

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 301 404**

21 Número de solicitud: 200603105

51 Int. Cl.:
C23C 16/442 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **04.12.2006**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2008**

Fecha de la concesión: **13.04.2009**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **01.05.2009**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73 Titular/es: **Universidad Complutense de Madrid
Rectorado - Avenida de Séneca, 2
28040 Madrid, ES**

72 Inventor/es: **Bolívar Osorio, Francisco Javier;
Hierro de Bengoa, María Pilar;
Pérez Trujillo, Francisco Javier;
Sánchez García, Laura y
Trilleros Villaverde, Juan Antonio**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Proceso de obtención por CVD a baja temperatura de recubrimientos aplicables en materiales de plantas de producción de energía eléctrica.**

57 Resumen:

Proceso de obtención por CVD a baja temperatura de recubrimientos aplicables en materiales de plantas de producción de energía eléctrica.

Se obtienen recubrimientos a baja temperatura basados en aluminuros de hierro modificados mediante la adición (o no) de elementos reactivos y otras fases protectoras basadas en compuestos, Fe-Al-Mn, Fe-Cr, Fe-Si y espinelas Fe-Mn, sobre aleaciones base hierro del tipo ferrítico-martensítico. Estos recubrimientos son útiles en su aplicación como elementos estructurales en plantas producción de energía eléctrica (en adelante PPE) para la producción de energía a partir de residuos sólidos urbanos e industriales RSU, RSI, gases de combustión procedentes de combustibles diversos, fracciones combustibles de naturaleza diferente, gases de síntesis, gases de fraccionamiento térmico y catalítico, biogases, procesos de pirolisis, etc.

ES 2 301 404 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

ES 2 301 404 B1

DESCRIPCIÓN

Proceso de obtención por CVD a baja temperatura de recubrimientos aplicables en materiales de plantas de producción de energía eléctrica.

5 Sector de la técnica

La presente invención se encuadra en el campo de recubrimiento de materiales.

10 Objeto de la invención

La invención descubre un proceso de recubrimiento por CVD a baja temperatura y se basa en la necesidad de proteger a los materiales que forman parte de diferentes componentes en las plantas de producción energía eléctrica, PPE, tanto en los diferentes dispositivos mecánicos necesarios para el intercambio de calor, como en las turbinas de gas y de vapor utilizados, dispositivos todos ellos necesarios para la obtención de energía, los cuales operan a elevadas temperaturas y en ambientes corrosivos. Este hecho provoca una degradación y oxidación de los materiales disminuyendo su vida en servicio. Al proteger el material con un recubrimiento basado en aluminuros de hierro modificado o no mediante la adición de elementos reactivos, se consigue minimizar la degradación de los componentes utilizados tanto en el aprovechamiento de la energía en los gases generados a temperatura y presión elevada, en los procesos de producción energía eléctrica, como en los dispositivos necesarios para la generación de vapor de agua recalentado a presión elevada, así como en las turbinas de expansión tanto de los gases de combustión como del vapor de agua, necesarios para la producción de energía eléctrica.

25 Estado de la técnica

Los procesos de producción energía eléctrica (PPE), bien para la producción de energía térmica y/o de electricidad se están convirtiendo en una manera eficaz de producir energía. Alguno de los principales problemas que presenta esta tecnología es la selección y diseño de los materiales que van a formar parte de los componentes de estas instalaciones junto a las elevadas temperaturas que tienen que soportar, y las atmósferas agresivas en las que han de trabajar.

Los principales ambientes de fase gas con los que se ha de operar están constituidos por: CO, CO₂, H₂O, O₂ y N₂, junto a cantidades variables de otros componentes dependiendo de la procedencia de la planta de producción energía eléctrica (PPE), como son: NO_x, SO_x, HCl, HF, P₂O₅, productos todos ellos altamente corrosivos, que junto con restos de metales como Na, K, Zn, V o Pb hacen que se puedan formar sales de bajo punto de fusión que proporcionan un medio más corrosivo aún. Por lo tanto, los procesos de haluración, nitración, sulfatación y sulfuración, son los responsables de la mayoría de los problemas de corrosión a elevada temperatura que presentan las plantas de producción energía eléctrica (PPE). La temperatura de combustión de dichas plantas oscilan entre los 900-1200°C, la corriente de los gases calientes en los intercambiadores de calor entre 900-700°C si son sobrecalentados y en los evaporadores entre 700-200°C.

Con estas temperaturas de operación y en los ambientes corrosivos de trabajo, las aleaciones base hierro convencionales sufren graves fenómenos de corrosión y pérdida de materia por la acción de los elementos minoritarios de la fase gas indicados anteriormente. La aplicación de un recubrimiento protector basado en aluminuros de hierro modificados o no con diferentes metales reactivos u otras fases protectoras basadas en compuestos Fe-Al-Mn, Fe-Cr, Fe-Si y espinelas Fe-Mn hace mejorar el comportamiento en servicio de los nuevos materiales que se proponen en las atmósferas agresivas oxidantes indicadas anteriormente, operando los materiales de las instalaciones en condiciones extremas, con lo que se logra un aumento de la vida remanente de los equipos empleados.

