

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

454052

(10) ES	(11) NUMERO	(12) A 1
(21)		
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	29 DIC. 1976	

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
G 16823/75	29 de diciembre de 1.975	Suiza.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B22F;B01D	

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ELEMENTOS POROSOS METALICOS RESISTENTES A LA CORROSION ACIDA.

(71) SOLICITANTE (S)
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
29, rue de la Fédération, 75015 PARIS, Francia.

(72) INVENTOR (ES)
René CLEMENT, Ing.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de elementos metálicos permeables y más particularmente a dichos elementos susceptibles de resistir a fluidos corrosivos ácidos y de soportar esfuerzos mecánicos importantes.

5.

Dichos elementos permeables son generalmente utilizados para la filtración de partículas líquidas o sólidas en un medio gaseosos o de sólidos divididos en un líquido o incluso para la separación de dos o más fases gaseosas, pudiendo ser efectuadas estas operaciones a una temperatura relativamente elevada, en una atmósfera corrosiva generalmente ácida y los elementos son, además, sometidos a esfuerzos mecánicos importantes importantes que son debidos por ejemplo a la diferencia de presión a una y otra parte de la pared y a las vibraciones.

10.

Cuando la operación de filtración o de separación necesita elementos que tengan una gran permeabilidad asociada a radios de poros de dimensión lo más reducida posible, estos elementos son realizados depositando, sobre una pieza porosa muy permeable que sirve de soporte mecánico, una fina capa de un material microporoso que debe ser, en general, comprimida sobre el soporte poroso de modo a obtener una textura lo más fina posible de la capa microporosa y un excelente enganche mecánico de ésta sobre su soporte. En este caso, el soporte metálico debe ser suficientemente rígido, mecánicamente resistente para soportar la compresión que le será aplicada durante el compactado de la capa microporosa. Este es el caso igualmente de la utilización de estos elementos como soportes de catalizador; el cuerpo pulverulento catalítico se deposita sobre el elemento metálico muy permeable, por lo que es comprimido sobre éste que debe resistir presiones a menudo elevadas,

15.

20.

25.

30.

Otras aplicaciones industriales de estos elementos permeables inertes, en medio corrosivo ácido, se encuentran igualmente en el campo de los reactores químicos, paredes porosas para la realización de "lechos fluidizados" de materiales pulverulentos, electrodos de pilas de combustibles, etc.

Los materiales más interesantes en el campo de aplicación mencionado anteriormente, son el níquel y sus aleaciones. Ofrecen una excelente resistencia a los agentes químicos ácidos en fase gaseosa y su punto de fusión relativamente bajo permite la preparación de partículas perfectamente calibradas y esféricas de estos materiales que, por aglomeración y tratamiento térmico, pueden conducir fácilmente a las piezas de forma buscadas, que tienen una gran porosidad y una importante permeabilidad. Desgraciadamente, estos materiales son extremadamente dúctiles y si se les somete a una compresión isostática, los granos constitutivos se aplastan y la permeabilidad del elemento decrece considerablemente. Además, bajo ciertas condiciones de esfuerzos locales, estos elementos pueden sufrir deformaciones permanentes que pueden modificar su estructura o su geometría.

A fin de evitar estos inconvenientes, se ha aconsejado utilizar aleaciones de níquel o de aluminio, pero estas contienen metales que disminuyen frecuentemente la buena resistencia de los materiales a los agentes corrosivos tanto más cuanto que, durante el tratamiento térmico de calcinado de los granos para obtener un cuerpo poroso mecánicamente robusto, estos metales de adición tienen tendencia a migrar hacia la periferia de los granos y, preferentemente, a las juntas desarrolladas entre los granos durante este tratamiento térmico, y el elemento permeable resulta de este modo muy frágil después de una breve duración de trabajo en atmósfera corrosiva.

