aleación de plata-90% en peso de cobre, de tamaño de malla de aproximadamente 149-34,7 micras de abertura, de la misma manera. El tubo fué después calentado parcialmente en un horno y en una atmósfera de hidrógeno, a una velocidad de aproximadamente 222°C  
30 por hora hasta aproximadamente 482,2°C para evaporar el

384338



- 9

5 aglutinante, y después calentado finalmente a una velocidad de aproximadamente 277,5°C por hora en la misma atmósfera de hidrógeno, hasta 732-760°C. El tubo recubierto fué mantenido a este nivel de temperatura durante aproximadamente una hora, y sin fusión excesiva, porque no estaba suficientemente cerca de la temperatura de fusión de la aleación de metal de unión-cobre para producir sobresoldadura.

10 Al examinarlo, el recubrimiento sobre cada extremo aparecía uniforme y poroso. El recubrimiento de 10% en peso de aleación de plata era ligeramente más fuerte que el recubrimiento de 5% en peso de aleación de plata, pero ambos podían arrancarse por rascado a mano. El examen microscópico confirmó que se había utilizado insuficiente aleación de metal de unión para formar una capa porosa resistente.

15 En un ensayo posterior, una mezcla de polvo que comprendía 20% en peso de la misma aleación de metal de unión rica en plata y 80% en peso de matriz de cobre de tamaño de partícula de aproximadamente 149-34,7 micras, fué espolvoreada sobre el mismo recubrimiento de aglutinante sobre un disco de cobre. El disco recubierto fué calentado a 760°C empleando el programa antes descrito. La resistencia y la integridad de la capa porosa resultante fué determinada por procedimientos de rascado y cepillado con alambre, y se comprobó que era equivalente a las de las capas porosas preparadas por sinterización. La capa porosa fué sometida a ensayo en una unidad de ebullición de volumen usando fluoroclorometano a una presión absoluta de 0,40 kg/cm<sup>2</sup> a un flujo térmico de 3645 cal/h.cm<sup>2</sup>,

30  
3.11.70

384338 - 9 NOV



5 y dió un coeficiente de transmisión de calor de aproximadamente  $2254 \text{ cal./h.cm}^2.^{\circ}\text{C}$ , comparable a una capa porosa de cobre sinterizada bajo las mismas condiciones. Para los fines de este ensayo, no era importante el uso de cobre puro en lugar de aleación de cobre-hierro como material de base.

#### EJEMPLO V

10 En esta serie de ensayos se ilustra el método de fabricación del artículo, y se compara el mismo con el método y el artículo de sinterización de la técnica anterior.

15 Se dispusieron dos muestras de tubo de 2,54 cm. de diámetro exterior, de 0,67 m. de longitud cada una, y compuestas de 99% de cobre-1% de hierro. La superficie exterior de uno de los tubos fué recubierta con polvo de cobre puro de tamaño de partícula de malla de 149-44 micras, y la superficie exterior del segundo tubo fué recubierta con la misma mezcla de 82,5% en peso de matriz de polvo de cobre-17,5% en peso de aleación de metal de unión, de tamaño de partícula de 149-44 micras, usada en el Ejemplo I. El procedimiento de recubrimiento fué el mismo descrito en el Ejemplo I, salvo en que el fluido  
20 comprendía una mezcla de 50-50% en peso de aglutinante líquido de polímero de isobutileno y destilado de petróleo, y fué aplicada por pintado (en lugar de vertido) sobre la superficie exterior del tubo.

25 Los tubos recubiertos fueron colocados en  
30 horno eléctrico del tipo de transportador de tela metá-

384338



lica (cadena de rejilla), sobre dos soportes situados a una distancia de 0,6 m entre sí. El horno tenía una longitud de aproximadamente 9 metros, y zonas de calentamiento parcial y calentamiento adicional, cada una de ellas de 22,9 cm. de anchura y 10,2 cm. de altura. La zona de calentamiento parcial de este horno era de una longitud de aproximadamente 2,1 m., la zona de calentamiento adicional era de aproximadamente 1,9 m. de largo, y la zona de enfriamiento era de aproximadamente 4,2 m. de larga. La atmósfera gaseosa para el calentamiento parcial, el calentamiento final y el enfriamiento era de 36% de hidrógeno y 64% de nitrógeno en volumen, con un punto de rocío de -1,1 a 15,5°C.

