

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 858**

21 Número de solicitud: 201790011

51 Int. Cl.:

**C23C 4/08** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**03.10.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**15.02.2018**

71 Solicitantes:

**UAB "VERDIGO" (100.0%)  
SAJUNGOS A. 4-6  
48358 KAUNAS LT**

72 Inventor/es:

**PAKAMANIS, Rimantas;  
KHINSKII, Alexandr.;  
KLEMKAITÉ-RAMANAUSKE, Kristina y  
LAURINAITIS, Nerijus**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

54 Título: **MÉTODO PARA PREPARAR UN SOPORTE DE METAL - CERÁMICA FLEXIBLE QUE TIENE UNA CAPA SUPERFICIAL NANOCRISTALINA**

57 Resumen:

Método para preparar un soporte de metal - cerámica flexible que tiene una capa superficial nanocristalina. La invención se refiere al campo de la producción de revestimientos de cerámica, que tienen una superficie desarrollada, sobre objetos de metal que tienen formas complejas, y se puede usar en química aplicada para preparar elementos de catalizador, en ingeniería mecánica, construcción naval, la industria de la aviación, y en la preparación de objetos de tecnología espacial cuando se aplican revestimientos protectores, incluyendo revestimientos anticorrosión, revestimientos de barrera térmica, revestimientos resistentes a la formación de hielo, y otros revestimientos. Un método para preparar un soporte de metal - cerámica flexible que tiene una capa superficial nanocristalina incluye la pulverización de plasma de un revestimiento a base de aluminio especial sobre un soporte de tira de metal, con el procesamiento hidrotérmico subsiguiente del producto semi-acabado flexible. La invención es novedosa ya que el procesamiento hidrotérmico, que prevé una microestructura, una nanoestructura y una porosidad óptimas, se lleva a cabo en dos fases, en el que la primera fase de procesamiento se lleva a cabo a una presión de 20 - 26 atm y unas temperaturas de 200 - 230 grados centígrados durante 6 - 12 horas, y la segunda fase se lleva a cabo a una presión de 4 - 8 atm y unas temperaturas de 150 - 170 grados durante 120 - 160 horas.

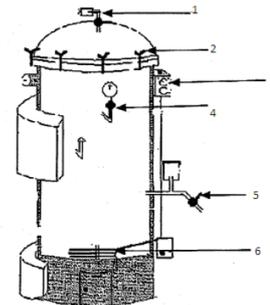


Fig 2

## DESCRIPCIÓN

**MÉTODO PARA PREPARAR UN SOPORTE DE METAL - CERÁMICA FLEXIBLE QUE TIENE UNA CAPA SUPERFICIAL NANOCRISTALINA**

**Campo técnico**

5 La invención se refiere al campo de la producción de revestimientos de cerámica, que tienen una superficie desarrollada, sobre objetos de metal que tienen formas complejas, y se puede usar en química aplicada para preparar elementos de catalizador, en ingeniería mecánica, construcción naval, la industria de la aviación, y en la preparación de objetos de tecnología espacial  
10 cuando se aplican revestimientos protectores, incluyendo revestimientos anti-corrosión, revestimientos de barrera térmica, revestimientos resistentes a la formación de hielo, y otros revestimientos.

**Técnica anterior**

15 La aplicación de revestimientos de cerámica sobre un soporte de metal se usa ampliamente en la industria, permitiendo proporcionar una protección fiable frente a diversos factores de exposición a un entorno tanto natural como artificial.

20 Por ejemplo: el documento CN101438439, 20 - 05 - 2009, *A multi-layer coating*, Halvor Larsen Peter; el documento EP2088225 (A1), 12 - 08 - 2009, *Erosion and corrosion-resistant coating system and process therefor*, Pabla Surinder Singh; el documento CA2664929 (A1), 03 - 04 - 2008, *Method and device for depositing a non-metal coatings by means of cold-gas spraying*, Luethen Volkmar; el documento CA2668736, 15 - 05 - 2008, *A method for the production of thin layers of metal-ceramic composite materials*, Clasen Rolf.

25 No obstante, los revestimientos de cerámica sobre un sustrato de metal tienen una serie de desventajas que surgen de los detalles específicos de su naturaleza. En primer lugar, esta atañe a una diferencia significativa en el coeficiente de dilatación lineal (LEC, *linear expansion coefficient*) para cerámicas y metales (véase la tabla 1).

30 Tabla 1. Coeficiente de dilatación lineal para materiales de metal y cerámicas

Tipo de material	Material	Coeficiente de dilatación térmica a 20 °C, x 10 <sup>-6</sup> / K
Metal	Fe	11,1
	Acero al carbono	10,8

Tipo de material	Material	Coefficiente de dilatación térmica a 20 °C, $\times 10^{-6} / K$
	Acero inoxidable	17,3
	Ni	13
	Al	23
Cerámica	Vidrio	8,5

Por lo tanto, cuando se usa un material compuesto de metal - cerámica a temperaturas elevadas o reducidas, que está asociado necesariamente con el proceso de calentamiento y de enfriamiento, aparecen unas tensiones térmicas elevadas en la frontera entre el metal y la cerámica, lo que puede dar lugar, en muchos casos, a distorsiones estructurales tanto del sustrato de metal como del revestimiento de cerámica y, en algunos casos, a las destrucciones de capa de cerámica, apareciendo como una grave deslaminación de revestimiento o incluso exfoliación.