La aluminización sobre una aleación de base hierro da como resultado un recubrimiento protector basado en una capa de aluminuros de hierro con estequiometría de compuesto intermetálico. El efecto protector de éstos se basa en la formación de una capa protectora de Al₂O₃ en la superficie del material que al ser expuesto en la atmósfera agresiva y oxidante. Actúa como una barrera de protección que separa el material base de la atmósfera agresiva. Análogamente, en la obtención de recubrimientos basados en compuestos Fe-Cr y Fe-Si y sobre una aleación base hierro, la protección viene dada por la generación de capas protectoras de Cr₂O₃ o SiO₂, en la parte más externa del material al ser expuesto en la atmósfera agresiva, respectivamente. Al obtener un recubrimiento basado en espinelas Fe-Mn sobre una aleación base hierro proporciona una excelente protección contra la oxidación a elevadas temperaturas debido al carácter protector de este tipo de (espinelas) óxido. Igualmente los compuestos Fe-Al-Mn proporcionan una protección a elevada temperatura óptima.

La obtención de recubrimientos basados en aluminuros de hierro se puede llevar a cabo por diferentes técnicas. Así la patente japonesa JP 5195182 y la americana US 5447754 proponen técnicas para aluminizar aceros ferríticos con alto contenido en cromo mediante inmersión del acero en un baño de aluminio fundido, teniendo el inconveniente de las temperaturas que el sustrato tiene que soportar durante el proceso, que para el caso de la patente US 5447754 es de entre 675-785°C.

Por otra parte la patente americana US 5208071 describe un método de aluminización de aceros ferríticos mediante la aplicación de un barro amasado con agua compuesto por alúmina y un haluro activador, posteriormente es calentado entre 1275-1300°F, (690-704°C).

ES 2 301 404 B1

Sin embargo, el mantenimiento del material durante la aluminización a esas temperaturas, superiores a 675°C, pueden inducir cambios microestructurales en el material de base, acero ferrítico-martensítico que reduzcan sus propiedades mecánicas, con el riesgo que conllevaría la utilización de estos materiales en aplicaciones estructurales.

5 Con objeto de resolver este problema que genera el uso de temperaturas elevadas durante el proceso de recubrimiento, la presente invención propone una técnica de deposición donde las temperaturas no superan los 650°C con lo que las propiedades mecánicas no se verían afectadas y se obtendrán recubrimientos protectores de calidad, compactos y adherentes, pudiendo fácilmente ser modificadas con diferentes elementos reactivos.

10 La solución que propone la invención es la introducción del lecho inerte de partículas de alúmina o arena en el lecho fluidizado. Esta introducción introduce modificaciones importantes sobre otras invenciones que se basan en obtener depósitos de un material sobre otro mediante un reactor de lecho fluidizado, como la patente WO 98/49366. Con la introducción de un lecho inerte en el lecho fluidizado se consiguen dos objetivos fundamentales, por un lado la sustancial mejora de las condiciones del proceso, y por otro el gran ahorro económico que supone el introducir una
15 gran cantidad de carga inerte en el lecho fluidizado.

Igualmente, este lecho inerte de partículas de alúmina o arena produce mejoras sustanciales en el proceso CVD-FBR con respecto al uso de un lecho inerte de microesferas de vidrio, estudiado previamente por los autores de la presente invención (Intermetallics, Volumen 14, Issue 7, Julio 2006, Páginas 811-817, Materials Chemistry and
20 Physics, Volumen 97, Issue 1, 10 Mayo 2006, Páginas 50-58). Se mejora la estabilidad y la calidad de la fluidización del lecho y con ello mejora también la transferencia de calor y materia entre los gases reactivos y la parte activa por desaparición de los reactantes del lecho fluidizado. Así la formación de los precursores gaseosos mezcla de cloruros y subcloruros de Al, o Al y Cr, Si, Mn, Zr, Hf, La, Y, Ce o cualquier elemento del grupo de las tierras raras, o cloruros y subcloruros de Cr, si o Mn sea más efectiva y con un mayor grado reconversión.

25 El lecho inerte de partículas de alúmina o arena mejora también el contacto entre la superficie del sustrato acero ferrítico-martensítico y los gases, el hidrógeno y los precursores gaseosos de cloruros y subcloruros de Al, o Al y Cr, Si, Mn, Zr, Hf, La, Y, Ce o cualquier elemento del grupo de las tierras raras para la obtención de un recubrimiento basado en aluminuros de hierro modificados o no con diferentes elementos reactivos, o el contacto entre la superficie
30 del sustrato acero ferrítico-martensítico y los gases, el hidrógeno y los precursores gaseosos de cloruros y subcloruros de Cr, Si o Mn en la obtención de recubrimientos protectores tipo Fe-Cr, Fe-Si o espinelas Fe-Mn, ya que el sustrato se introduce dentro del lecho fluidizado, habiendo una sola zona de reacción. Es otra ventaja que aporta la presente invención sobre la patente WO 98/49366, ya que en este caso existen dos zonas de reacción y la muestra se sitúa encima del lecho fluidizado, no aprovechando así sus excelentes propiedades de flujo de mezcla perfecto y gran transferencia
35 de calor y materia.