Ambas muestras de tubo recubierto fueron transportadas a una velocidad de la rejilla de 12,7 cm. por minuto a través de la sección de calentamiento parcial del horno. La velocidad de calentamiento parcial fué de aproximadamente 1831°C por hora, hasta una temperatura máxima de aproximadamente 538°C. El tubo recubierto de polvo de cobre puro se transportó a través de la zona de calentamiento posterior a una velocidad de 2,54 cm. por minuto, y se calentó además hasta una temperatura máxima de aproximadamente 996,1°C durante aproximadamente 74 minutos. El tubo recubierto de polvo de cobre-fósforo fué transportado a través de la zona de calentamiento adicional a una velocidad de aproximadamente 10,2 cm. por minuto, y fué calentado después hasta una temperatura máxima de aproximadamente 829,4°C durante aproximadamente 18 minutos. Las velocidades de calentamiento posterior o final no se midieron directamente, pero eran del mismo orden de magnitud que la velocidad de calentamiento parcial, es decir de

384338



aproximadamente 1831°C por hora. Después de la operación de calentamiento adicional, los tubos recubiertos fueron transportados a través de la zona de enfriamiento a una velocidad de aproximadamente 10,2-12,7 cm. por minuto, y la velocidad de enfriamiento era del orden de 1387,5°C por hora.

Una vez extraídos los tubos del horno, se midió la deformación vertical de la sección central a partir de las secciones extremas soportadas, deformación denominada en la Memoria "alabeo máximo". El alabeo máximo es un criterio para evaluar la deformación del tubo resultante de la parte de calentamiento del método de formación de la capa porosa de cobre. También se hicieron medidas del tamaño de grano del metal del tubo, para evaluar el efecto del calentamiento en la resistencia del tubo. Para estas medidas del tamaño de grano, los tubos fueron cortados longitudinalmente a lo largo de la línea central del tubo, y las medidas se hicieron en ángulos rectos con respecto al corte, siguiendo el procedimiento de la ASTM N° E-112-63, "Tentative Methods for Estimating Average Grain Size of Metals", Apéndice 4.

Los resultados de estos ensayos son los siguientes:

3.11.70

Tipo de capa porosa	Temperatura máxima de calentamiento, °C	Alabeo máximo, cm.	Tamaño de grano del tubo (*), mm.	Radio de los poros del recubrimiento poroso, mm.
Cobre	996,1	1,42	mayor de 0,200	0,042
Cobre-fósforo	829,4	0,63	0,035 - 0,045	0,044

(\*) Tamaño de grano de tubo no calentado de 99% de cobre-1% de hierro = 0,010 mm.

384338



384338

- 9



Se deduce de estos datos que el método de la presente invención permitió una temperatura de unión sustancialmente inferior y dió un artículo caracterizado por una deformación inferior a la mitad de la de los artículos preparados por el método de sinterización de la técnica anterior. La deformación del tubo con capa porosa de cobre sinterizada era tan grande que impedía su uso en la construcción de un cambiador de calor, mientras que el tubo de capa porosa de cobre-fósforo sí podía usarse para ello. Los datos indican también que mientras que el método de la presente invención para formar la capa porosa de cobre sólo aumentó ligeramente el tamaño de grano del tubo, el método de sinterización de la técnica anterior causó un aumento de más de veinte veces en el tamaño de grano. Dada la conocida relación entre el tamaño de grano y la resistencia de un metal, es evidente que el tubo con capa porosa de cobre de esta invención tenía sustancialmente la misma resistencia que el tubo no calentado, en marcado contraste con el tubo con capa porosa de cobre sinterizado de la técnica anterior. Es importante el que la especificación ASTM Nº B75-62 para tubo de cobre continuo, ligeramente recocido, es un tamaño medio de grano no superior a 0,04 mm. Por consiguiente, el artículo soldado de esta invención sería aceptable empleando esta norma, pero el artículo sinterizado sería completamente inaceptable.

Otra ventaja importante de este método de fabricación es la mucho más alta velocidad de producción, es decir, la velocidad de movimiento de 10,2 cm por minuto del tubo recubierto de polvo de cobre-fósforo, en comparación con la velocidad de 2,54 cm. por minuto del



método de sinterización con cobre puro.

