

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 621**

21 Número de solicitud: 201230885

51 Int. Cl.:

**C23C 18/12** (2006.01)

**B32B 15/04** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**07.06.2012**

30 Prioridad:

**07.06.2011 US 13/154,702**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**02.04.2013**

71 Solicitantes:

**GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)**  
**1 River Road**  
**Schenectady New York 12345 US**

72 Inventor/es:

**KIM, Young Jin;**  
**KU, Anthony Yu-chung;**  
**MALISH, Rebecca Christine;**  
**CAINE, Thomas Alfred;**  
**DENAULT, Lauraine;**  
**BARBUTO, Anthony Thomas;**  
**DULKA, Catherine Procik;**  
**WILLSON, Patric Daniel y**  
**ANDRESEN, Peter Louis**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

54 Título: **Procedimiento para formar un revestimiento de óxido que reduce la acumulación de especies radiactivas sobre una superficie metálica**

57 Resumen:

Se desvela un procedimiento para formar un revestimiento de óxido para reducir la acumulación de especies radiactivas sobre una superficie metálica expuesta a fluidos que contienen partículas cargadas. El procedimiento incluye preparar una suspensión coloidal acuosa que contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 35% en peso de nanopartículas que contienen al menos una de entre titanía y zirconia, y aproximadamente del 0,1 a aproximadamente el 10% de ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]acético (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>) o ácido polifluorosulfónico en agua, depositar la suspensión coloidal acuosa sobre la superficie metálica, secar la suspensión coloidal acuosa para formar un revestimiento verde y, después, calentar el revestimiento verde a una temperatura de hasta 500°C para densificar el revestimiento verde y formar un revestimiento de óxido con un potencial zeta menor de o igual a la polaridad eléctrica de las partículas cargadas para minimizar la deposición de las partículas cargadas sobre la superficie metálica. Las nanopartículas tienen un diámetro de hasta aproximadamente 200 nanómetros.

ES 2 399 621 A1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para formar un revestimiento de óxido que reduce la acumulación de especies radiactivas sobre una superficie metálica.

Antecedentes de la invención

5 La invención se refiere, en general, a revestimientos y a procedimientos para su deposición. Más particularmente, la invención se refiere a un revestimiento cerámico para su uso en un entorno acuoso para inhibir la acumulación de depósitos de superficies metálicas dentro del entorno acuoso, y a un procedimiento para formar el revestimiento cerámico usando un procedimiento de base coloidal, de manera que el revestimiento cerámico sea denso, tenga un espesor controlado y presente un potencial zeta igual a o menor que la polaridad eléctrica de los depósitos primarios causa de preocupación.

10 Los componentes que se exponen a entornos acuosos a alta temperatura, por ejemplo áreas de tobera y garganta de conjuntos de bomba de chorro, impulsores, tubos condensadores, tuberías de recirculación y piezas de un generador de vapor en reactores nucleares de agua en ebullición, están sometidos a depósitos de productos insolubles que es el resultado de partículas cargadas dentro del refrigerante caliente (típicamente agua de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 °C) que se depositan sobre las superficies expuestas de los componentes. Con el tiempo, los depósitos de productos insolubles dan como resultado la formación de una capa de "depósitos de impurezas de corrosión" de óxido, densa y gruesa, sobre las superficies expuestas de los componentes. La acumulación de depósitos de productos insolubles en un aspecto operativo y de mantenimiento importante para los reactores nucleares de agua en ebullición, por ejemplo porque la acumulación de depósitos de productos insolubles degrada la eficacia del sistema de recirculación de flujo de refrigeración de un reactor, reduciendo sustancialmente las velocidades de flujo del refrigerante (agua) y reduciendo el rendimiento del sistema de flujo de refrigeración. Además de la acumulación de depósitos de productos insolubles, los componentes también son susceptibles a la acumulación de material radiactivo sobre sus superficies, por ejemplo, especies radiactivas de cobalto atrapadas en el refrigerante. Los depósitos de productos insolubles típicamente se retiran de las superficies de los componentes del reactor nuclear de agua en ebullición durante las paradas programadas regulares del reactor. Sin embargo, este enfoque es costoso y no sirve para mantener la eficacia del sistema de recirculación de flujo de refrigeración entre paradas. Por lo tanto, sería deseable desarrollar un revestimiento que fuera particularmente adecuado para minimizar o eliminar la tasa de depósitos de productos insolubles de las superficies expuestas a entornos acuosos a alta temperatura.