La situación se vuelve incluso más grave cuando el revestimiento se usa en condiciones de choque térmico y ciclos térmicos con la exposición simultánea a factores tales como corrosión o erosión por gas.

Para compensar las tensiones térmicas, se usan a menudo unas capas intermedias que están ubicadas entre el sustrato de metal y el revestimiento de cerámica, proporcionando de ese modo una relajación completa o parcial de las tensiones térmicas que surgen en la capa intermedia.

Se imponen unos requisitos muy extremos sobre las capas intermedias, en concreto, estas han de proporcionar una adhesión fiable tanto al metal de sustrato como al revestimiento de cerámica, para proporcionar una rápida relajación de tensiones a su mínimo nivel debido a la deformación plástica, la cual es posible solo con la máxima plasticidad del material de capa intermedia. Además, el material de capa intermedia debería ver aumentada su fragilidad en grado mínimo durante la aplicación de gradientes de temperatura (o el aumento de fragilidad se debería liberar por medio de mecanismos de relajación específicos solo durante el funcionamiento).

Además, basándose en disposiciones generales, la capa intermedia debería tener un espesor mínimo.

Todo esto impone una gama de graves restricciones sobre el material de

capa intermedia y limita drásticamente la gama de materiales que se pueden usar para estos fines.

5 Como una capa intermedia se usan a menudo metales tales como aluminio, níquel y cobre que, junto con una elevada plasticidad, presentan una buena adhesión al sustrato de metal y de cerámica, así como una elevada procesabilidad, permitiendo de ese modo el uso de procesos tecnológicos existentes tales como la pulverización térmica (pulverización de plasma y pulverización de llama), pulverización por magnetrón y de plasma de iones, así como métodos de revestimiento electrolítico.

10 Cuando se estima la eficiencia de estos métodos de aplicación de capas intermedias desde el punto de vista de la adhesión a un sustrato de metal (acero), se puede dar preferencia solo a los métodos de pulverización por magnetrón y de plasma de iones, que se prefieren frente a los métodos de pulverización térmica, tomándose los métodos galvánicos después de todos los  
15 otros.

La ventaja principal de los métodos de deposición física (pulverización por magnetrón y de plasma de iones) es la deposición capa a capa gradual de iones de metal, en la que la primera capa se adhiere firmemente a la capa superficial de sustrato y, entonces, las capas subsiguientes se adhieren  
20 perfectamente a la primera capa, la segunda capa, etc. Una desventaja significativa de estos métodos es una tasa muy baja de este crecimiento de las capas intermedias.

Por lo tanto, estos métodos se pueden aplicar solo para crear una capa adhesiva intermedia y no se pueden usar para obtener una capa de un soporte  
25 de catalizador sobre una superficie de sustrato de metal. Para obtener una capa de soporte catalítico, se deberían usar otros métodos de pulverización o de deposición para proporcionar una capa del suficiente espesor que asegura un alto grado de desarrollo superficial.

Por lo tanto, por ejemplo, se conocen unas soluciones técnicas en las que  
30 se usa una capa muy delgada de aluminio como la capa intermedia que es depositada por el método de plasma de iones sobre la superficie de una tira de acero. A continuación, una capa de un soporte de catalizador a base de óxido de aluminio con modificación alfa se aplica sobre su superficie mediante el método de plasma.

35 Cuando se usan métodos de pulverización térmica y galvánicos, es

posible obtener unos revestimientos lo bastante gruesos que se pueden usar como revestimientos adhesivos, así como formar una capa de soporte de catalizador sobre sus superficies.

Una solución es sugerida por una serie de patentes.

5 Por ejemplo, la patente de EE. UU. con n.º 5.362.523 a nombre de Gorinin I. V., Farmakovsky B. V., Khinsky A. P., et al., 1994, describe un método para producir un material de tira de catalizador que incluye un sustrato de acero, que en primer lugar se cubre con una subcapa adhesiva mediante el método de pulverización de plasma y que, a continuación, se cubre con un revestimiento  
10 de múltiples capas de catalizador mediante el mismo método en el que la concentración de elementos catalíticamente activos aumenta de forma gradual de 0 en la frontera entre la subcapa adhesiva y la capa catalíticamente activa a un 100 % sobre la superficie. La fuerza de adhesión aumentada entre la capa adhesiva y el sustrato de acero se logra debido a la formación de una capa de  
15 difusión eficiente en la zona de contacto entre la capa adhesiva y el sustrato.

La patente de EE. UU. con n.º 5.820.940 a nombre de Gorinin I. V., Farmakovsky B. V., Khinsky A. P. et al., 1998, describe un método para producir un revestimiento adhesivo (capa intermedia) sobre un soporte de tira de metal mediante la pulverización de plasma de polvos de material compuesto  
20 térmicamente reactivos (tales como níquel - aluminio). El método tal como se describe proporciona una capa adhesiva intermedia que se adhiere muy estrechamente al soporte de tira de acero, lo que es demostrado por los resultados de prueba.

No obstante, el problema de la adhesión fiable de la capa catalítica que se  
25 deposita sobre la superficie de las capas intermedias sigue sin resolver y la fuerza de adhesión entre estas capas, a pesar de que no se menciona en los materiales de patente, será obviamente más baja que la fuerza de adhesión entre la capa intermedia y el sustrato de metal. Cuando se usan elementos de catalizador fabricados de un material de tira de catalizador de este tipo, en  
30 condiciones extremas, incluyendo ciclos térmicos, erosión por gas intensiva, etc., es posible una deslaminación parcial de la capa de catalizador junto con una disminución correspondiente en sus características.