Descripción de la invención

40 La técnica de obtención de recubrimientos protectores a baja temperatura basados en aluminuros de hierro modificados o no, con diferentes elementos reactivos sobre sustratos de aceros ferríticos-martensíticos se basa en la técnica de deposición química en fase vapor en un reactor de lecho fluidizado utilizando un lecho inerte (CVD-FBR con lecho inerte). Adicionalmente, mediante la técnica CVD-FBR con lecho inerte se pueden obtener recubrimientos basados en otras fases protectoras del tipo, Fe-Cr, Fe-Si y espinelas protectoras Fe-Mn en procesos de deposición de AlCr, Si y Mn respectivamente.

45 Estos recubrimientos confieren protección al material operando en plantas de producción energía eléctrica (PPE), tanto en los sistemas de intercambio de calor como en las turbinas de gas y de vapor, quedando protegidos contra la corrosión, en ambientes fuertemente corrosivos y oxidantes a elevada temperatura.

50 La técnica se basa en el mantenimiento del acero ferrítico-martensítico en el interior de un reactor de lecho fluidizado (que contiene un lecho inerte que da calidad y estabilidad al reactor, flujo de mezcla perfecto al sólido activo y comportamiento isotérmico, con el elemento o elementos que formen parte del depósito), y esto se debe a la acción de un gas, que igualmente contenga los gases reactivos del proceso CVD. Estos gases cuando reaccionan con el material estructural a proteger en la planta, dan lugar a los precursores gaseosos que intervienen en la formación de una capa
55 de protección suficiente de aluminuros de hierro u otras capas protectoras que los protege de cada ambiente en las condiciones de operación propias de las plantas de producción energía eléctrica (PPE).

60 Los recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados o no con Cr, Si, Mn, Si y Mn, Zr, Hf, La, Y, Ce o cualquier otro elemento del grupo de las tierras raras como elementos reactivos o recubrimientos basados en compuestos protectores Fe-Cr, Fe-Si o espinelas Fe-Mn sobre aceros ferríticos-martensíticos para ser aplicados como materiales estructurales en componentes de intercambiadores de calor, cajas de agua, tubos, turbinas de gas y de vapor utilizados en plantas de producción energía eléctrica (PPE) y que se utilizara la técnica CVD-FBR con lecho inerte.

Breve descripción de las figuras

65 La figura 1 es un diagrama de flujo general de la instalación de la primera variante de proceso que se propone y en la que se utiliza un solo reactor de lecho fluidizado inerte.

ES 2 301 404 B1

De forma análoga, la figura 2 es otro diagrama de flujo de la instalación empleada en la segunda variante de proceso, en la que se utilizan dos reactores en serie de lecho inerte fluidizado.

Modos de realización de la invención

5

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, los cuales no son limitativos a su alcance.

Ejemplo 1

10 En este ejemplo se describe el proceso de recubrimiento empleando un solo reactor. En la Figura 1 se muestra un esquema general de la instalación para técnica CVD-FBR con lecho inerte utilizando un solo reactor.

15 En ella la pieza a recubrir (1), se introduce sobre un bastidor dentro del lecho fluidizado (2). Las piezas a recubrir serán de aceros del tipo ferrítico-martensítico 9-12% Cr que, debido a las características del método de deposición y al uso de un reactor de lecho fluidizado y que pueden tener diferentes geometrías.

20 El lecho fluidizado está compuesto por un lecho mayoritariamente inerte de partículas de alúmina o de arena de tamaño de partícula comprendido entre 150 y 2500 micrómetros, un lecho activo compuesto por partículas de aluminio o partículas de aluminio y partículas de uno o más elementos reactivos que modifican o no la composición del lecho y del recubrimiento, con una granulometría idéntica a la del lecho inerte. Los elementos reactivos son Cr, Si, Mn, Zr, Hf, La, Y, Ce o cualquier elemento del grupo de las tierras raras, bien solo o una combinación de dos o más de ellos en proporción justa para buscar la sinergia de la deposición. En la parte activa del lecho fluidizado la cantidad de Cr, Si, Mn, Zr, Hf, La, Y, Ce o cualquier elemento del grupo de las tierras raras oscila entre 0-10% en peso de la cantidad de aluminio. Análogamente, en el caso de la obtención de recubrimientos protectores basados en compuestos 25 Cr-Fe, Fe-Si o espinelas Fe-Mn la parte activa del lecho se compone de partículas de cromo, silicio o manganeso, respectivamente, en vez del aluminio.

30 El lecho inerte de partículas de alúmina o arena es el responsable de aportar la buena calidad en la fluidización, es decir, comportamiento con flujo perfectamente mezclado de las partículas reactivas, así como la isotermicidad del lecho, un coeficiente de transmisión de calor elevado y uniforme, y un alto grado de contacto gas/sólido, parámetros fundamentales para el correcto proceso de deposición. La cantidad de lecho inerte oscila entre el 66% y el 98% del lecho fluidizado total.

35 El reactor del lecho fluidizado será de acero al carbono revestido interiormente de refractario silito-aluminoso o de acero inoxidable tipo 304, pudiendo también construirse en inconel si la mezcla de reactantes a utilizar requiera de este material.