Breve descripción de la invención

30 Los inventores de la presente solicitud han resuelto el problema de minimizar o eliminar la tasa de depósitos de productos insolubles sobre los componentes expuestos a entornos de agua a alta temperatura desarrollando un revestimiento de base acuosa y un procedimiento para depositar el revestimiento sobre las superficies de los componentes para minimizar o eliminar la tasa de depósitos de productos insolubles de especies radiactivas sobre la superficie del componente.

35 Brevemente, de acuerdo con una realización, un procedimiento forma un revestimiento de óxido sobre una superficie metálica para reducir la deposición de partículas cargadas sobre la superficie metálica cuando entra en contacto con un refrigerante que contiene las partículas cargadas. El procedimiento incluye preparar una suspensión coloidal que contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 35 por ciento en peso de nanopartículas que contienen al menos una de entre titanía y zirconia, depositar la suspensión coloidal acuosa sobre la superficie metálica, secar la suspensión coloidal acuosa para formar un revestimiento verde y después calentar el revestimiento verde a una temperatura de hasta 500 °C para densificar el revestimiento verde y producir el revestimiento de óxido con un potencial zeta menor de o igual a la polaridad eléctrica de las partículas cargadas, para minimizar la deposición de las partículas cargadas sobre la superficie metálica.

45 Otros aspectos de la invención incluyen revestimientos formados mediante el procedimiento descrito anteriormente, así como componentes protegidos mediante dichos revestimientos. El revestimiento es bastante adecuado para proteger diversos tipos de superficies metálicas de los depósitos de productos insolubles, que pueden ser el resultado de las partículas presentes, a menudo, en los refrigerantes, por ejemplo el agua refrigerante usada en los reactores nucleares de agua en ebullición. Los ejemplos no limitantes son componentes formados de aleaciones basadas en níquel, aleaciones basadas en hierro, aceros inoxidable, por ejemplo acero inoxidable AISI tipo 304, incluyendo ejemplos notables de los mismos, áreas de tobera y garganta de conjuntos de bomba de chorro, impulsores, tubos condensadores, tuberías de recirculación y piezas de un generador de vapor de reactores nucleares de agua en ebullición.

50 Un aspecto notable del procedimiento y el revestimiento resultantes es que el revestimiento puede producirse para que sea denso, que tenga un espesor controlado y que tenga un potencial zeta en su superficie que permita que el revestimiento minimice significativamente los depósitos de partículas cargadas, incluyendo especies radiactivas, así como los depósitos de productos insolubles presentes típicamente en el agua refrigerante. La capacidad de aplicar el revestimiento usando un procedimiento basado en coloides facilita la capacidad del revestimiento de ser aplicado a componentes que ya han estado en servicio, en tanto que el procedimiento basado en coloides de la presente invención no requiere un equipo extensivo y parámetros de procesamiento extremos, por ejemplo, temperaturas y presiones, en comparación con otros procedimientos de deposición, tales como deposición química en fase vapor (CVD), deposición física en fase vapor (PVD) y similares, y no está limitado por la línea visual y otras restricciones geométricas como en

los procedimientos CVD. Además, el procedimiento basado en coloides de la presente invención también es capaz de proporcionar una ventaja de coste significativa respecto a CVD y otros procedimientos típicos que se emplean comúnmente para depositar revestimientos cerámicos similares.

5 En un aspecto, un procedimiento para formar un revestimiento de óxido comprende preparar una suspensión coloidal acuosa que contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 35 por ciento en peso de nanopartículas que comprenden una de entre titania y zirconia; depositar la suspensión coloidal acuosa sobre una superficie metálica; secar la suspensión coloidal acuosa para formar un revestimiento verde; y calentar el revestimiento verde a una temperatura de hasta 500 °C para densificar el revestimiento verde y formar un revestimiento de óxido sobre la superficie metálica, con lo que el revestimiento de óxido tiene un potencial zeta menor de o igual a una polaridad eléctrica de las partículas cargadas en contacto con un revestimiento de óxido, de manera que minimiza la deposición de las partículas cargadas sobre la superficie metálica.

10 En otro aspecto, un procedimiento para inhibir la deposición de partículas cargadas sobre una superficie metálica comprende preparar una suspensión coloidal acuosa que contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 35 por ciento en peso de nanopartículas que contienen al menos una de entre titania y zirconia en agua y de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10% de ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]acético (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>) o ácido polifluorosulfónico; sumergir un objeto metálico en la suspensión coloidal acuosa durante una duración de aproximadamente 1 a aproximadamente 120 minutos; extraer el objeto metálico de la suspensión coloidal acuosa a una velocidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 centímetros/minuto; secar la suspensión coloidal acuosa para formar un revestimiento verde sobre el objeto; y calentar el revestimiento verde a una temperatura de hasta 500 °C para densificar el revestimiento verde y formar un revestimiento de óxido con un espesor de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 micrómetros y un potencial zeta menor de o igual a una polaridad eléctrica de las partículas cargadas en contacto con el objeto metálico para minimizar la deposición de las partículas cargadas sobre el objeto metálico.

