



ESPAÑA

ES	458510	AI
FECHA DE PRESENTACIÓN		
5 Mayo 1977		

PATENTE DE INVENCION

(10) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
5727/76	7 Mayo 1976	Suiza

(43) FECHA DE PUBLICACION	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D	---

(64) TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento de tratamiento de filtros metálicos porosos"

(71) SOLICITANTE (ES)

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

29, rue de la Fédération, 75015 París, Francia

(72) INVENTOR (ES)

Pierre Bergez y Pierre Plurien

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

B 4806.3 GL  
EX-FR  
UNE A-4 MOD. 8111

UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

POOR  
QUALITY



pos porosos que se conocen generalmente con la designación de barreras porosas y que son habitualmente de hierro, de níquel, de cobalto o de aleaciones de estos elementos. - - - - -

5. Los agentes corrosivos susceptibles de actuar sobre las barreras porosas son el aire y los gases oxidantes hasta 1.100°C, los gases que provienen de la combustión de hidrocarburos y que pueden contener cuerpos sulfurados hasta 1.100°C, el flúor y sus derivados tales como  $\text{FH}$ ,  $\text{F}_3\text{Cl}$  y  $\text{UF}_6$  hasta 500°C. - - - - -

10. Se conocen procedimientos de difusión del aluminio en el seno de cuerpos compactos y entre estos procedimientos se puede citar el que consiste en colocar los cuerpos compactos en una mezcla pulverulenta denominada cemento que contiene en forma de polvos, de aluminio o de una de sus aleaciones, un polvo inerte, por ejemplo de alúmina y un cuerpo halogenado, siendo el conjunto a continuación llevado a una temperatura superior a 700°C en una atmósfera neutra o reductora. - - - - -

20. Estos cuerpos compactos son muy a menudo unos órganos de motores de reacción, de turbina de gas o de válvulas de motores de combustión interna. Ocurre que algunos de estos órganos comprenden unos canales por los cuales se hace llegar agua para asegurar su enfriamiento en servicio, pero en ningún caso se trata de materiales porosos. - - - - -

25. Para realizar el procedimiento previsto anterior-

mente de difusión de aluminio en el seno de cuerpos compactos, se tiene la costumbre de colocar el cuerpo a tratar en un recipiente de inconel provisto de una tapa portadora de un par termoeléctrico que permite controlar la temperatura de la reacción. El cuerpo es colocado encima o en el seno de una fuente de aluminio constituida por un cemento. El recipiente y su contenido son a continuación colocados en un horno de atmósfera de hidrógeno, de nitrógeno o de argón o de una mezcla de estos gases. - - - - -

10. El cemento está formado por tres elementos: - - -

- Una "fuente" de aluminio constituida por aluminio o una aleación de aluminio en polvo. - - - - -

- Un "activador" constituido por un halogenuro volátil o disociable en elementos volátiles. - - - - -

15. - Un "excipiente", es decir un polvo inerte, de alúmina molida por ejemplo. - - - - -

20. Estando el recipiente situado en una región del horno a temperatura uniforme constituye un sistema termodinámico isotérmico en el cual se hallan en presencia dos sólidos, el cuerpo a tratar o incluso la pieza y la fuente de aluminio, de composiciones diferentes. - - - - -

Existe por tanto un desequilibrio. El equilibrio

no puede ser alcanzado más que cuando los potenciales químicos de los diversos elementos han alcanzado el mismo valor, dicho de otra manera, cuando las actividades termodinámicas de los constituyentes de la fuente de la pieza son los mismos a la vez en la pieza y en la fuente. - - - - -

5.

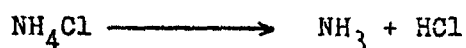
Desde un punto de vista cinético, para que el equilibrio se establezca es preciso que haya transferencia de material entre los dos sólidos que están separados el uno del otro. Es allí que interviene el activador que puede ser un halogenuro de amonio o de un metal alcalino. Su función es la de formar con el aluminio un compuesto volátil que permita la transferencia del metal de la fuente a la pieza. - - - - -

10.

Por ejemplo, si el activador es cloruro de amonio, se podrán tener las reacciones siguientes: - - - - -

15.