#### EJEMPLO VI

En otro ejemplo de esta invención en el que  
5 un polvo de matriz de acero es unido a un disco de sustrato  
de cobre usando polvo de unión de cobre-fósforo, un disco  
de cobre DHP y un tubo de aleación de hierro-cobre CDA #  
192 (0,8-1,2% Fe, 0,01-0,04% P y 0,1% de otros constituyen-  
tes, como máximo), fueron recubiertos con aglutinante lí-  
10 quido inerte como se ha descrito en el Ejemplo I, y des-  
pués recubiertos con polvo de acero Glidden # 4600 (1,9%  
Ni, 0,6% Mn, 0,3% Mo, 0,04% C, 0,3% Si, y resto Fe), mez-  
clado con polvo de fósforo-cobre C-302 (92% en peso de Cu  
y 8% en peso de P), en una relación en peso de 75/25. Todos  
15 los polvos eran de tamaño de partículas entre malla de  
149-44 micras. Después de un calentamiento parcial en el  
horno hasta 538°C, las muestras fueron calentadas hasta  
787,8-815,5°C. La resistencia de la unión del recubrimien-  
to poroso sobre el disco de cobre y el tubo de CDA # 192  
20 era buena. Los ensayos de ebullición hechos con refrige-  
rante R-11 (tricloromonofluorometano, CCl<sub>3</sub>F) a una pre-  
sión de 1 atmósfera, empleando el disco de cobre recubier-  
to, dieron un coeficiente de transmisión de calor del  
lado de ebullición de 2450 cal/h.cm<sup>2</sup>.°C a un flujo térmico  
25 de 5400 cal/h.cm<sup>2</sup>, comparado con un coeficiente de trans-  
misión de calor de una superficie lisa de menos de apro-  
ximadamente 490 cal/h.cm<sup>2</sup>.°C. Por éste y otros experi-  
mentos similares, se cree que aproximadamente 30% de pol-  
vo de fósforo-cobre (C-302) y 70% de polvo de matriz de  
30 acero da una buena unión de la superficie porosa. El dis-



384338

co de sustrato de cobre recubierto de este ejemplo, calentado a  $815,5^{\circ}\text{C}$ , tenía un tamaño medio longitudinal de grano de  $0,050$  mm., en comparación con  $0,025-0,030$  del disco de sustrato de cobre no tratado térmicamente.

5

EJEMPLO VII

En otro ejemplo de esta invención, en el que se une polvo de matriz de cobre a un disco de sustrato de cobre, empleando un polvo de unión de antimonio-cobre, se preparó un polvo de aleación de unión que comprendía aproximadamente  $31\%$  de antimonio y  $69\%$  de cobre, en peso, y que tenía un tamaño de malla de  $149-44$  micras. Este polvo de aleación de unión fué mezclado después con polvo de matriz de cobre puro, de tamaño de malla de  $149-44$  micras, en una relación en peso de  $20\%$  de polvo de unión y  $80\%$  de matriz en polvo, se aplicaron sobre un disco de cobre que había sido recubierto con aglutinante líquido inerte como se describe en el Ejemplo I, y calentado parcialmente hasta aproximadamente  $538^{\circ}\text{C}$ , y después calentado hasta  $815,5-843^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera de hidrógeno. La superficie porosa resultante estaba bien unida al sustrato de cobre. Un ensayo de ebullición empleado refrigerante R-11 a una presión de una atmósfera dió un coeficiente de transmisión de calor del lado de ebullición de  $3626$  cal/h.cm<sup>2</sup>.<sup>o</sup>C a un flujo térmico de  $5400$  cal/h.cm<sup>2</sup>, comparado con un coeficiente de transmisión de calor de una superficie lisa de menos de aproximadamente  $490$  cal/h.cm<sup>2</sup>.<sup>o</sup>C. El disco de sustrato de cobre recubierto de este ejemplo, calentado a  $843^{\circ}\text{C}$ , tenía un intervalo de tamaño de grano longitudinal de  $0,040-$



0,045 mm., en comparación con 0,025-0,030 del disco de sustrato de cobre no tratado por calor.