Los intentos de aumentar la fuerza de adhesión entre la capa intermedia y la capa de catalizador a través de un procesamiento térmico intermedio (el  
35 documento US2001014648, Hums E., Khinsky A., 2001), a través del uso de

diversos lugares para introducir los materiales en polvo en la corriente de plasma durante el proceso de pulverización (el documento WO2004079035, Khinsky A. P., 2004), a través del uso del método de HVOF (*high velocity oxygen fuel*, combustible de oxígeno de alta velocidad) de pulverización de polvo de material compuesto (el documento WO2008063038, Khinsky A. P., Klemkaite K., 2008) dan lugar a un cierto aumento en la fuerza de adhesión, si bien no proporcionan un alto nivel de fuerza de adhesión entre la capa intermedia y el sustrato de metal.

El uso de revestimientos que se obtienen mediante pulverización térmica de metales y aleaciones dúctiles (aluminio, níquel, cobre, etc.) proporciona una elevada adhesión a la superficie pulverizada debido a la elevada energía cinética de las partículas que se están pulverizando (a menudo, la pulverización se lleva a cabo a unas velocidades cercanas a, o incluso más altas que, la velocidad del sonido) y a la elevada dinámica de su enfriamiento, lo que conduce casi siempre a la amorfización (o a la transición al estado microcristalino) de las partículas de metal que se están pulverizando.

No obstante, los compuestos que se forman durante el contacto instantáneo entre las partículas fundidas y el sustrato de metal durante el transcurso del proceso de pulverización térmica, que son principalmente intermetaluros de una composición y una estequiometría diferentes que se forman en la zona de contacto como películas muy delgadas, difieren considerablemente en cuanto a sus características físico-mecánicas con respecto a los intermetaluros habituales, que se forman durante el transcurso de procesos metalúrgicos convencionales, incluyendo colada, procesamiento térmico, etc., de aceros especiales y aleaciones. Se conoce que los intermetaluros convencionales que se forman en iguales condiciones están caracterizados por una dureza y una fragilidad elevadas, mientras que los intermetaluros no estequiométricos de película que se forman durante el transcurso de la pulverización térmica, tal como muestra la práctica, no exhiben tales propiedades y, además, los mismos proporcionan muy buena adhesión de la capa pulverizada al sustrato.

Los revestimientos que se obtienen mediante el método de pulverización térmica proporcionan otra ventaja importante frente al método galvánico y los métodos de pulverización por magnetrón y de plasma de iones. Esta ventaja radica en la capacidad de formar una microestructura superficial durante la

pulverización térmica. El espesor típico de tal revestimiento es de 10 - 20  $\mu\text{m}$ .

La estructura de la superficie de capa pulverizada se puede mejorar de forma significativa debido a la formación de unas "protuberancias" nanoestructuradas en forma de nanocristales de diferentes configuraciones (A. V. Lukashin, Создание функциональных нанокomпозитов на основе оксидных матриц с упорядоченной пористой структурой, Автореферат докторской диссертации, 2009, MGU, Moscú).

La creación de nanoestructuras sobre la superficie de este tipo aumenta la actividad de catalizador, la resistencia a la formación de películas de hielo a temperaturas bajo cero, las características ópticas de los revestimientos etc.

Por lo tanto, el uso de revestimientos que se obtienen mediante pulverización térmica (en especial, la pulverización de plasma) como una capa intermedia, además de obtener una elevada adhesión de la capa pulverizada, hace posible prever la formación de su microestructura desarrollada superficial.

La aplicación de una capa de soporte de catalizador (con o sin catalizador como tal) sobre la capa intermedia se puede llevar a cabo de diversas formas; no obstante, en cualquier caso, la capa aplicada ha de proporcionar las siguientes características:

- Una superficie libre lo bastante alta con una estructura de porosidad óptima;
- Elevada fuerza de adhesión entre la capa de soporte de catalizador y la capa intermedia;
- Un nivel lo bastante alto de propiedades catalíticas cuando se interactúa con el catalizador como tal.

Desafortunadamente, prácticamente la totalidad de los métodos existentes de aplicación de un soporte catalítico no pueden proporcionar un alto nivel de propiedades catalíticas y una elevada adhesión al revestimiento intermedio al mismo tiempo. Por lo tanto, la elección del método óptimo para formar una capa de soporte de catalizador sobre sustratos de metal es a menudo muy difícil.

Además, el proceso de fabricación que comprende dichas fases intermedias, es decir, la fase de aplicación de la capa adhesiva intermedia y la fase subsiguiente de aplicación del soporte de catalizador y, posiblemente, también la fase de aplicación del catalizador, es muy complicado y costoso.

Por lo tanto, por ejemplo, cuando un soporte de catalizador que está comprendido en una suspensión acuosa se aplica sobre una estructura celular

de metal mediante el método de inmersión y secado sucesivos, un factor muy molesto que limita la amplia aplicabilidad de este método radica en el lento drenado de la suspensión a través de los orificios durante el transcurso del secado y la formación de carámbanos específicos en la parte inferior de la estructura celular, lo que puede conducir, en algunos casos, al completo bloqueo de sus orificios.