Breve descripción de los dibujos

25 Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se entenderán mejor cuando se lea la siguiente descripción detallada con referencia a los dibujos adjuntos, en los que los caracteres similares representan piezas similares en los dibujos, en los que:

30 Las FIGURAS 1(a), (b) y (c) son microfotografías de un revestimiento de óxido producido a partir de una suspensión coloidal acuosa que contiene aproximadamente un 35 por ciento en peso de nanopartículas de titania y calentado al fuego a una temperatura de aproximadamente 500 °C;

Las FIGURAS 2(a) y (b) son microfotografías de un revestimiento de óxido producido a partir de una suspensión coloidal acuosa que contiene aproximadamente un 35 por ciento en peso de nanopartículas de titania y calentado al fuego a una temperatura de aproximadamente 150 °C;

35 Las FIGURAS 3(a) y (b) son microfotografías de un revestimiento de óxido producido a partir de una suspensión coloidal acuosa que contiene aproximadamente un 35 por ciento en peso de nanopartículas de titania y calentado al fuego a una temperatura de aproximadamente 100 °C;

Las FIGURAS 4(a) y (b) son microfotografías de un revestimiento de óxido producido a partir de una suspensión coloidal acuosa que contiene aproximadamente un 10 por ciento en peso de nanopartículas de titania y calentado al fuego a una temperatura de aproximadamente 100 °C;

40 Las FIGURAS 5(a), (b) y (c) son microfotografías de un revestimiento de óxido producido aplicando suspensiones coloidales acuosas que contienen aproximadamente un 10, 20 o 35 por ciento en peso de nanopartículas de titania, respectivamente, sobre superficies rotatorias, y después calentando los revestimientos a una temperatura de aproximadamente 100 °C;

45 La FIGURA 6 representa esquemáticamente una vista de sección transversal de una porción de una bomba de chorro de un tipo usado para recircular refrigerante a través del recipiente de presión de un reactor de un reactor nuclear de agua en ebullición; y

La FIGURA 7 es una vista en sección transversal fragmentada ampliada de una tobera de la bomba de chorro de la FIGURA 6.

50 Aunque las figuras de los dibujos identificadas anteriormente exponen realizaciones alternativas, se contemplan también otras realizaciones de la presente invención, como se indica en la descripción. En todos los casos, esta divulgación presenta realizaciones ilustradas de la presente invención a modo de representación y no de limitación. Otras modificaciones y realizaciones pueden ser concebidas por los expertos en la materia que están dentro del ámbito y espíritu de los principios de la presente invención.

## Realización preferente de la invención

5 Existen muchas formas químicas diferentes de los "depósitos de impurezas de corrosión", por ejemplo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , y similares. Las especies radiactivas más críticas en el entorno de un reactor nuclear es Co-60, que normalmente está presente como una especie iónica en el volumen de agua del reactor. Una vez que el Co-60 se deposita sobre la capa de depósitos de impurezas de corrosión u óxido de componente metálicos, el Co-60 reacciona con otros depósitos de impurezas de corrosión/óxido para formar  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (depósito de impureza de corrosión radioactiva). La rápida difusión de los iones Co en comparación con cualquier otro ión metálico, por ejemplo Fe, Ni, Cr y similares, reemplaza fácilmente Fe, Ni, o Cr y forma  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Debido a que un revestimiento de  $\text{TiO}_2$  es químicamente estable, las reacciones químicas pueden reducirse drásticamente y mitigar la formación de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (depósitos de impurezas de corrosión radioactiva). Algunos otros óxidos o depósitos de impurezas de corrosión, tales como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y similares, pueden depositarse sobre la capa de revestimiento de  $\text{TiO}_2$  pero no van a reaccionar cinéticamente con el  $\text{TiO}_2$ .