#### EJEMPLO VIII

5                    En otro ejemplo más de esta invención, unos tubos de aleaciones cuproníquel (90% de cobre-10% de níquel y 70% de cobre-30% de níquel) fueron recubiertos con éxito en el exterior con aglutinante líquido inerte, como se ha descrito en el Ejemplo I, y con matriz en polvo de cobre puro y polvo de metal de unión de 9% de fósforo-91%  
10 de cobre, en una relación porcentual en peso de 80/20. Todos los polvos estaban comprendidos entre malla de 149 y de 44 micras de abertura. Las muestras fueron calentadas parcialmente hasta aproximadamente 538°C, y después soldadas  
15 en una atmósfera no oxidante a 815,5°C. Mostraron excelentes propiedades de resistencia de la unión del sustrato-superficie porosa. El aumento medio en el tamaño de grano longitudinal de la aleación de cuproníquel de 90/10 fué desde aproximadamente 0,015 mm. a 0,045 mm. Un ensayo de  
20 ebullición empleando refrigerante R-11 a una presión de una atmósfera mostró coeficientes de transmisión de calor en el lado de ebullición de aproximadamente 2940 cal/h. cm<sup>2</sup>.°C para ambas muestras, a un caudal térmico de 1400 cal/sg., en comparación con un coeficiente de transmisión  
25 de calor de una superficie lisa de menos de aproximadamente 490 cal/h.cm<sup>2</sup>.°C.

Aunque se han descrito con detalle realizaciones preferidas de esta invención, se estudia también que pueden hacerse modificaciones en el método y en el artículo, y que algunas características pueden emplearse

384338<sup>26</sup> MA



sin otras, todas ellas comprendidas en el espíritu y objeto de la invención.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 10 de Octubre de 1969, bajo el nº 865.512 y 21 de Septiembre de 1970, número 74.131 - se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

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 siguientes:

- 15 1.- Un método de formar una capa metálica porosa sobre un material de base de cobre impermeable caracterizado porque comprende las operaciones de: (a) disponer sobre dicho material de base de cobre un recubrimiento en estado suelto que comprende un aglutinante líquido inerte, 20 un polvo de matriz metálica y un polvo de aleación de metal de unión en que dicho polvo de matriz comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste en acero, cobre o aleación de cobre y en que dicho polvo de aleación de metal de unión comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en aleaciones de fósforo-cobre que contienen 7-9,5% en peso de fósforo y aleaciones de antimonio-cobre que contienen 25-95% en peso de antimonio, comprendiendo dicha aleación de metal de unión 10 a 30% en peso del total de matriz metálica-aleación de metal de unión, 25 estando dicha matriz metálica y dicha aleación de metal de

30  
3.11.70

POOR  
QUALITY



unión cada una en forma de partículas suficientemente pequeñas para pasar a través de un tamiz de malla 30 y para ser retenidos sobre un tamiz de malla 500 no excediendo de 250 el margen de tamaños de malla de sustancialmente todas las partículas: (b) calentar parcialmente el material de base de cobre recubierto en una atmósfera no oxidante a una temperatura por debajo de aproximadamente 538°C pero suficiente para desprender dicho aglutinante líquido informar un recubrimiento seco de polvo de matriz metálica y de polvo de aleación de metal de unión sobre dicho metal de base; (c) calentar adicionalmente el material de base de cobre recubierto en una atmósfera no oxidante a la temperatura máxima de 732-843°C y solamente por una duración suficiente para fundir y soldar dicho polvo de aleación de metal de unión con dicho material de base de cobre y dicho polvo de matriz metálica, y formar una capa de partículas metálicas con un espesor menor de 3,1 mm en relación apilada al azar en forma de una estructura uniforme con poros intersticiales e interconectados entre partículas adyacentes que tienen radios de poros equivalentes menores de 0,190 mm; y (d) enfriar inmediatamente el material de base de cobre recubierto con metal desde dicha temperatura máxima hasta por debajo de 732°C.

2ª.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal de base comprende 0,8-2,6% en peso de aleación de hierro en cobre y el polvo de aleación de metal de unión comprende 15 a 20% en peso del polvo de matriz metálica - polvo de aleación de metal de unión total.

30  
3.11.70

3ª.- Un método según la reivindicación 1

384338



caracterizado porque dicho calentamiento adicional se efectúa con una velocidad más rápida que dicho calentamiento parcial.

5 4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho calentamiento parcial se efectúa a una velocidad no superior a 333°C por hora.