Desde este punto de vista, parece muy ventajoso combinar los procesos de la pulverización de revestimiento adhesivo (capa intermedia) y la subsiguiente transformación de su superficie en un soporte de catalizador. En el presente caso, por otro lado, se asegura una elevada adhesión del revestimiento adhesivo al sustrato de metal que, tal como se ha mencionado en lo que antecede, es característica para los revestimientos que se aplican mediante el método de pulverización de plasma y, por otro lado, la transición orgánica del metal de revestimiento a la fase de óxido (o de hidróxido).

En general, se usan metales y aleaciones dúctiles, en particular aluminio, níquel, cobre y sus aleaciones como el material de revestimiento adhesivo tal como se ha mencionado en lo que antecede.

En general, en ciertas condiciones, la totalidad de estos materiales se pueden transformar a partir de la superficie en óxidos e hidróxidos, lo que se ve acompañado en algunos casos por un desarrollo concomitante de una estructura porosa. Esta última circunstancia es muy importante para fines de formación de revestimientos catalíticos.

No obstante, para los metales que se han enumerado en lo que antecede, que se usan para aplicar un revestimiento adhesivo, la formación de estructura porosa que se requiere para el soporte de catalizador se observa solo en el caso del aluminio.

En ciertas condiciones, el aluminio y una serie de sus aleaciones se pueden convertir a partir de la superficie en hidróxido de aluminio. En condiciones ordinarias, sobre la superficie de metal aluminio se forma una película de óxido delgada y muy densa, que se restablece de forma instantánea tras su destrucción. Esta película evita la oxidación de aluminio adicional. No obstante, en ciertas condiciones - a una presión y a una temperatura elevadas en la atmósfera de vapor de agua supercalentado - se observa una transición gradual de aluminio a hidróxido de aluminio (boehmita). Tal como se muestra en una serie de estudios, este proceso se lleva a cabo por medio de la

hidratación sucesiva de la película de óxido que se forma sobre la superficie de metal aluminio.

En una serie de artículos (Tihov S. F., Fenelonov B. B., et al., Кинетика и катализ, 2000, Vol. 41, n.º 6, p. 907 - 915. Tihov S. F., Zaykovskiy V. I. et al.,  
5 Кинетика и катализ, 2000, Vol. 41, n.º 6, p. 916 - 924), se muestra que este proceso se puede usar para producir soportes de cerámica celulares porosos a base de óxido de aluminio.

Los artículos describen un procedimiento para la preparación de una  
10 composición de óxido de aluminio / metal aluminio de metal - cerámica porosa cuando se procesan briquetas de polvo de aluminio con una porosidad lo bastante alta (bastante para la libre circulación de aire en el interior). El procesamiento se llevó a cabo en una prensa de autoclave especial, lo que asegura el procesamiento de la briketa en una atmósfera de vapor de agua a una temperatura de 150 a 250 °C y una presión de 5 a 50 atmósferas.

15 También se conoce una patente (RU2256499 (C1) de Pakhomov N. A., Tikhov S. F. et al., 2004), sobre la base de la tecnología que se describe en los artículos.

La presente patente sugiere un catalizador de cerámica para un proceso  
20 de deshidrogenación de hidrocarburos y un método para la preparación del mismo.

La composición del catalizador contiene óxido de cromo y un metal alcalino que se aplica sobre un soporte, que representa un material compuesto que incluye óxido de aluminio y aluminio.

Los mecanismos según se ha descrito en lo que antecede en lo que  
25 respecta a la transformación de metal aluminio en hidróxido de aluminio y su descomposición subsiguiente para preparar un soporte de catalizador sugieren una idea para desarrollar una tecnología sobre la base de estos principios para la preparación de un soporte de catalizador después de la aplicación de una capa inferior adhesiva de aluminio sobre la superficie de un soporte de tira de  
30 metal.

En el documento JP9217178, 19 - 08 - 1997, Kanbe Yumi, y el documento JP10120499, 12 - 05 - 1998, Kanbe Yumi, se describe un método para preparar un revestimiento delgado de múltiples capas. El revestimiento debería proporcionar una estructura de óxido de metal porosa sobre la cual se deposita  
35 el material eléctricamente aislante que llena los poros de la capa de óxido de

metal.

De acuerdo con la patente, durante la primera fase del proceso, se forma una película de óxido de metal delgada y porosa sobre la superficie de sustrato durante el transcurso de su procesamiento hidrotérmico en soluciones de sales correspondientes.

5 El documento JP9156.627, 17 - 06 - 1997, Nakayama Naomi, divulga un método para preparar un revestimiento de óxido de múltiples capas sobre áreas de sustrato seleccionadas, que comprende las fases de: formar un revestimiento de óxido sobre la superficie de sustrato, retirar el material de máscara, a continuación realizar el procesamiento en un entorno oxidante para formar un revestimiento de óxido etc. La operación final es el procesamiento hidrotérmico del revestimiento obtenido en soluciones alcalinas acuosas.