40 El reactor del lecho fluidizado se aloja en el interior de un horno calorifugado y calentado (3c), bien por gas natural o energía eléctrica controlándose su temperatura para operar entre 450°C y 650°C, por medio de un dispositivo adecuado. Tiene dos cuerpos cilíndricos de diámetro diferente, conectados entre sí, siendo el cuerpo superior de mayor tamaño. En el cuerpo cilíndrico inferior se encuentra el bastidor para albergar la muestra a recubrir, realizado en acero inoxidable 304 o en inconel, y es en donde se genera la fluidización de las partículas inertes más el material/es que forman la capa protectora y los materiales de modificación (elementos reactivos).

45 La entrada de la mezcla de gases (4), requerida en cada caso, se realiza por la parte inferior del reactor. El gas estará compuesto por el gas de fluidización Ar o N₂, o mezcla de ambos, según requiera el acero a tratar, y como gases reactivos HCl y H₂. El volumen de los gases reactivos oscila entre un 10-40% en volumen del total de gases, pudiendo variar en su composición según la relación de gases reactivos HCl/H₂ entre 1/10 y 1/50. Los gases entran en el lecho a través de una placa distribuidora apropiada para conseguir un frente plano de velocidades y no crear caminos preferentes en el lecho fluidizado, cuando el reactor del lecho fluidizado sea de acero inoxidable o inconel, a través de ladrillo poroso, cuando el reactor sea de acero al carbono, revestido de refractario.

55 En el interior del reactor y en la parte más ancha se colocará un ciclón (5) que aspirará los sólidos finos arrastrados y los devolverá al lecho. Se ha previsto otro ciclón en serie (8) fuera del reactor para recuperar el material inerte cuyas partículas sólidas hayan sido reducidas de tamaño por abrasión e impacto entre las partículas del lecho, pudiendo ser devueltas al lecho si el tamaño de las partículas fuese el adecuado dentro de los márgenes indicados del lecho fluidizado mayoritariamente inerte.

60 Tanto en la puesta en marcha del reactor, como para reponer las mermas de sólidos inertes por degradación, como las materiales para la formación de las capas y los materiales modificadores, se alimentarán al lecho fluidizado por medio de alimentadores de tornillo sinfín desde tolvas (6) que contengan dicho materiales: material inerte (6a), elementos reactivos (6b) y aluminio (6c).

65 Los gases de salida del reactor, que a su vez lo hacen del ciclón dos, son recirculados nuevamente al reactor desde 60% al 99,5% a través de una soplante, ya que contienen reactivos útiles para el proceso de deposición de las capas en las piezas. El resto de los gases que no se recirculan, se enviarían a un tratamiento de neutralización por medio de un tren de lavado por dispersión en una solución de hidróxido cálcico (7). Si los gases tuvieran cantidades significativas de H₂, se enviarían a una antorcha para su quemado, antes de ser emitido a la atmósfera.

ES 2 301 404 B1

Los gases que se recirculan al lecho se mezclan por medio de boquillas difusoras con las cantidades de HCl, N₂ o Ar o mezcla de N₂ y Ar y se calientan en un horno (3a) de análogas características al horno del lecho fluidizado, controlándose su temperatura de forma que a la salida los gases tengan entre 450°C y 650°C, para posteriormente mezclarse por medio de un boquilla difusora con la proporción de H₂ en la cantidad que se requiera.

El gas de fluidización, N₂ o Ar o mezclas de N₂ y Ar que entra al horno 3b, se precalienta hasta una temperaturas comprendida entre 450°C y 650°C en un horno 3a análogo al 3b y calentado por medio de gas natural o energía eléctrica, dependiendo de las necesidades de la instalación en operación, para lo que dispondrá de una resistencia de control de la temperatura.

Los gases que se necesitan en el reactor N₂, Ar, HCl, H₂, provienen de los tanques de almacenamiento fuera del límite de batería y son suministrados a la instalación a través de tuberías de acero inoxidable tipo 304, pudiendo emplear inconel para la distribución de HCl. Cada sistema de distribución de gases posee válvulas de control que actúan sobre el caudal que se necesita en cada caso, así como de indicadores de presión y temperatura. Estos dispositivos de control e indicación de variables también están a la salida de impulsión de la soplante.

Ejemplo 2

En la figura 2 se muestra un esquema general de la instalación para la técnica CVD-FBR con lecho inerte utilizando dos reactores en serie.

Los reactores (2a y 2b) son similares a los descritos en el ejemplo 1. En el reactor 2a el lecho fluidizado está compuesto por un lecho inerte de partículas de alúmina o microesferas de vidrio o arena de tamaño de partícula entre 150 y 2500 micrómetros, un lecho activo compuesto por partículas de aluminio, o partículas de aluminio y partículas del elemento reactivo Cr, Si, Mn, Zr, Hf, La, Y, Ce o cualquier elemento del grupo de las tierras raras, bien solos o una combinación de dos o más de ellos en proporción justa para buscar la sinergia del deposición en el caso de la obtención de aluminuros de hierro modificados o no. La parte activa del lecho se compone de partículas de Cr, Si o Mn, en el caso de la obtención recubrimientos protectores basados en compuestos Cr-Fe, Fe-Si o espinelas Fe-Mn. La cantidad de lecho inerte en todas las modalidades oscila entre el 66-98% en peso del lecho fluidizado total. La parte reactiva de los sólidos del lecho fluidizado oscilará entre 0-10% en peso de los sólidos reactivos.