1) Disociación térmica del cloruro de amonio - - - - -



2) Acción del ácido clorhídrico sobre el aluminio de la fuente



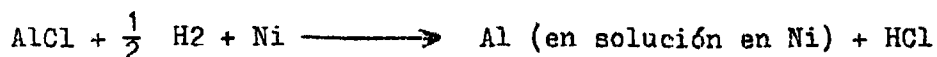
3) En presencia de Al de exceso - - - - -

20.



AlCl es el subcloruro de aluminio. Los vapores, en equilibrio

con la fuente rica en Al no lo están con la superficie de la pieza Al de donde se produce una reacción del tipo - - - - -



5. HCl formado puede de nuevo reaccionar con la fuente para formar una nueva cantidad de subcloruro AlCl. El transporte se para cuando la actividad del aluminio es la misma en la zona superficial de la fuente y en la zona superficial de la pieza. - - - - -

10. Las composiciones superficiales de la fuente y de la pieza varían en el tiempo, no solamente con la velocidad de extracción en un caso de deposición en la otra, del aluminio, sino también con las velocidades de difusión del aluminio hacia la superficie empobrecida de la fuente y, a partir de la superficie enriquecida de la pieza, hacia el núcleo de dicha pieza. La operación de endurecimiento de una pieza con aluminio comprende tres fenómenos de transferencia de aluminio que tienen cada uno su velocidad propia, imponiendo el más lento de los tres la velocidad resultante: - - - - -

20. - la transferencia por difusión a través de la fuente, del núcleo hacia la superficie, cuya velocidad depende en particular de la composición de esta fuente, de su granulometría y de la cantidad de los elementos presentes. - - - - -

- la transferencia por difusión en fase gaseosa del vapor de

**POOR  
QUALITY**

halogenuro de aluminio que depende en particular de la tensión de vapor de este halogenuro, de las cantidades susceptibles de formarse según la concentración en activador y las velocidades de reacciones químicas, y la longitud del camino a recorrer de la fuente a la pieza, - - - - -

5.

- la transferencia por difusión a través de la pieza, de la superficie hacia el núcleo cuya velocidad depende en particular de la composición de esta pieza, de sus dimensiones y de su porosidad. - - - - -

10.

Todas las velocidades de estas transferencias dependen en gran manera de la temperatura, para la mayor parte de ellas según la ley de Arrhénius. - - - - -

15.

A las causas de complejidad que han sido enumeradas, conviene añadir las que introducen los constituyentes de la fuente y de la pieza distintos que el aluminio que pueden viajar también de la fuente a la pieza o de la pieza a la fuente. Se concibe por tanto que, si el procedimiento de tratamiento por difusión de aluminio es conocido en su principio, no es evidente a priori que pueda ser aplicable a cuerpos de diversas naturalezas y en particular a cuerpos porosos y que esta aplicación da lugar a resultados satisfactorios. - - - - -

20.

La invención tiene por objeto un procedimiento de tratamiento de filtros metálicos porosos utilizados en la se

**POOR  
QUALITY**

paración isotópica del hexafluoruro de uranio con el fin de mejorar su resistencia mecánica y su resistencia a la corrosión, caracterizado porque se colocan dichos filtros en presencia de un cemento a base de aluminio en un recipiente cerrado que resiste al calor y a la oxidación, se pone el interior de dicho recipiente en atmósfera de gas inerte y se calienta en un horno entre 800°C y 1.000°C durante aproximadamente 1 hora. - - - - -

5.

El procedimiento se aplica en particular al caso de los tubos de níquel poroso que sirven de soporte a unas capas microporosas. Pudiendo ser corrosivo el gas que se hace difundir, la primera cualidad exigida de estos soportes es la resistencia a la corrosión, particularmente a un gas como el flúor, el trifluoruro de cloro y el ácido fluorhídrico. Las otras cualidades están ligadas a las características que se esperan de los tubos de soporte en el curso de la fabricación de las barreras y de su utilización en una fábrica de enriquecimiento de uranio. - - - - -

10.

15.

La fabricación de las barreras está realizada generalmente efectuando una compresión hidrostática que pueda alcanzar varios kbar. El soporte no debe quebrarse o fisurarse. Debe conservar una permeabilidad superior a aproximadamente 7.000 unidades C.E.A. Se precisa que cada unidad C.E.A. es igual a 1 mol de aire/cm<sup>2</sup>/minuto cm de Hg. - - - - -

20.