5. La invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de elementos metálicos porosos y permeables destinados a servir de filtros para la separación de finas partículas y en particular de partículas gaseosas, caracterizado porque se mezcla un polvo de níquel y otro de aluminio, se pone en forma la mezcla obtenida, se la compacta y se la calienta entre 500 y 700°C hasta arrancar una reacción exotérmica que provoca la formación de aluminuro de níquel entre las partículas de níquel y las de aluminio.

10. La mezcla de los dos polvos puede efectuarse en estado seco, pero igualmente se les puede mezclar utilizando un primer polvo seco y recubriéndolo de un barniz que contiene un aglutinante orgánico y un segundo polvo.

15. Se puede mezclar los dos polvos con un líquido y un aglutinante orgánico para formar una pasta que se extrusiona por hilado a presión o incluso durante su depósito sobre un soporte apropiado por atracción magnética.

20. El compactado de la mezcla de los polvos puede efectuarse en un molde constituido por una matriz y por un pistón de formas apropiadas. Este compactado puede efectuarse igualmente por compresión isostática por mediación de membranas flexibles.

25. El polvo de níquel se obtiene ya sea por precipitación del níquel a partir de una de sus sales en solución acuosa o bien por descomposición térmica del níquel-carbonilo.

El tratamiento térmico de una pieza puesta en forma se efectúa en atmósfera neutra o reductora. Se induce sobre la pieza una corriente de elevada frecuencia con ayuda de un inductor adaptado que se desplaza lentamente sobre el elemento.

30. La invención tiene igualmente por objeto los ele-

mentos metálicos porosos y permeables a base de un metal elegido entre el níquel y el aluminio, que se caracterizan porque están constituidos de granos del metal unidos entre sí por juntas sólidas en aluminio de níquel. Estos elementos están o bien constituidos de granos de níquel o de aleaciones de níquel, o bien constituidos de granos de aluminio o de aleaciones de aluminio.

Otras características y ventajas de la invención se pondrán a continuación de manifiesto con el transcurso de la descripción que sigue y con referencia a los dibujos anexos, en los que:

La figura 1 representa una vista esquemática en sección del elemento objeto de la invención y en la que los granos de aluminio o de níquel 1 están solidamente revestidos y ligados por una fase a aluminio de níquel 2.

La figura 2 representa la sección de un grano de aluminio 3 revestido de una capa de níquel 4.

La figura 3 representa un grano de níquel 5 revestido de una capa de aluminio pelicular 6.

La figura 4 representa esquemáticamente el modo de puesta en forma tubular del polvo revestido y pone de manifiesto igualmente un cilindro imantado radialmente que se carga de una capa uniforme 8 del polvo 9.

La figura 5 representa esquemáticamente una forma de compactado de la capa 8 depositada sobre un alma metálica 7, siendo insertado el conjunto en una membrana de polímero o elastómero 10 cerrada en sus dos porciones extremas, siendo aplicada la presión isostáticamente, sobre el exterior del montaje, para realizar un tubo permeable.

La figura 6 representa una forma de tratamiento térmico según la cual el tubo compactado 11 es sometido a un tra-

tamiento térmico induciendo localmente una corriente de alta frecuencia, procedente del generador H.F (12) por mediación del inductor 13, desplazándose el tubo longitudinalmente en el inductor de modo a sufrir el tratamiento térmico en toda su longitud.

5.

Además, durante esta reacción, el níquel reduce el óxido de aluminio formado sobre los granos de aluminio, óxido que se opone generalmente al calcinado de los granos, según la reacción  $Al_2O_3 + 3Ni \longrightarrow 2Al + 3NiO$ , siendo el óxido de níquel fácilmente reducido en níquel metal si la reacción es conducida en atmósfera neutra o reductora.

10.

Por otro lado, esta reacción se efectúa cerca de la temperatura de fusión del aluminio, entre 650 y 660°C, lo que permite utilizar hornos industriales extremadamente económicos.

15.