15 De acuerdo con un aspecto de la invención, la acumulación de especies radiactivas, tales como Co-60 y similares, sobre las superficies puede mitigarse mediante un revestimiento que es depositado sobre la superficie del componente de interés, por ejemplo, sobre una superficie metálica de un componente de un reactor nuclear que puede entrar en contacto con la especie radiactiva. En una realización, el revestimiento es un revestimiento de óxido denso que tiene un espesor controlado y un potencial zeta que es aproximadamente idéntico a, o menor que, la polaridad eléctrica de la especie radiactiva, por ejemplo, las especies radiactivas que están presentes típicamente en los refrigerantes que fluyen a través de un reactor nuclear de agua en ebullición. El revestimiento preferentemente se deposita desde una suspensión coloidal de base acuosa de nanopartículas que consiste en al menos, o que al menos contiene, óxido de titanio (titania;  $\text{TiO}_2$ ) y/u óxido de zirconio (zirconia;  $\text{ZrO}_2$ ). La suspensión coloidal se aplica a las superficies a revestir y después se seca y se trata térmicamente a una temperatura elevada para aumentar su densidad y resistencia adhesiva. Para conseguir un revestimiento de óxido denso con un espesor controlado, se cree que diversos aspectos de este procedimiento son importantes individualmente y/o en combinación, tales como la química de la suspensión coloidal, el procedimiento de aplicación, las condiciones de secado y la temperatura del tratamiento térmico. Estos aspectos se analizan más adelante.

30 Por definición, un coloide es una sustancia no cristalina, homogénea, que consiste en grandes moléculas o partículas ultramicroscópicas de una sustancia dispersada a través de una segunda sustancia. Los coloides incluyen geles, soles y emulsiones; las partículas no sedimentan y no pueden separarse por filtración o centrifugación ordinaria como las que están en suspensión. En otras palabras, las suspensiones coloidales (denominadas también solución coloidal o simplemente coloide) son un tipo de mezcla química en la que una sustancia está dispersada uniformemente a través de otra. Las partículas de la sustancia dispersada solo están suspendidas en la mezcla, y no disueltas, como en el caso de una solución. Las partículas dispersadas en un coloide son suficientemente pequeñas como para estar dispersadas uniformemente en la otra sustancia (por ejemplo, un gas líquido o sólido) para mantener un aspecto homogéneo aunque suficientemente grande para no disolverse. En la presente invención, la sustancia dispersada comprende nanopartículas de (o que contiene) titania y/o zirconia, y están dispersadas en agua como el medio de dispersión preferido. Las nanopartículas dispersadas preferentemente tienen diámetros de hasta aproximadamente 200 nanómetros, más preferentemente menos de 150 nanómetros y, lo más preferentemente, en un intervalo de 2 a 50 nanómetros. La suspensión coloidal puede contener de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 35 por ciento en peso de las nanopartículas, más preferentemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 20 por ciento en peso de las nanopartículas. La suspensión coloidal preferentemente contiene también de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 10% en peso de ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]acético ( $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_5$ ) o ácido polifluorosulfónico en agua.

45 La deposición de la suspensión coloidal puede realizarse por inmersión, pulverización u otros diversos procedimientos, tales como llenado de una cavidad, aunque las técnicas de inmersión han mostrado que consiguen mejores resultados en términos de morfología superficial y control del espesor del revestimiento, así como también facilitan el revestimiento de superficies, que de lo contrario serían difíciles de revestir mediante un procedimiento con línea visual. En las realizaciones preferidas, la suspensión se deposita sumergiendo el componente en la suspensión durante un tiempo suficiente para acumular el revestimiento de la suspensión de un espesor deseado. Una duración adecuada varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 120 minutos. Retirando el componente de la suspensión a una velocidad de hasta 10 centímetros/minuto, más preferentemente a una velocidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 centímetros/minuto, una capa de la suspensión puede aplicarse a un espesor controlado de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 micrómetros y, más preferentemente, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,0 micrómetros.

55 La capa de la suspensión coloidal se seca después al aire para producir un revestimiento verde sobre la superficie del componente. El secado al aire puede realizarse a aproximadamente temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) durante hasta aproximadamente sesenta minutos, por ejemplo, de aproximadamente treinta segundos a aproximadamente treinta minutos y, más preferentemente, de aproximadamente uno a diez minutos. El revestimiento verde experimenta después un tratamiento térmico para densificar el revestimiento y producir un revestimiento totalmente cerámico (óxido). Para este fin, el revestimiento verde se calienta preferentemente a una velocidad de aproximadamente 1,0-10,0 °C/minuto y, preferentemente, de aproximadamente 2-5 °C/minuto. La temperatura de tratamiento térmico puede ser de hasta 500 °C, por ejemplo de 100 a 500 °C, aunque más preferentemente por debajo de 150 °C y, lo más preferentemente, en el intervalo de 100 a 120 °C. La temperatura de tratamiento térmico se mantiene durante una duración de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 3 horas, más preferentemente de aproximadamente 45 minutos a aproximadamente 1 hora. Durante el tratamiento térmico, se potencia la coagulación y sedimentación de las nanopartículas a alta temperatura.