10 El documento JP3284356, 16 - 12 - 1991, Kameyama Hideo, describe una técnica para preparar un elemento de catalizador de baja temperatura plano, que incluye las siguientes operaciones. Un sustrato plano fabricado de una aleación de aluminio se somete a recocido a una temperatura elevada, preferiblemente en el intervalo de 900 – 1000 °C, para formar una película de óxido a base de óxido de aluminio sobre su superficie. A continuación, el sustrato experimenta un procesamiento hidrotérmico en el intervalo de temperaturas de 50 - 350 °C., y el metal que tiene una actividad de catalizador se aplica sobre el soporte de catalizador a base de alúmina que se forma sobre la superficie del sustrato plano como resultado del procesamiento hidrotérmico. El soporte de catalizador que se obtiene como resultado del procesamiento hidrotérmico ha de ser óxido de aluminio con modificación gamma con una superficie libre desarrollada. Un metal que tiene una actividad de catalizador también se puede aplicar en una fase de procesamiento hidrotérmico.

20 El documento JP2000178792, 27 - 06 - 2000, Ishizawa Hitoshi, describe un método para formar un revestimiento a base de óxido de titanio con una superficie libre elevada sobre un sustrato de metal. El método incluye una fase de preparación de la superficie de sustrato de metal, una fase de anodización de al menos una superficie del sustrato para formar una película de óxido anódica, y una fase de aplicación de una suspensión a base de soluciones acuosas de sales de metal y alcóxidos que contienen partículas de óxido de metal dispersadas. Después de la fase de anodización, se recomienda un procesamiento hidrotérmico.

El documento 2004058066, 2004-058066, Wei Zhiqiang, describe un método para formar un revestimiento de óxido de metal de película delgada.

El método incluye las siguientes fases:

una fase de aplicación de un revestimiento de sol-gel que comprende al menos  
5 un componente de metal sobre la superficie de sustrato de metal, una fase de  
secado de dicho revestimiento de sol-gel, una fase de impregnación del  
revestimiento obtenido en soluciones acuosas alcalinas que contienen al  
menos un componente de metal, una fase de secado y una fase de  
procesamiento hidrotérmico.

10 Las patentes según lo que antecede, evidencian que se da una gran  
importancia, y en algunos casos una importancia fundamental, al método de  
aplicación de un revestimiento de aluminio sobre la superficie de soporte de  
tira.

Una patente (RU2295588, Hinskogo A. P., 20 de marzo de 2007) divulga  
15 un proceso para aplicar el polvo de aluminio sobre una superficie.

Una característica distintiva del revestimiento tal como se describe en  
este proceso es su elevada adhesión a la tira de acero que se usa como un  
sustrato. Una tira de acero con un revestimiento por pulverización como un  
producto semi-acabado resultante presenta una fuerza de adhesión tan  
20 elevada que esta permite llevar a cabo prácticamente cualquier operación de  
mecanización, tal como corte, corrugación, perforación, etc. sin deslaminación  
o exfoliación de la capa pulverizada.

### **Sumario de la invención**

El uso de este proceso para pulverizar la capa de aluminio creará un  
25 revestimiento que combinaría las funciones de una capa adhesiva intermedia  
(sobre la superficie adyacente al soporte de tira de acero) y un soporte  
catalítico (sobre la superficie del revestimiento como tal) si este se pudiera  
convertir en un soporte poroso a base de óxido de aluminio de acuerdo con la  
tecnología tal como se ha descrito en lo que antecede.

30 Además, se debería cambiar la secuencia de los procesos de aplicación  
del revestimiento de aluminio y su transformación en el soporte de catalizador.  
Debido a que se supone que la fuerza de adhesión entre el revestimiento y el  
sustrato de acero es tan alta que esta permitirá mecanizar el producto semi-  
acabado que se obtiene tras la pulverización, parece razonable incluir esta fase  
35 inmediatamente después de la pulverización, y completar la fase de

procesamiento hidrotérmico.

En el presente caso, teniendo en cuenta las patentes anteriores, el proceso debería incluir las siguientes fases sucesivas:

- 5 1. Aplicar una capa adhesiva de aluminio sobre la superficie de sustrato de tira de metal mediante el método de pulverización térmica.
2. Mecanizar (incluyendo corte, corrugación, perforación, etc.) para formar el elemento catalítico en su forma final.
3. Procesar el elemento de catalizador resultante en una atmósfera de vapor de agua - aire a una presión y a una temperatura elevadas para la conversión
- 10 parcial de la porción superficial de capa adhesiva en hidróxidos de aluminio.
4. Descomposición térmica del revestimiento de hidróxido obtenido con su transformación en óxido de aluminio para formar una estructura superficial porosa.
5. Aplicar catalizadores mediante el método de impregnación.

15 Para implementar el método tal como se sugiere para preparar un soporte de catalizador, se realizaron labores para las fases 1, 2, 3 y 4 del proceso, debido a que la fase 5 es muy trivial y se puede llevar a cabo sin preparación preliminar.

Fase 1.

20 Aplicar una capa adhesiva de aluminio sobre la superficie de un sustrato de tira de metal mediante pulverización térmica.

Para aplicar una capa de aluminio sobre la superficie de un sustrato de tira de metal, se usaron los siguientes materiales:

25 - Tira de acero laminada en frío fabricada de acero inoxidable con cromo ferrítico con un espesor de 40  $\mu\text{m}$  y una anchura de 100 y 90 mm de Sandvik (Suecia). En la tabla 2 se dan datos acerca la composición química y la aplicabilidad.