Todas estas propiedades interesantes de la reacción del aluminio sobre el níquel han sido aprovechadas para realizar, según la presente invención, un material poroso mecánicamente muy resistente puesto que los granos constitutivos de aluminio o de níquel son ligados por una fase dura de uno o varios aluminuros de níquel. Este material puede ser elaborado a relativamente baja temperatura y el calcinado puede ser simplemente controlado verificando que la reacción exotérmica se ha producido perfectamente en toda la pieza.

20.

25.

Para realizar estos materiales, se utiliza por tanto, de partida, granos de níquel o de aluminio de granulometría perfectamente definida y se les debe revestir del metal reactivo, es decir aluminio en el caso del níquel e inversamente.

30.

En el caso del níquel, varios procedimientos son posibles para depositar una capa delgada de aluminio: un simple mezclado mecánico de los granos de níquel con partículas muy finas de aluminio permite a estas últimas disponerse en torno a

los granos más gruesos de níquel. Preferentemente, se elige un aluminio que tiene una forma de granos peliculares que permite una mejor repartición más compacta de estos sobre los granos de níquel.

5. Otro procedimiento de revestimiento consiste en preparar una pintura de aluminio. Los granos de níquel son revestidos de ésta "pintura" que a continuación es secada por eliminación del disolvente.

10. En el caso del depósito de níquel sobre granos de aluminio, se puede poner en práctica métodos de depósito de níquel por desplazamiento químico de una sal de níquel o por descomposición en fase vapor.

15. Cuando los granos revestidos son preparados, se trata de aglomerarles bajo la forma deseada por ejemplo en forma de : placas, discos, cilindros o tubos.

20. Cuando se trata de piezas de geometría relativamente simples, el polvo puede ser simplemente comprimido en un molde constituido por una matriz y por un pistón de formas apropiadas, siendo aplicada una presión suficiente para aglomerar los granos sobre el pistón con ayuda, por ejemplo, de una prensa hidráulica.

25. Para las piezas de formas más complicadas, métodos usuales de puesta en forma pueden aplicarse tales como: laminado entre los rodillos de una calandria por hojas o láminas de grandes dimensiones o depósito por colada en láminas líquidas sobre soportes perfectamente planos o incluso por enlucción de un soporte apropiado. Una presentación muy buscada en muchas aplicaciones de elementos metálicos permeables, es la forma tubular que permite una gran permeabilidad para un mínimo de espacio y esta configuración es muy cómoda para las aplicaciones de filtración,
- 30.

separación, catálisis, etc.

Para obtener esta forma tubular, los medios convencionales pueden utilizarse tales como:

5. - extrusión a través de una tobera anular de una pasta constituida de granos revestidos de un aglutinante orgánico que asegura la solidez mecánica en crudo y la plasticidad de la mezcla, y de un disolvente,

10. - enlucción, por ejemplo, con ayuda de una pistola de pintura, de un alma metálica por una suspensión constituida igualmente del polvo revestido, de un líquido y de un aglutinante, siendo en este caso, la suspensión mucho más fluida que en el caso de la extrusión.

15. Sin embargo, todos estos métodos que ponen en práctica líquidos como agua o disolventes orgánicos, aunque utilizables tomando precauciones técnicas, presentan algunos inconvenientes en el sentido de que estos líquidos tienen tendencia a reaccionar con el aluminio, sobre todo cuando este último está en forma muy dispersada, para dar origen a capas de óxido de aluminio que retardan el arranque de la reacción exotérmica y la limitan en intensidad.

20. Para evitar este inconveniente se ha imaginado un nuevo método de puesta en forma que consiste en utilizar los polvos revestidos secos y en ponerles en forma atravendolos por una pieza metálica o cerámica magnética de forma apropiada.