5 Los parámetros anteriores se determinaron por una serie múltiple de investigaciones con suspensiones coloidales que contenían nanopartículas de titanio. En particular, estas investigaciones indicaron la importancia de usar concentraciones relativamente bajas de nanopartículas y tratamientos térmicos relativamente bajos para promover la morfología superficial, resistencia a grietas y adhesión de los revestimientos cerámicos finales. En particular, se determinó que menores concentraciones y temperaturas de tratamiento térmico mejoraban la adhesión del revestimiento a niveles de aproximadamente 10 ksi (aproximadamente 70 MPa) y mayores, y que promovían una superficie con un revestimiento más suave y sin grietas que es menos probable que promueva la adhesión física de las especies radiactivas y contaminantes en el agua de refrigeración de un reactor nuclear de agua en ebullición.

10 En una primera serie de investigaciones, los revestimientos de titanio se depositaron sobre superficies esmeriladas de muestras de acero inoxidable tipo 304. Los revestimientos de titanio se formaron a partir de suspensiones coloidales acuosas que contenían aproximadamente un 35 por ciento en peso de nanopartículas de titanio o a partir de soluciones sol-gel que contenían isopropóxido de titanio como un precursor de titanio. Las múltiples muestras preparadas a partir de cada tipo de revestimiento condujeron a la conclusión de que los revestimientos de titanio adherentes, densos y suaves, eran obtenidos de una forma mucho más fácil con suspensiones coloidales que con soluciones sol-gel.

15 En una segunda serie de investigaciones, diversas suspensiones coloidales se prepararon a partir de una suspensión coloidal que contenía aproximadamente un 35 por ciento en peso de nanopartículas de titanio en agua, con un tamaño de partícula presentado de menos de 150 nanómetros. A partir de esta solución, se prepararon soluciones coloidales más diluidas que contenían un 20% o 10% en peso de las nanopartículas de titanio. Las muestras en ensayo para esta primera serie de investigaciones eran muestras de acero inoxidable tipo 304, cuyas superficies se esmerilaron antes del revestimiento.

20 Los revestimientos de titanio se formaron sobre un primer grupo de muestras por inmersión de las muestras en una suspensión coloidal al 35% durante aproximadamente 30 minutos, extrayendo las muestras a una velocidad de aproximadamente 1,0 centímetros/minuto, secando al aire durante aproximadamente 5 minutos y después calentando los revestimientos verdes resultantes a una temperatura de aproximadamente 500 °C durante una duración de aproximadamente 60 minutos. Los revestimientos cerámicos resultantes tenían espesores de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 micrómetros. Las FIGURAS 1(a) y (b) son microfotografías de la superficie de uno de los revestimientos tomadas a aumentos de 10 kx y 50 kx, respectivamente, y la FIGURA 1(c) es una microfotografía que muestra una sección transversal de la muestra a un aumento de 20 kx. Un ensayo de adhesión realizado sobre la muestra mostraba que el revestimiento tenía una resistencia a la adhesión de aproximadamente 11,3 ksi (aproximadamente 78 MPa).

25 Los revestimientos de titanio se formaron sobre un segundo grupo de muestras sumergiendo las muestras en la suspensión coloidal al 35% durante aproximadamente 30 minutos, extrayendo las muestras a una velocidad de aproximadamente 1,0 centímetros/minuto, secando al aire los revestimientos durante aproximadamente 5 minutos y después calentando los revestimientos a una temperatura de aproximadamente 150 °C durante una duración de aproximadamente 60 minutos. Los revestimientos resultantes tenían espesores de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 micrómetros. Las FIGURAS 2(a) y (b) son microfotografías de la superficie y sección transversal de uno de los revestimientos, tomadas a aumentos de 5 kx y 25 kx, respectivamente. La temperatura relativamente menor (150 °C en comparación con 500 °C) aún proporcionaba propiedades de revestimiento aceptables. Un ensayo de adhesión realizado sobre la muestra mostró que el revestimiento tenía una resistencia a la adhesión de aproximadamente 9,8 ksi (aproximadamente 67 MPa).

30 Los revestimientos de titanio se formaron sobre un tercer grupo de muestras sumergiendo las muestras en la suspensión coloidal al 35% durante aproximadamente 30 minutos, extrayendo las muestras a una velocidad de aproximadamente 1,0 centímetros/minuto, secando al aire los revestimientos durante aproximadamente 5 minutos y después calentando los revestimientos a una temperatura de aproximadamente 100 °C durante una duración de aproximadamente 60 minutos. Los revestimientos resultantes tenían espesores de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 micrómetros. Las FIGURAS 3(a) y (b) son microfotografías de la superficie y sección transversal de uno de los revestimientos tomadas a aumentos de 5 kx. La temperatura relativamente menor (100 °C en comparación con 500 °C) aún proporcionaba propiedades de revestimiento aceptables. Un ensayo de adhesión realizado sobre la muestra mostró que el revestimiento tenía una resistencia a la adhesión de aproximadamente 11,6 ksi (aproximadamente 80 MPa).