Tabla 2. Características de la tira de acero laminada en frío OS404 de Sandvik

Material	Calidad	Composición química			Aplicabilidad
Tira de acero laminada en frío fabricada de acero inoxidable con cromo	OS404	C	Cr	Al	Unidades catalíticas para convertidores, intercambiadores de calor para temperaturas elevadas
		< 0,02	20,0 - 20,5	5,0 - 5,5	

- Polvo de aluminio ПА-1 y polvo de aluminio ПАП-2 (ГОСТ 5494 - 95) de Volgograd Aluminum Company (Валком-ПМ).

En las tablas 3 y 4 se dan características básicas de estos materiales.

Tabla 3. Características básicas del polvo de aluminio ПА-1

Calidad	Densidad aparente, g / cm <sup>3</sup> , mín.	Composición química, %					Humedad, máx.	Área superficial específica, m <sup>2</sup> / g
		Aluminio activo, mín.	Elementos residuales, máx.					
			Fe	Si	Cu			
ПА-1	0,96	99	0,35	0,4	0,02	0,2	-	

5

Tabla 4. Características básicas del polvo de aluminio ПАП-2

Parámetros		Calidad	
Potencia de recubrimiento en agua, cm <sup>2</sup> / g, mín.		ПАП-1	ПАП-2
Potencia de recubrimiento en agua, cm <sup>2</sup> / g, mín.		7000	10000
		008	1,0
		0056	-
		0045	0,3
			0,5
Flotación, %, mín.		80	80
Contenido en elementos residuales, % en peso, máx.	Fe	0,5	0,5
	Si	0,4	0,4
	Cu	0,05	0,05
	Mn	0,01	0,01
	Humedad, máx.	0,2	0,2

Para aplicar la capa adhesiva de aluminio, se usó el método de pulverización de plasma, que se lleva a cabo por medio de un aparato especialmente diseñado en la atmósfera de aire usando una antorcha de plasma y un dosificador de diseño original (la descripción del aparato y la antorcha de plasma se da en las patentes RU2295588, WO2008063038, WO2004079035, US2001014648).

Los modos de pulverización de plasma para el polvo de aluminio y polvo fino así como otros parámetros de proceso se dan en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros básicos del proceso de pulverización de plasma

Tensión de funcionamiento, V	Corriente de funcionamiento, A	Capacidad del aparato, kVA	Distancia con respecto a la boquilla de la antorcha de plasma, mm	Gas de generación de plasma	Polvo que se está pulverizando	Contenido fraccional de la mezcla que se está pulverizando
214	150	32,1	98	aire	Mezcla de polvo de aluminio y polvo fino	Máx. 63 µm

Como resultado de las pruebas, se obtuvo un revestimiento de aluminio continuo de un espesor de 18 - 24 µm.

5 La composición química del revestimiento pulverizado se representa por medio de los datos de una investigación por radiografía (la figura 1), que se lleva a cabo usando la técnica de Bragg-Brentano convencional por medio de un sistema de radiografía DRON-6 que está equipado con un monocromador de grafito secundario. Como una fuente de radiación, se usó radiación de Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$ ).

10 La figura 1 muestra un patrón de difracción de rayos X de la capa de aluminio pulverizada.

15 La fuerza de adhesión entre el revestimiento de aluminio y el sustrato de metal se evaluó mediante los resultados de mecanización del producto semi-acabado resultante mediante una inspección visual en busca de la presencia de discontinuidades en el revestimiento pulverizado (deslaminación, exfoliación, etc.). La corrugación y la perforación se eligieron como dos operaciones de mecanización típicas y lo bastante agresivas para la evaluación de la continuidad.

Fase 2.

20 Mecanización (incluyendo corte, corrugación, perforación, etc.) para formar el elemento catalítico en su forma final.

Esta fase ya se ha descrito parcialmente en la fase 1 (véase en lo que antecede), de tal modo que una descripción adicional de esta fase parece ser superflua.

Fase 3.

- 5            Procesar el elemento de catalizador resultante (producto semi-acabado) en una atmósfera de vapor de agua - aire a una presión y a una temperatura elevadas para la conversión parcial de la porción superficial de capa adhesiva en hidróxidos de aluminio.

10           El procesamiento hidrotérmico de los productos semi-acabados de soporte que resultan de la pulverización de plasma y de los elementos de catalizador (estructuras celulares) preparados de dicho soporte se llevó a cabo por medio de un aparato especial diseñado y fabricado para resolver este problema. El aparato es una prensa de autoclave (la figura 2), que está diseñada para operar en el intervalo de temperaturas y de presiones (que se muestra en la tabla 6) y que incluye una cámara de reacción que proporciona un espacio de reacción para recibir los productos semi-acabados y los elementos de catalizador (estructuras celulares) durante el procesamiento hidrotérmico, una cámara de compuerta que proporciona una pre-colocación de elementos catalíticos para su transporte subsiguiente hasta la cámara de reacción, y una cámara de descarga desde la cual se descargan los elementos de catalizador procesados.

20           Tabla 6. Intervalos de temperaturas y de presiones de funcionamiento de la prensa de autoclave

Parámetros de funcionamiento de prensa de autoclave	Intervalo de temperaturas, °C	Intervalo de presiones, atm	Duración de las pruebas, h
	50 - 250	10 - 40	sin límite

- 25           El equipo adicional del aparato incluye un dispositivo (3) que proporciona un ajuste y un mantenimiento automáticos de los parámetros de proceso principales (temperatura, presión, humedad, flujo, etc.). Además, en la figura 2 se representan otros elementos de la prensa de autoclave, tales como: válvula de excedente (1), pernos de fijación (2) de la tapa, manómetro de presión (4),
- 30           válvula de escape de vapor de agua (5) y elemento de calentamiento (6). El procesamiento en una prensa de autoclave se llevó a cabo de acuerdo con los

modos que se dan en la tabla 7.