En el segundo reactor, el lecho fluidizado (2b) está compuesto por lecho mayoritariamente inerte de alúmina o microesferas de vidrio o arena entre 150 y 2500 micrómetros, pudiéndose incorporar porcentajes de hasta un 50% de los materiales a depositar y elementos reactivos en las mismas proporciones que en el reactor 2a y, dentro de éste, las piezas de acero ferrítico-martensítico 9-12% Cr a tratar se suspenderán sobre un bastidor colocado en el reactor de acero inoxidable tipo 304 suspendida. Dichas piezas pueden tener diferentes formas geométricas.

Los dos hornos (3b y 3d) tienen la forma descrita en el ejemplo 1 y están contruidos con los mismos materiales, están controlados y calentados de la misma forma a la descrita en el caso anterior. Las temperaturas de cada horno oscilan entre 250°C-650°C en el primero y entre 450°C y 650°C en el segundo, controlándose de forma adecuada la temperatura en cada uno de ellos. En esta variante, en el primer reactor se puede generar parte o todo de uno de los precursores gaseosos según convenga en el control del proceso de formación de la capa protectora. En ambos reactores, como en la variante anterior, se recirculan los sólidos por medio de un ciclón (5) en el interior de los reactores y los sólidos inertes degradados en ambos reactores por atrición por medio de otro posterior (8) pudiéndose recircular al lecho o no, de acuerdo con la distribución granulométrica requerida en el lecho. También en ambos casos, se recirculan los gases en la proporción que precise el proceso, entre el 60% y 99,5% por medio de una soplante. Los gases que salgan del proceso lo harán a la salida del segundo reactor, enviándose a la zona de neutralización (7) tratamiento y quemado, si tuviera cantidades significativas de H₂.

El gas portador de fluidización, N₂, Ar o mezclas de N₂ y Ar, según lo requiera el material a tratar en los hornos de formación de las capas, entra en el horno primero (3a) y se calienta hasta una temperatura comprendida entre 450°C y 650°C, en un horno análogo al descrito en el ejemplo 1, controlándose la temperatura en el proceso de formación de la capa de protección. A continuación dichos gases entran al reactor primero a través de una placa distribuidora o a través de ladrillos refractarios porosos, según sea necesario en la elección de los materiales en función de la caracterización de la capa protectora y del material base, para preformar los precursores necesarios del proceso. Los gases se recircularán en función del tiempo de residencia necesario para la formación de los precursores y en su salida se envía al segundo horno (3c) para precalentarlos y controlar su temperatura hasta niveles comprendidos entre 450°C y 650°C, mezclándose por medio de una boquilla difusora con el H₂, antes de entrar en el segundo reactor de lecho fluidizado, de forma análoga al primero, para completar la formación de los precursores e iniciarse el proceso de formación de las capas protectoras por nucleación y crecimiento de los depósitos junto a la formación de los intermetálicos necesarios. Los gases a la salida siguen un procedimiento paralelo al descrito en el ejemplo 1.

Los gases que se precisen en el proceso, N₂, Ar, HCl y H₂ provienen de los tanques de almacenamiento colocados en el límite de baterías de la instalación (4), y se distribuyen a la instalación de forma idéntica a la descrita en el ejemplo anterior, comprobándose su presión, temperatura y controlándose los caudales que se precisen en función de las consignas puestas en los controladores de los gases que se recirculan en cada reactor. Las tuberías, como ya se ha indicado, son de acero inoxidable tipo 304 pudiendo utilizar inconel para las de HCl.

ES 2 301 404 B1

La adición de los elementos a depositar como los elementos modificadores y los inertes, se hará por medio de tolvas y tornillo sinfín, dosificándose en la proporción justa resultante del balance de materia correspondiente a los consumos de los primeros en proceso y a la retirada de finos de sólidos inertes.

5 En ambos casos, la técnica se basa en hacer reaccionar los precursores gaseosos con la superficie del acero ferrítico martensítico. Con ello se consigue la formación de un aluminuro de hierro modificado o no con, Cr, Si, Mn, Zr Hf, La, Y, Ce o cualquier elemento del grupo de las tierras raras u otras fases protectoras tipo Fe-Cr, Fe-Si y espinelas Fe-Mn. Estos precursores gaseosos son una mezcla de cloruros y subcloruros de Al, o Al y Cr, Si, Mn, Zr, Hf, La, Y, Ce o cualquier elemento del grupo de las tierras raras, o cloruros y subcloruros de Cr, Si o Mn obtenidos por reacción
10 del gas reactivo HCl con la parte activa del lecho fluidizado compuesto por partículas de aluminio, o partículas de aluminio y partículas del elemento reactivo Cr, Si, Mn, Zr, Hf, La, Y, Ce o cualquier elemento del grupo de las tierras raras, o partículas de Cr, Si o Mn.