35 Los revestimientos de titanio se formaron sobre un cuarto grupo de muestras sumergiendo las muestras en la suspensión coloidal al 10% durante aproximadamente 30 minutos, extrayendo las muestras a una velocidad de aproximadamente 1,0 centímetros/minuto, secando al aire los revestimientos durante aproximadamente 5 minutos y después calentando los revestimientos a una temperatura de aproximadamente 100 °C durante una duración de aproximadamente 60 minutos. Los revestimientos resultantes tenían espesores de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 micrómetros. Las FIGURAS 4(a) y (b) son microfotografías de la superficie y la sección transversal de uno de los revestimientos tomadas a aumentos de 5 kx y 50 kx, respectivamente. El porcentaje coloidal relativamente menor (10% en comparación con 35%) aún proporcionaba propiedades de revestimiento aceptables. Un ensayo de adhesión realizado sobre la muestra mostraba que el revestimiento tenía una resistencia a la adhesión de aproximadamente 11,5 ksi (aproximadamente 79 MPa).

40 Una tercera serie de investigaciones se concibió para evaluar adicionalmente tratamientos térmicos a 100 °C realizados sobre revestimientos de titanio formados a partir de suspensiones coloidales acuosas que contenían un 10%, 20% o 35% en peso de nanopartículas de titanio. Las muestras de ensayo para esta serie de investigaciones fueron tubos de acero inoxidable tipo 304 que tenían un diámetro de aproximadamente 0,75 pulgadas (aproximadamente 19

mm) y cuyas superficies interiores se esmerilaron antes del revestimiento.

Los revestimientos de titania se formaron sobre un primer grupo de tubos de acero inoxidable 304SS haciendo girar los tubos a una velocidad de aproximadamente 125 rpm mientras se dispensaba cualquiera de la suspensión coloidal al 10%, 20% o 35% en el interior del tubo. Los tubos se hicieron girar durante aproximadamente 30 minutos, después de lo cual los revestimientos coloidales resultantes se secaron al aire durante aproximadamente 5 minutos y después se calentaron al fuego a una temperatura de aproximadamente 100 °C durante aproximadamente 1 hora. Los revestimientos de óxido resultantes tenían espesores de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 micrómetros. Las FIGURAS 5a, b y c son microfotografías de las superficies de los revestimientos formados a partir de las suspensiones coloidales al 10%, 20% y 35%, respectivamente.

Como se ha mencionado anteriormente, los componentes que están expuestos a entornos acuosos a alta temperatura, por ejemplo, las áreas de toberas y garganta de los conjuntos de bomba de chorro, impulsores, tubos condensadores, tuberías de recirculación y piezas de un generador de vapor en reactores nucleares de agua en ebullición, están sometidos a depósitos de productos insolubles que es el resultado de que las partículas cargadas dentro del refrigerante caliente (típicamente agua de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 °C) se depositen sobre las superficies metálicas de los componentes. Con el tiempo, el depósitos de productos insolubles da como resultado la formación de una capa de "depósitos de impurezas de corrosión" de óxido, densa y gruesa, sobre las superficies expuestas del componente. La acumulación de depósitos de productos insolubles es un aspecto operativo y de mantenimiento importante para los reactores nucleares de agua en ebullición, por ejemplo, debido a que la acumulación de depósitos de productos insolubles degrada la eficacia del sistema de recirculación de flujo de refrigeración de un reactor reduciendo sustancialmente las velocidades de flujo del refrigerante (agua) y reduciendo el rendimiento del sistema de flujo de refrigeración. El procedimiento de la invención forma un revestimiento de óxido sobre una superficie metálica para reducir la deposición de partículas cargadas sobre la superficie metálica cuando se ponen en contacto con un refrigerante que contiene las partículas cargadas.