25.

En servicio en una fábrica, los tubos de soporte

deben conservar su integridad por unas duraciones que puedan alcanzar por lo menos 10 años. - - - - -

5. Los soportes de níquel puro son satisfactorios en lo que concierne a la resistencia a la corrosión, pero resisten mal a una compresión hidrostática. Se aplastan y su permeabilidad resulta inferior al umbral requerido. Un procedimiento permite endurecerlos por difusión de fósforo. Su resistencia a la compresión resulta entonces satisfactoria, pero el tratamiento de fosforación presenta ciertos inconvenientes que el tratamiento por aluminio permite evitar. - - - - -

15. En efecto, unos de los procedimientos de fabricación de los tubos de soporte de níquel fosforado consiste en utilizar como materia prima un polvo de níquel que ha sufrido el tratamiento de fosforación. Ahora bien, la elaboración del tubo de soporte comprende una operación de fritado que, para ser conducida en un tiempo razonable desde un punto de vista industrial, debe ser efectuada a una temperatura tan elevada como sea posible, por encima de 800°C. Un tratamiento a dicha temperatura no tiene inconveniente con níquel puro. Por el contrario el empleo de níquel fosforado introduce dificultades que se pueden prever consultando el diagrama binario Ni-P. Se constata que la solubilidad del fósforo en el níquel es muy baja. La misma alcanza como máximo 0,32% a 875°C. Más allá de 0,32°C -y para concentraciones aún inferiores por debajo de esta temperatura- se forma el compuesto Ni<sub>3</sub>P. El Ni<sub>3</sub>P forma a su vez con el níquel en exceso una mez

- cla eutéctica fusible a 875°C que contiene 11% de fósforo en peso y 89% de níquel. Dicho de otra manera el fósforo provoca, a 875°C, la formación de una cantidad de líquido próxima al 10% de la masa del níquel fosforado en la cual se produce. El endurecimiento adecuado del níquel por el fósforo necesita el empleo de 0,5 a 1,2% de fósforo. Además, la formación de una fase líquida en el curso del fritado de los tubos de soporte crea en estos cavidades y gotitas que se solidifican en la superficie en granos redondeados, en resalte. Para evitar este peligro, fuente de defectos en las barreras, al efectuar el fritado en un tiempo racional es preciso por tanto operar en condiciones de regulación de temperatura muy precisas a la vez en el tiempo y junto a la extensión del horno de fritado, lo que implica el empleo de aparatos costosos y el ejercicio de una vigilancia constante.
- 5.
- 10.
- 15.

El procedimiento de acuerdo con la invención no presenta los inconvenientes mencionados y presenta las ventajas siguientes: - - - - -

- el tratamiento por el aluminio se efectúa en los tubos de níquel ya fritados, por lo menos parcialmente. - - - - -
- 20.
- El aluminio presenta una solubilidad importante en el níquel, próxima a 5% en peso a temperatura ambiente. La misma alcanza su valor máximo 12% aproximadamente a 1.350°C. El eutéctico susceptible de formarse en las aleaciones ricas en níquel no es líquido más que a temperatura muy elevada, 1.400°C.
- 25.

**POOR  
QUALITY**

- Las aleaciones Ni-Al ricas en níquel presentan cualidades excepcionales de resistencia a la corrosión. - - - - -

5. Cuando cantidades crecientes de aluminio se alean al níquel, se obtienen aleaciones cada vez más duras hasta la composición NiAl que contiene 68,5% de níquel. La fragilidad crece al mismo tiempo. La misma es imputable a los compuestos intermetálicos  $Ni_3Al$  y NiAl formados. Se ha reconocido que era preciso evitar la presencia de estas fases en cantidades notables en los tubos de soporte para evitar una fragilización susceptible de provocar roturas durante la compresión. El contenido global de aluminio de los tubos de soporte no debe sobrepasar del 10% en peso. - - - - -

15. El aluminio fijado no está repartido de manera uniforme en el níquel en general, como el aluminio se difunde a partir de la superficie, ésta es más rica en aluminio que las partes profundas. La difusión no afecta por lo demás en general más que una fracción del espesor del níquel. Es pues posible que el contenido de 10% indicado sea sobrepasado localmente en las capas difundidas. Se observa entonces que hay varias capas, pudiendo contener las más superficiales, por tanto las más ricas en aluminio, la fase  $Ni_3Al$ , o la mezcla  $Ni_3Al + NiAl$  ó incluso NiAl. El soporte, incluso en aquellos casos, conserva una solidez suficiente si el espesor de estas capas permanece inferior a 5 micrones, preferentemente inferior a 2 micrones. - - - - -

25.