15 Con el uso de dos reactores se consigue tener preformación de parte de los precursores gaseosos en el primer lecho fluidizado sin la presencia de las piezas, pudiéndose completar su formación en el segundo reactor, junto a la introducción del reductor H_2 . Este dispositivo de dos reactores de lecho fluidizado en serie supone para este sistema de reacción heterogéneo sólido- gas con reacciones múltiples en serie un aumento de las velocidades de transferencia de calor y materia paralelo, un mejor contacto gas-sólido y una disminución sustancial de la velocidad, disminuyendo
20 significativamente el tiempo de residencia del conjunto, con lo que aumentaría la producción de forma significativa.

25 Como el substrato ferrítico-martensítico está introducido en el interior del lecho fluidizado, tanto la etapa de formación de los precursores gaseosos como la de deposición es a la misma temperatura (en el ejemplo 1) entre 450-650°C, facilitando así el control del proceso y la temperatura. Durante el proceso de deposición, la temperatura está continuamente controlada mediante el sistema de aporte de calor en el lecho fluidizado. De esta manera también se conocerá el carácter exotérmico o endotérmico del hidrógeno y de los precursores gaseosos de cloruros y subcloruros de Al, o Al y Cr, Si, Mn, Zr, Hf, La, Y, Ce o cualquier elemento del grupo de las tierras raras para la obtención de un recubrimiento basado en aluminuros de hierro modificados o no con diferentes elementos reactivos, o el contacto entre la superficie del substrato acero ferrítico-martensítico y los gases, el hidrógeno y los precursores gaseosos de cloruros y subcloruros de Cr, Si o Mn en la obtención de recubrimientos protectores tipo Fe-Cr, Fe-Si o espinelas Fe-Mn.
30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 301 404 B1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, **caracterizado** porque el lecho fluidizado está formado por un lecho inerte de partículas de alúmina o arena y un lecho activo.
- 10 2. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicación 1, donde las partículas tienen un tamaño comprendido entre 150 y 2.500 micrómetros.
- 15 3. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicaciones anteriores, donde la pieza a recubrir está dentro del lecho fluidizado y soportada sobre un bastidor.
- 20 4. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se realiza en un solo reactor.
- 25 5. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicación 4, donde la temperatura del lecho fluidizado puede variar entre 450 y 650°C.
- 30 6. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicaciones anteriores, donde los recubrimientos se basan en aluminuros de hierro (modificados o no con elementos reactivos), en compuestos Fe-Cr, en compuestos Fe-Si o en espinelas Fe-Mn.
- 35 7. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicación 6, donde el lecho inerte se encuentra en una proporción del 60-98% en peso de partículas y el lecho activo está compuesto por partículas de aluminio, o aluminio y entre un 0-10% en peso de Cr, Si, Mn, Si+Mn, Zr, Hf, La, Y, Ce o cualquier elemento del grupo de las tierras raras en la obtención de recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados.
- 40 8. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en reactor de lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicación 6, donde el lecho inerte se encuentra en una proporción del 60-98% en peso de partículas inertes y el lecho activo está compuesto por partículas de Cr en la obtención de recubrimientos basados en compuestos Fe-Cr.
- 45 9. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicación 8, donde el lecho inerte se encuentra en una proporción del 60-98% en peso de partículas inertes y el lecho activo está compuesto por partículas de Si en la obtención de recubrimientos basados en compuestos Fe-Si.
- 50 10. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicación 6, donde el lecho inerte se encuentra en una proporción del 60-98% en peso de partículas inertes y el lecho activo está compuesto por partículas de Mn en la obtención de recubrimientos basados en espinetas Fe-Mn.
- 55 11. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicaciones anteriores, donde se utiliza una mezcla de gases Ar/H₂/HCl o Ar+N₂/H₂/HCl, siendo la cantidad de gases reactivos H₂+HCl un 10-40% en volumen de la cantidad total, pudiendo oscilar la relación de gases reactivos HCl/H₂ entre 1/10 y 1/50 en volumen.
- 60 12. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se realiza en dos reactores en serie.
- 65 13. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicación 12, donde los dos reactores contienen un lecho fluidizado compuesto por un lecho de partículas inertes en proporción del 60-98% en peso de partículas de alúmina o de arena y un lecho activo compuesto por partículas de aluminio, o aluminio y entre un 0-10% en peso de Cr, Si, Mn, Si+Mn, Zr, Hf, La, Y, Ce o cualquier elemento del grupo de las tierras raras, en la obtención de recubrimientos basados en aluminuros de hierro.
- 70 14. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicación 12, donde los dos reactores contienen un lecho de partículas inertes en proporción del 60-98% en peso de partículas de alúmina o microesferas de vidrio o arena y un lecho activo compuesto por partículas de Cr en la obtención de recubrimientos basados en compuestos Fe-Cr.

ES 2 301 404 B1

15. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicación 12, donde los dos reactores contienen un lecho de partículas inertes en proporción del 60-98% en peso de partículas de alúmina o microesferas de vidrio o arena y un lecho activo compuesto por partículas de Si en la obtención de recubrimientos basados en compuestos Fe-Si.