Tabla 7. Modos básicos de procesamiento de soportes semi-acabados por medio de una prensa de autoclave

Modo de funcionamiento	Temperatura, °C	Presión, atm	Duración, h
Modo 1	150	4	6
Modo 2	210	24	6
Modo 3	210 + 150	24 + 2	6 + 120

5 Algunos estudios han mostrado que el procesamiento hidrotérmico en la totalidad de los modos (1, 2 y 3) se ve acompañado por la transición de la capa superficial de revestimiento de aluminio a óxido de aluminio con modificación gamma y por el desarrollo de la superficie libre de revestimiento y la formación de una estructura de porosidad óptima.

10 El valor de la superficie libre relativa que caracteriza el desarrollo de porosidad después del procesamiento hidrotérmico mediante los modos 2 y 3, se encuentra en el intervalo de 60 - 100 m<sup>2</sup> / g, que es un resultado bastante aceptable.

15 No obstante, si la superficie, en general, conserva la microestructura morfológica de la capa pulverizada y, en la capa superficial, se observa la presencia de partículas esféricas de diversos tamaños (de varias micras a decenas de micras) parcialmente deformadas (aplanadas) y firmemente unidas entre sí, la cual es una estructura típica de la capa pulverizada, se observa una imagen completamente diferente cuando se procesa mediante el modo 3.

20 En el presente caso, se estableció de forma experimental que, sobre la superficie de capa pulverizada, se forma un “bosque” ordenado de nanocristalitos con forma de aguja con una orientación lo bastante uniforme en relación con el sustrato. La figura 3 muestra, con diferentes aumentos, la estructura superficial de la capa pulverizada de aluminio después del  
25 procesamiento por medio de una prensa de autoclave de acuerdo con el modo 3 (véase la tabla 7).

Una estructura similar se forma de manera continua sobre la superficie de la capa de aluminio pulverizada en los siguientes intervalos de temperaturas y de presiones (véase la tabla 8).

30 Tabla 8. Intervalos paramétricos para formar la nanoestructura de revestimiento durante el procesamiento de un producto semi-acabado pulverizado de una

forma por etapas (modo 3).

Intervalos paramétricos para formar la nanoestructura de revestimiento	Temperatura, °C	Presión, atm	Duración, h
Fase de procesamiento 1	200 - 230	22 - 26	6 - 8
Fase de procesamiento 2	150 - 170	4 - 8	120 - 140

5 Al respecto de los valores anteriores, indicar que la fase de procedimiento 1 también podría llevarse a cabo con una duración de entre 6-12 horas. De la misma forma, la fase de procedimiento 2 también podría llevarse a cabo con una duración de entre 120-160 horas. Igualmente la fase de procedimiento 1 también podría llevarse a cabo con una presión de 20-26 atmósferas.

10 La figura 3 muestra la estructura de la superficie de capa pulverizada de aluminio después del procesamiento en prensa de autoclave de una forma por etapas con la disminución de la temperatura de procesamiento.

15 Tal como han mostrado las investigaciones de la estructura fina superficial después del procesamiento hidrotérmico, el aumento de temperatura y de presión da lugar a un aumento de la intensidad de transformación del revestimiento de aluminio y el proceso avanza de forma gradual desde la superficie de revestimiento hacia su profundidad. En el presente caso, en la capa pulverizada de aluminio puro se observan una transformación por capas gradual de aluminio metálico en un óxido correspondiente y una formación de  
20 microestructura específica.

25 En lo que respecta al efecto específico del “bosque” nanoestructurado de cristales que se forma en las condiciones de un modo por etapas con la disminución de temperatura y de presión en la segunda fase, este es causado, probablemente, por el aumento de la selectividad de los puntos de crecimiento durante el proceso de cristalización de nanocristales.

## **REIVINDICACIONES**

1. Un método para preparar un soporte de metal - cerámica flexible que tiene una capa superficial nanocristalina, que comprende la pulverización de plasma de un revestimiento a base de aluminio especial sobre un soporte de tira de metal con el procesamiento hidrotérmico subsiguiente del producto semi-acabado flexible,
- 5 **caracterizado por que** el procesamiento hidrotérmico, que prevé una microestructura, una nanoestructura y una porosidad óptimas, se lleva a cabo en dos fases, en el
- 10 que la primera fase del procesamiento se lleva a cabo a una presión de 20 - 26 atm y unas temperaturas de 200 - 230 grados centígrados durante 6 - 12 horas, y la segunda fase se lleva a cabo a una presión de 4 - 8 atm y unas temperaturas de 150 - 170 grados durante 120 - 160 horas.
- 15
2. Un método para preparar un soporte de metal - cerámica flexible que tiene una capa superficial nanocristalina según reivindicación 1 **caracterizado por que** la primera fase se lleva a cabo a una presión de 22 - 26 atm y unas temperaturas de 200 - 230 grados centígrados durante 6 - 8 horas
- 20
3. Un método para preparar un soporte de metal - cerámica flexible que tiene una capa superficial nanocristalina según reivindicación 1 o 2 referente a un método para preparar un soporte **caracterizado por que** la segunda fase se lleva a cabo a una presión de 4 - 8 atm y unas temperaturas de 150 - 170
- 25 grados durante 120 - 140 horas.