Se ha constatado que el tratamiento de difusión del aluminio provocaba una reducción de la permeabilidad de los tubos de soporte. Esto es imputable a la disminución de volumen de las paredes de los poros que fijan el aluminio y a un efecto de fritado activado. Conviene por tanto, para obtener una permeabilidad dada, partir de tubos crudos de una permeabilidad netamente más elevada que la que se desea alcanzar. Los tubos de níquel poroso sufren por tanto dos reducciones de permeabilidad, una provocada por el tratamiento de difusión de aluminio, la otra por compresión. Es destacable que la suma de estas dos reducciones sea aproximadamente constante, lo que da mucha flexibilidad al procedimiento. Es lo que muestran los ejemplos que siguen y que no tienen ningún carácter limitativo en cuanto al alcance de la invención. - -

5.

10.

15.

Ejemplos

El cemento tiene por composición: - - - - -

Aleación de aluminio-níquel al 70% de Ni en peso..	49 partes
Cloruro de amonio .....	2 partes
Alúmina .....	49 partes

20.

La aleación Al-Ni ha sido obtenida por fusión, y después colada en barras que han sido machacadas y molidas; finalmente, el polvo obtenido ha sido tamizado. - - - - -

La alúmina es una alúmina electrofundida en alúmina  $\alpha$  no porosa en granos. - - - - -

Se mezclan cuidadosamente los tres constituyentes. Los tubos de níquel se colocan verticalmente en un recipiente de inconel que se llena de cemento. El interior de los tubos es también llenado con cemento. - - - - -

5. Después de haber ajustado la tapa, se lleva el recipiente a un horno de atmósfera de argón. La temperatura de tratamiento se alcanza en dos horas. El enfriamiento se realiza en tres horas. - - - - -

10. La tabla I indica las variaciones de permeabilidad después de cada operación. - - - - -

La tabla II da la variación de las características mecánicas de los tubos de níquel poroso en función de los contenidos crecientes de aluminio. Se indica: - - - - -

15. - La resistencia al aplastamiento en kg sobre diferentes muestras de porcentaje de aluminio creciente. La muestra a 0% es el tubo de níquel poroso que ha servido de muestra testigo para todos los tratamientos. - - - - -

20. La resistencia al aplastamiento está medida sobre una porción de tubo de 4 cm de longitud, 0,4 mm de espesor y 15 mm de diámetro. - - - - -

- El módulo de Young en hectobares se ha medido sobre unos tubos cilíndricos del mismo diámetro de igual espesor. La medida se obtiene por resonancia de casco. - - - - -

- A título comparativo, se puede notar que una muestra de igual geometría, de níquel fosforado con 0,75% de P tiene las mismas características siguientes: - - - - -

Aplastamiento = 13 - 13,5 kg

5.