25. De este modo para realizar un tubo basta aproximar un vástago metálico imantado, radialmente, al polvo para que este vástago se cargue inmediatamente de una capa de polvo de la que se puede elegir el espesor regulando el campo magnético, por ejemplo, intercalando una capa amagnética de barniz o de papel. Como no es

30. fácil realizar barras o tubos imantados radialmente, se puede,

5. ventajosamente, disponer sobre la superficie interna de un tubo de acero suave una lámina flexible magnética constituida de un polímero o elastómero flexible cargado de granos de un material magnético permanente. Estas láminas pueden ser imantadas transversalmente norte-sur de forma clásica o incluso igualmente de forma transversal según bandas longitudinales de polaridades inversas norte-sur, sur-norte. Esta lámina transmite su flujo magnético al tubo de acero suave que puede, por su parte, atraer los granos revestidos de níquel-aluminio o aluminio-níquel.
10. Esta forma de depósito se presta particularmente a una fabricación industrial y con menores gastos de elementos porosos según la invención. Cuando la capa de peso determinado se deposita sobre el alma metálica, el conjunto se introduce en una vaina de polímero (cloruro de polivinilo, poliuretano, etc) o de elastómero (caucho natural o sintético) y esta envoltura se cierra en las dos porciones extremas ya sea pellizcandola sobre el tubo o barra metálica desguarnecido de polvo en las dos porciones extremas, o bien cerrandola más allá de las porciones extremas de la pieza metálica. El conjunto es entonces dispuesto en un líquido sometido a una presión elevada y la vaina aplica la capa depositada sobre el tubo y compacta ésta hasta la obtención de un apilamiento compacto de los granos constitutivos.
15. Esta forma de compresión describe unicamente un procedimiento citado entre otros y es evidente que la compresión de la capa puede realizarse de cualquier otro modo, tal como aplastamiento de la capa entre dos rodillos de un laminador, por ejemplo, sin que ello limite el alcance de la invención. Después de la puesta en forma, la pieza es entonces tratada termicamente de modo a disparar la reacción exotérmica del aluminio y del níquel. Como se ha dicho más arriba, esta reacción
- 20.
- 25.
- 30.

5. se efectua con desprendimiento de calor en gran cantidad y basta a menudo cebar la reaccion en una parte de la pieza para que ésta se propague al conjunto del material. En la mayoria de los casos, las piezas son llevadas hacia los 650°C y la reaccion se produce sin que sea necesario mantener esta temperatura durante un tiempo prolongado. Un horno tunel de desfile muy rapido es perfectamente adaptado al tratamiento térmico de estos materiales.

10. Esta cocción debe ser efectuada en una atmósfera protectora, de modo a evitar la formación de óxidos de aluminio o de níquel que por el contrario, son reducidos en metales si esta atmósfera es reductora.

15. Durante esta operación, los granos gruesos de níquel o de aluminio son recubiertos de una capa difundida de aluminuros de níquel muy duros y, sobre todo, estos granos se unen entre sí por juntas muy sólidas de aluminuro de níquel que confiere la resistencia mecánica al material poroso.

20. En el caso del tratamiento térmico de una pieza de gran longitud, se podrá ventajosamente hacer desfilar rápidamente esta pieza en un inductor de alta frecuencia que permite cebar la reaccion. Esta forma de cocción, practicada en atmósfera protectora, permite un ritmo extremadamente importante de tratamiento de las piezas con, sin embargo, un gasto mínimo y permite, además visualizar la reaccion de la pieza para controlarla o intervenir en caso de anomalías.

25. La invención se ilustra con ayuda de los ejemplos de realización de elementos metálicos permeables conformes a la invención dados a título no limitativos.

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son suscep-

tibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de fabricacion de elementos porosos metalicos resistente a la corrosión, destinados a servir de filtros para la separación de finas partículas y en particular de partículas gaseosas, caracterizado porque se mezcla un polvo de níquel y otro de aluminio, se pone en forma la mezcla obtenida, se la compacta y se la calienta hasta la puesta en marcha de una reacción exotérmica que provoca la formación de aluminuro de níquel entre las partículas de níquel y las de aluminio.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla los dos polvos en estado seco.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para efectuar el mezclado de los dos polvos, se utiliza un primer polvo en estado seco y se le recubre de un barniz que contiene un aglutinante orgánico y un segundo polvo.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los dos polvos son mezclados con un líquido y un aglutinante orgánico para formar una pasta que es extrusionada por hilado a presión.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los dos polvos son mezclados durante su depósito sobre un soporte apropiado por atracción magnética.
- 6.- Perfeccionamiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se calienta en atmósfera neutra o reductora.
25. 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque el calentamiento es efectuado induciendo una corriente de elevada frecuencia sobre los elementos revestidos de polvo.
30. 8.- Procedimiento de fabricación de elementos porosos metálicos resistentes a la corrosión ácida, tal y como

queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

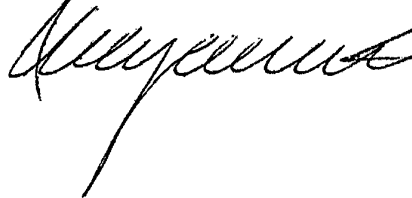
5.

29 DIC. 1976

Madrid,

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

**GOMEZ ACEBO Y MUDRY**  
s. p. Firmados L. García Fernández



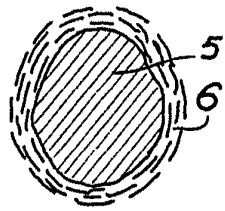


FIG. 3

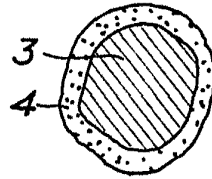


FIG. 2

FIG. 1

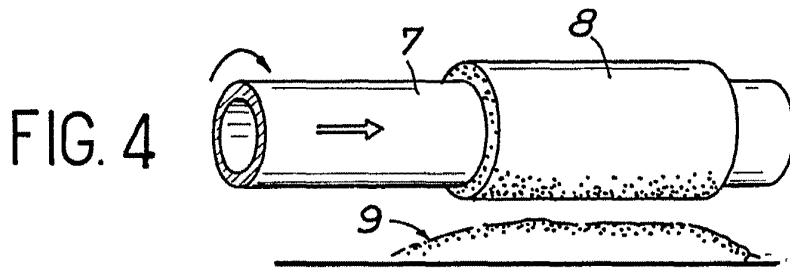
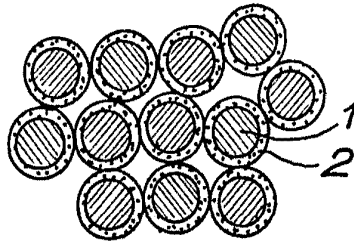


FIG. 4

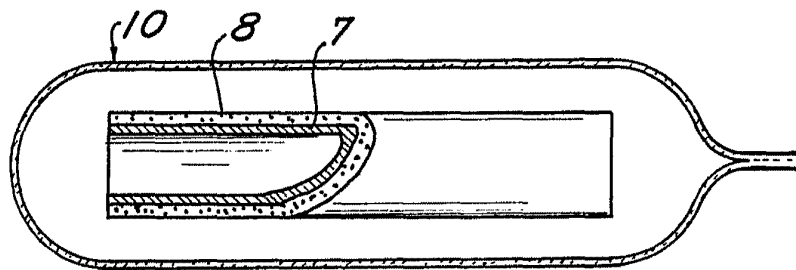


FIG. 5

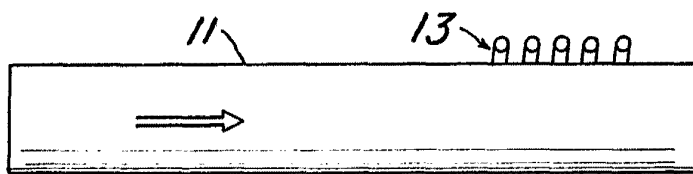
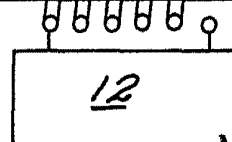


FIG. 6



Madrid 29 DIC. 1976

GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
D. p. Firmados: L. Gueta Fernández