10 5ª.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho calentamiento parcial se efectúa a una velocidad no superior a 222°C por hora y dicho calentamiento adicional se efectúa a una velocidad no superior a 222°C por hora.

15 6ª.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polvo de matriz metálica y dicho polvo de aleación de metal de unión son suministrados sustancialmente con la misma distribución de tamaño de partículas.

20 7ª.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polvo de aleación de metal de unión comprende 92% en peso de cobre y 8% en peso de fósforo.

25 8ª.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polvo de aleación de metal de unión comprende 15 a 20% en peso del total de polvo de matriz metálica-polvo de aleación de metal de unión.

30 9ª.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el polvo de matriz metálica comprende acero, porque el polvo de aleación de metal de unión comprende fósforo-cobre y porque el polvo de matriz metálica comprende 75% en peso del total de polvo de matriz metálica-polvo de aleación de metal de unión.

3.11.70

*10/11*



10<sup>o</sup>.- Un método según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el polvo de matriz comprende cobre  
sustancialmente duro, porque el polvo de aleación de  
metal de unión comprende antimonio-cobre y el polvo  
5 de matriz metálica comprende 80% en peso del total de  
polvo de matriz metálica-polvo de aleación de metal  
de unión.

11<sup>o</sup>.- Un método según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el material de base de cobre compren-  
10 de 90% en peso de cobre y 10% en peso de níquel, el  
polvo de matriz metálica comprende cobre sustancial-  
mente puro, el polvo de aleación de metal de unión com-  
prende 91% en peso de cobre y 9% en peso de fósforo,  
el polvo de matriz metálica comprende 80% en peso del  
15 total de polvo de matriz metálica - polvo de aleación  
metal y de unión y la temperatura de soldadura es de  
843<sup>o</sup>C.

12<sup>o</sup>.- Un método según la reivindicación 11, ca-  
racterizado porque el material de base de cobre com-  
20 prende 70% en peso de cobre y 30% en peso de níquel.

13<sup>o</sup>.- Un método de formar una capa metálica poro-  
sa, específicamente de cobre sobre 0,8-1,2% en peso de  
material de base tubular con 0,8-1,2% en peso de alea-  
ción de hierro en cobre, caracterizado porque comprende  
25 las operaciones de: (a) disponer un recubrimiento suel-  
to sobre dicho material de base tubular de aleación  
de cobre que comprende matriz de polvo de cobre y pol-  
vo de aleación de metal de unión que consiste en 92%  
en peso de cobre 8% en peso de fósforo comprendiendo  
30 dicha aleación de metal de unión 15-20% en peso del to-

*rep.*

384338 26 MAY



tal de matriz de cobre-aleación de metal de unión,  
estando dicha matriz de cobre y dicha aleación de metal de unión cada una en forma de partículas suficientemente pequeñas para pasar a través de un tamiz de malla 30 y para ser retenidas sobre un tamiz de malla 500, no excediendo de 250 el margen de tamaño de malla de sustancialmente todas las partículas, y un aglutinante líquido inerte; (b) calentar parcialmente dicho material de base tubular de aleación de cobre que soporta dicha matriz de cobre, dicho metal de unión y dicho aglutinante líquido en una atmósfera que contiene hidrógeno a una temperatura por debajo de aproximadamente 538°C pero suficiente para evaporar dicho aglutinante líquido y formar un recubrimiento seco de matriz - aleación de metal de unión sobre dicho material de base tubular; (c) calentar adicionalmente el material de base tubular recubierto en una atmósfera que contiene hidrógeno a una temperatura máxima de 732-843°C y solo por duración suficiente para fundir y soldar dicha aleación de metal de unión a dicho material de base tubular y a dicha matriz, y formar una capa de partículas de cobre con un espesor menor de 3,1 mm en relación apilada al azar en forma de una estructura uniforme con poros intersticiales e interconectados entre partículas adyacentes que tienen radios de poros entre 0,00125 y 0,190 mm; y (d) enfriar inmediatamente el material de base tubular con capa porosa de cobre desde dicha temperatura máxima hasta por debajo de 732°C.

14.- Un método de formar una capa metálica porosa sobre un material de base de cobre.

20.5.72

384338 26 MAYO 1972



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

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

26 MAYO 1972

Madrid,

P.A.

Alberio de Eizaburu  
Por Poder. *Alberio de Eizaburu*

*Ref.*