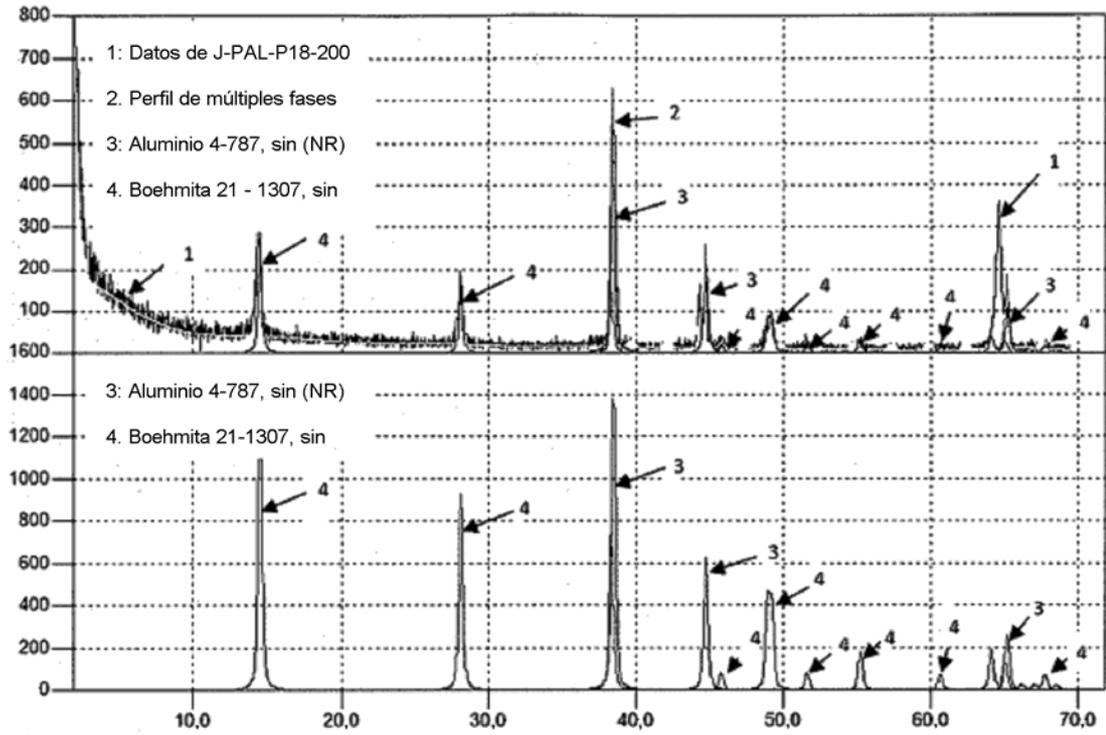


Fig. 1

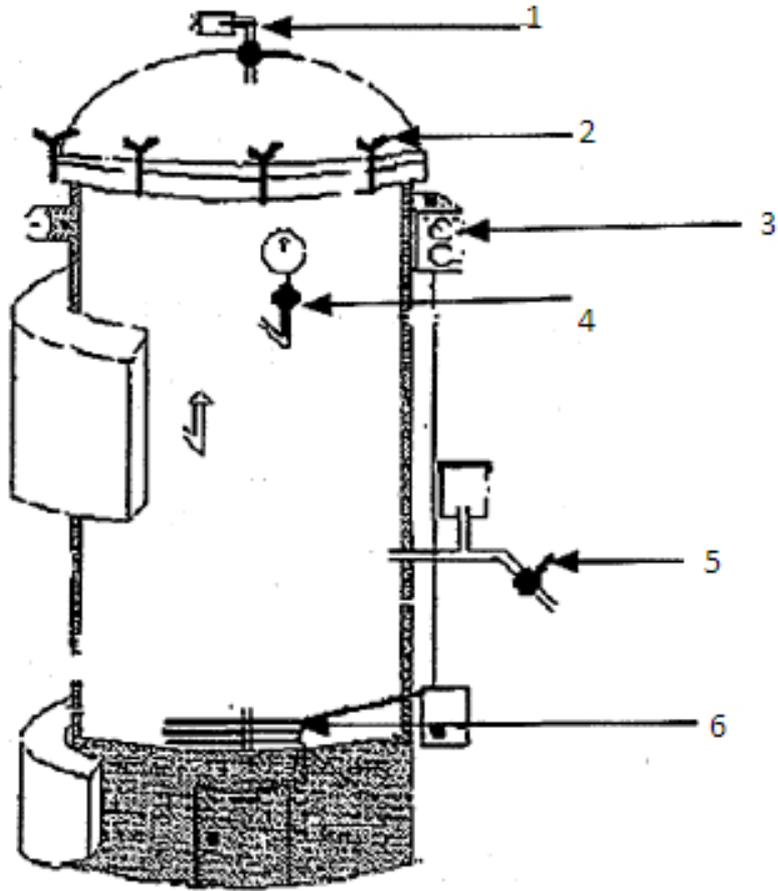


Fig 2



**Fig. 3**