La FIGURA 6 representa esquemáticamente una porción de una bomba 10 de chorro de un tipo usado en un sistema de recirculación de refrigerante de un reactor nuclear de agua en ebullición como un ejemplo de una aplicación del revestimiento de la invención para reducir la acumulación de especies radiactivas sobre una superficie metálica. La bomba 10 de chorro puede ser una de cualquier número de bombas de chorro localizadas típicamente en un espacio anular entre la pared de un recipiente a presión de un reactor y una envolvente del núcleo del reactor. El espacio anular contiene refrigerante que se hace circular mediante las bombas de chorro alrededor del núcleo del reactor nuclear. La bomba 10 de chorro está representada en la FIGURA 6 y comprende una entrada 12 del tubo elevador (representada en línea discontinua) a través de la cual el refrigerante se dirige desde una fuente adecuada, por ejemplo, una bomba de recirculación que dirige el refrigerante desde el espacio anular. El tubo elevador 12 está representado como conectada a través de un codo 14 a un conjunto de mezclador que incluye un mezclador 16 aguas abajo de un conjunto 18 de tobera. Un conjunto 20 de difusor está localizado aguas abajo del mezclador 16 y conduce el refrigerante, por ejemplo, a un plenum del núcleo inferior del reactor para suministro a las barras de combustible del reactor. Aunque solo se muestra un conjunto de mezclador en la FIGURA 6, el tubo elevador 12 puede estar conectado a un par de conjuntos de mezclador, estando configurado y localizado análogamente el segundo conjunto de mezclador en el lado opuesto que el tubo elevador 12.

Como resulta evidente a partir de las FIGURAS 6 y 7, el conjunto 18 de tobera tiene múltiples toberas 22, cada una de las cuales define un orificio 24 (FIGURA 7). Las paredes de las toberas 22 que definen los orificios 24 generalmente son de forma troncocónica, con diámetros que disminuyen en la dirección del flujo de refrigerante para aumentar la velocidad de flujo del refrigerante hacia el mezclador 16. El pasaje interior del mezclador 16 generalmente tiene una forma y tamaño de la sección transversal más constante. Las superficies del mezclador 16 y las toberas 22 que entran en contacto con el refrigerante típicamente están formadas de acero inoxidable, siendo un ejemplo notable, aunque no limitante, AISI tipo 304, aunque debe entenderse que estos componentes pueden formarse de otros materiales, incluyendo otras aleaciones a base de hierro, así como aleaciones a base de níquel. Otros detalles y aspectos de la bomba 10 de chorro y los sistemas de recirculación en los que puede instalarse generalmente se conocen en la técnica y, por lo tanto, no se analizarán con mayor detalle.

Como resultado de ser bombeado por la bomba de recirculación, el refrigerante fluye en una dirección ascendente a través del tubo elevador 12, a través del codo 14 y después hacia abajo a través del conjunto 18 de tobera y sus orificios 24 hacia el mezclador 16. Los orificios 24 aceleran el flujo de refrigerante hacia el mezclador 16 y también extraen el refrigerante del espacio anular circundante hacia el mezclador 16 a través de la entrada 26 con forma anular que rodea el conjunto 18 de tobera, provocando la mezcla del refrigerante acelerado con el refrigerante extraído del espacio anular. El refrigerante, típicamente a temperaturas de aproximadamente 250 a aproximadamente 350 °C, se hace circular constantemente a través de la bomba 10 de chorro, como el resultado de que la bomba 10 de chorro (y otros componentes del sistema de recirculación) están sometidos a depósitos de productos insolubles resultantes de las partículas cargadas dentro del refrigerante caliente (típicamente agua), que tienden a depositarse sobre las superficies de los componentes y, en particular, las superficies que definen los pasajes de refrigerante interiores del mezclador 16 y las toberas 22. La acumulación de dichos depósitos finalmente da como resultado depósitos de productos insolubles, generalmente la formación de una capa de "depósitos de impurezas de corrosión" de óxido, densa y gruesa, sobre las superficies del componente, lo que plantea aspectos operativos y de mantenimiento como resultado de la degradación de las eficacias de flujo de refrigerante. El revestimiento de la invención reduce o elimina la acumulación de especies radiactivas que contienen "depósitos de impurezas de corrosión" sobre los componentes que están expuestos a entornos acuosos a alta temperatura, por ejemplo las áreas de tobera y garganta de los conjuntos de bomba de chorro, impulsores, tubos condensadores, tuberías de recirculación y piezas de un generador de vapor en los reactores nucleares de agua en ebullición.

## ES 2 399 621 A1

Aunque la invención se ha descrito en términos de una realización preferida, es evidente que los expertos en la materia podrían adoptar otras formas. Por lo tanto, el alcance de la invención está limitado únicamente por las siguientes reivindicaciones.