5

16. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicación 12, donde los dos reactores contienen un lecho de partículas inertes en proporción del 60-98% en peso de partículas de alúmina o microesferas de vidrio o arena y un lecho activo compuesto por partículas de Mn en la obtención de recubrimientos basados en espinelas Fe-Mn.

10

17. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicaciones 12 a 16, donde se utiliza en el primer reactor una mezcla de gases Ar HCl, o mezclas variables de Ar+N₂/HCl o N₂/HCl, siendo la cantidad de gas reactivo HCl un 10-40% en volumen de la cantidad total.

15

18. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicaciones 12 a 17, donde se utilizan en el segundo reactor la mezcla de gases proveniente del primer reactor y H₂, oscilando la relación de gases provenientes del primer reactor/H₂ entre 1/5 - 5/1 en volumen.

20

19. Proceso de obtención de recubrimientos por CVD en lecho fluidizado a baja temperatura sobre aleaciones base hierro del tipo acero ferrítico-martensítico, según reivindicaciones anteriores, en su aplicación como elementos estructurales en plantas de producción de energía (PPE).

25

30

35

40

45

50

55

60

65

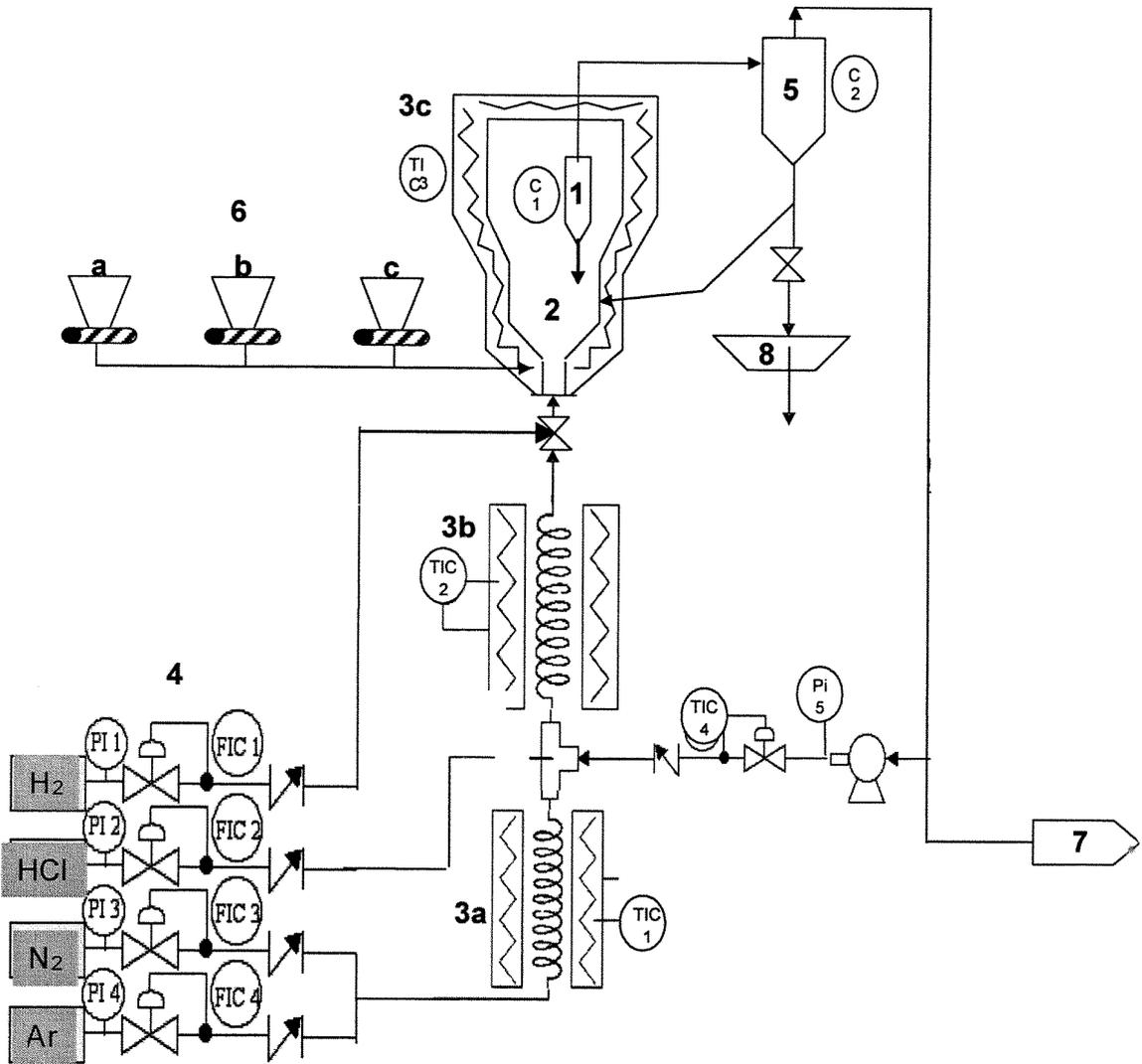


Figura 1

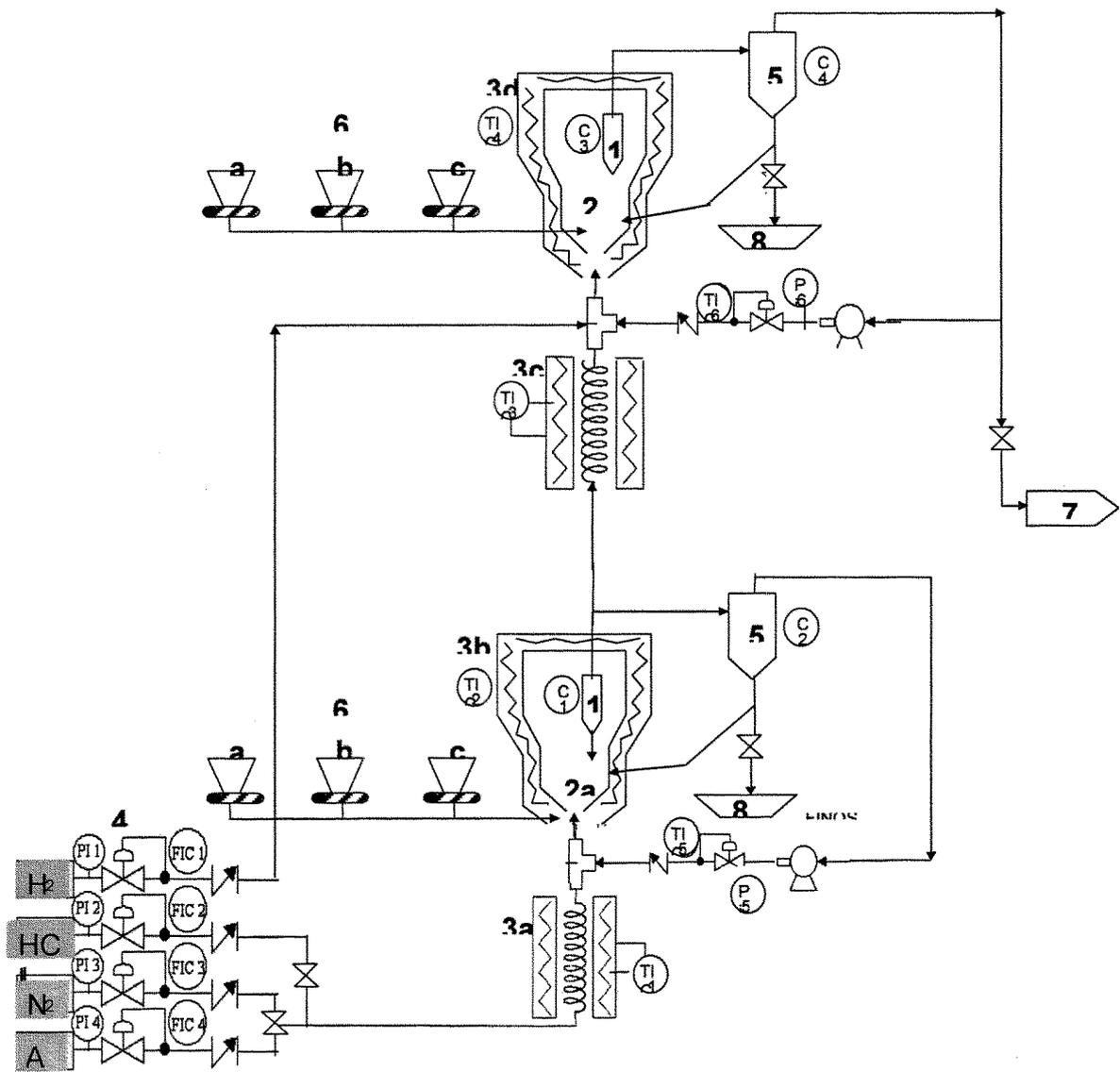


Figura 2



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 301 404

② Nº de solicitud: 200603105

③ Fecha de presentación de la solicitud: **04.12.2006**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C23C 16/442** (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 0020111 A1 (STANFORD RES INST INT) 13.04.2000, todo el documento.	1-3
A	GB 2106938 A (STANDARD TELEPHONES CABLES LTD) 20.04.1983, todo el documento.	1-3
A	GB 2171420 A (PROCEDYNE CORP) 28.08.1986, todo el documento.	1-3
A	EP 0387943 A1 (PHILIPS PATENTVERWALTUNG; PHILIPS NV) 19.09.1990, todo el documento.	1
A	GB 984366 A (PFAUDLER PERMUTIT INC) 24.02.1965, todo el documento.	1
A	US 2004052984 A1 (TOTH et al.) 18.03.2004, todo el documento.	1-3
A	EP 0273573 A2 (GA TECHNOLOGIES INC) 06.07.1988, todo el documento.	1-3
A	WO 03008186 A1 (UNIV COLORADO) 30.01.2003, todo el documento.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 01.02.2008	Examinador M. Bescós Corral	Página 1/1
-------------------------------------------------------	---------------------------------------	---------------