Módulo de Young tangencial = 7400 - 7800

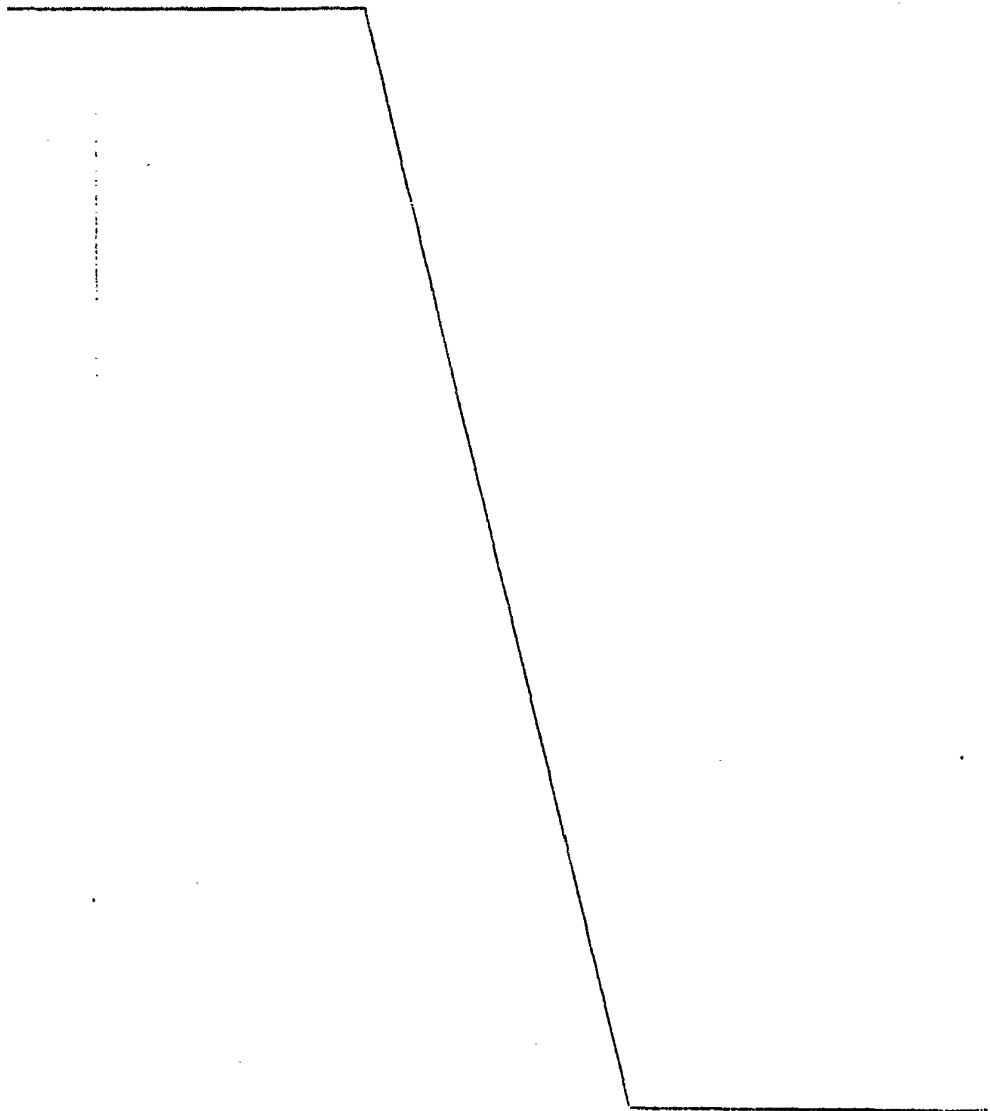


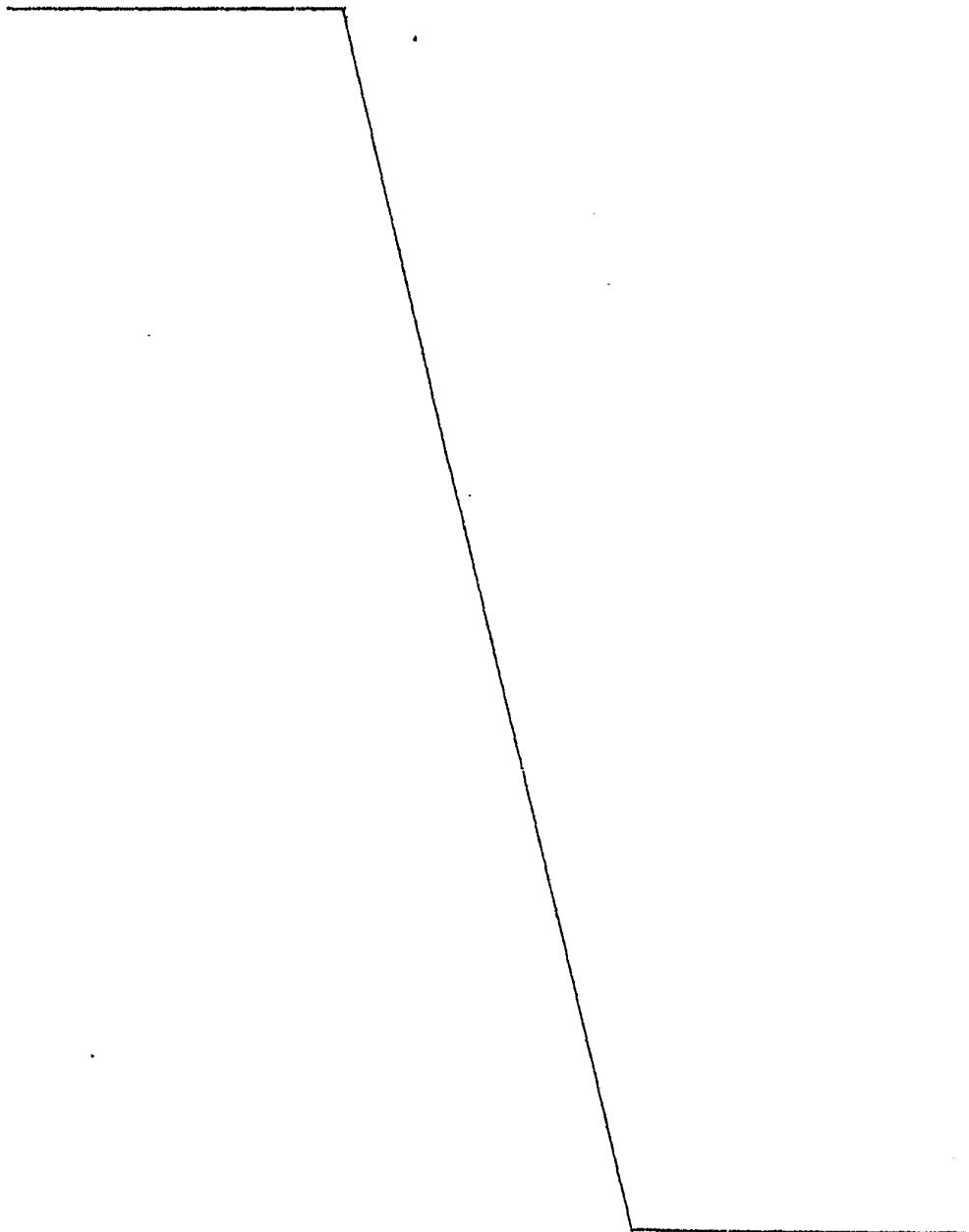
TABLA I

Ejemplos	Condiciones de tratamiento		Variaciones de permeabilidad en unidades C.E.A. $10^{-7}$ mol de aire/cm <sup>2</sup> /mm/cm de Hg		
	Temperatura °C	Duración h ó min	Después de tratamiento	Después de compresión	Total
1	950	1h	117 200	1 800	119 00
2	850	1h	116 000	1 000	117 00
3	850-890	45 min	47 000	72 000	119 00
4	850	50 min	47 000	71 700	118 70
5	850	53 min	51 000	61 500	112 50

TABLA II

% Aluminio	Aplastamiento	Módulo Young tangencial
0	4,5	3360
5	6,5	3900
6,2	11,5	6284
7,4	12,5	-
8,4	13,5	-
9,4	14,1	7386
10	14,3	7571

A los efectos consiguientes, se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de tratamiento de filtros metálicos porosos, utilizados en la preparación isotópica del hexafluoruro de uranio, con el fin de mejorar su resistencia mecánica y su resistencia a la corrosión, caracterizado porque se colocan dichos filtros en presencia de un cemento a base de aluminio en un recipiente cerrado que resiste al calor y a la oxidación, se pone el interior de dicho recipiente en atmósfera de gas inerte y se calienta en un horno entre 800°C y 1.000°C durante aproximadamente una hora. - - - - -

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cemento es un polvo que contiene aluminio o una de sus aleaciones, un halogenuro volátil o disociable en elementos volátiles y un material inerte tal como la alúmina. - - - - -

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el cemento contiene en peso 49 partes de una aleación de aluminio al 70% en peso en níquel, dos partes de cloruro de aluminio y 49 partes de alúmina. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza la alúmina electrofundida. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza la alúmina  $\alpha$  no porosa en gra

nos. -----

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los filtros tienen un contenido global de aluminio inferior al 10% en peso. -----

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los filtros metálicos porosos son unos tubos de níquel poroso. -----

8.- "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE FILTROS METÁLICOS POROSOS". -----

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID - 5 MARZO 1977

P. A. M. CURELL SUÑOL