### LISTA DE PIEZAS

5	10	bomba de chorro
	12	entrada tubo elevador
	14	codo
	16	mezclador
10	18	conjunto de tobera
	20	conjunto de difusor
	22	tobera
	24	orificio

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para formar un revestimiento de óxido, caracterizado porque comprende:
  - depositar una suspensión coloidal acuosa que contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 35 por ciento en peso de nanopartículas que comprenden una de entre titania y zirconia sobre una superficie metálica;
- 5           secar la suspensión coloidal acuosa para formar un revestimiento verde; y
  - calentar el revestimiento verde a una temperatura de hasta 500 °C para densificar el revestimiento verde y formar un revestimiento de óxido sobre la superficie metálica,
- 10           con lo que el revestimiento de óxido tiene un potencial zeta menor que, o igual a, una polaridad eléctrica de las partículas cargadas en contacto con el revestimiento de óxido, para minimizar la deposición de las partículas cargadas sobre la superficie metálica.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las nanopartículas tienen un diámetro de hasta aproximadamente 200 nanómetros.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión coloidal acuosa contiene adicionalmente de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 10% de ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]acético (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>) o ácido polifluorosulfónico en agua.
- 15           4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión coloidal acuosa se deposita sumergiendo la superficie metálica en la suspensión coloidal acuosa durante una duración de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 120 minutos y a una temperatura de aproximadamente 25 a aproximadamente 35 °C.
- 20           5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie metálica se extrae de la suspensión coloidal acuosa a una velocidad de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 10,0 centímetros/minuto.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión coloidal acuosa se seca al aire a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 35 °C durante de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 60 minutos.
- 25           7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento verde se calienta a una temperatura de aproximadamente 100 °C a 500 °C durante de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 3 horas.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento verde se calienta a una velocidad de aproximadamente 1,0 °C/minuto a aproximadamente 10,0 °C/minuto.
- 30           9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento de óxido presenta una resistencia a la adhesión de al menos 70 MPa a la superficie metálica.
10. Un revestimiento de óxido formado por el procedimiento de la reivindicación 1.

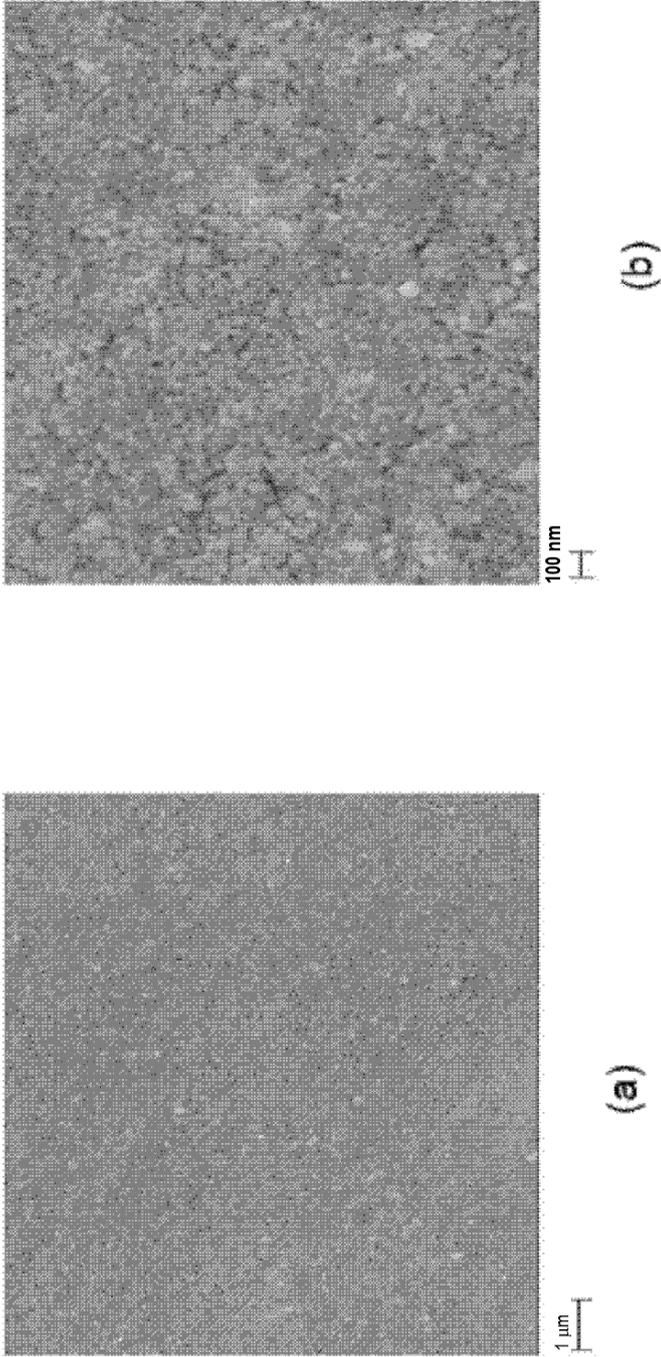


FIG. 1

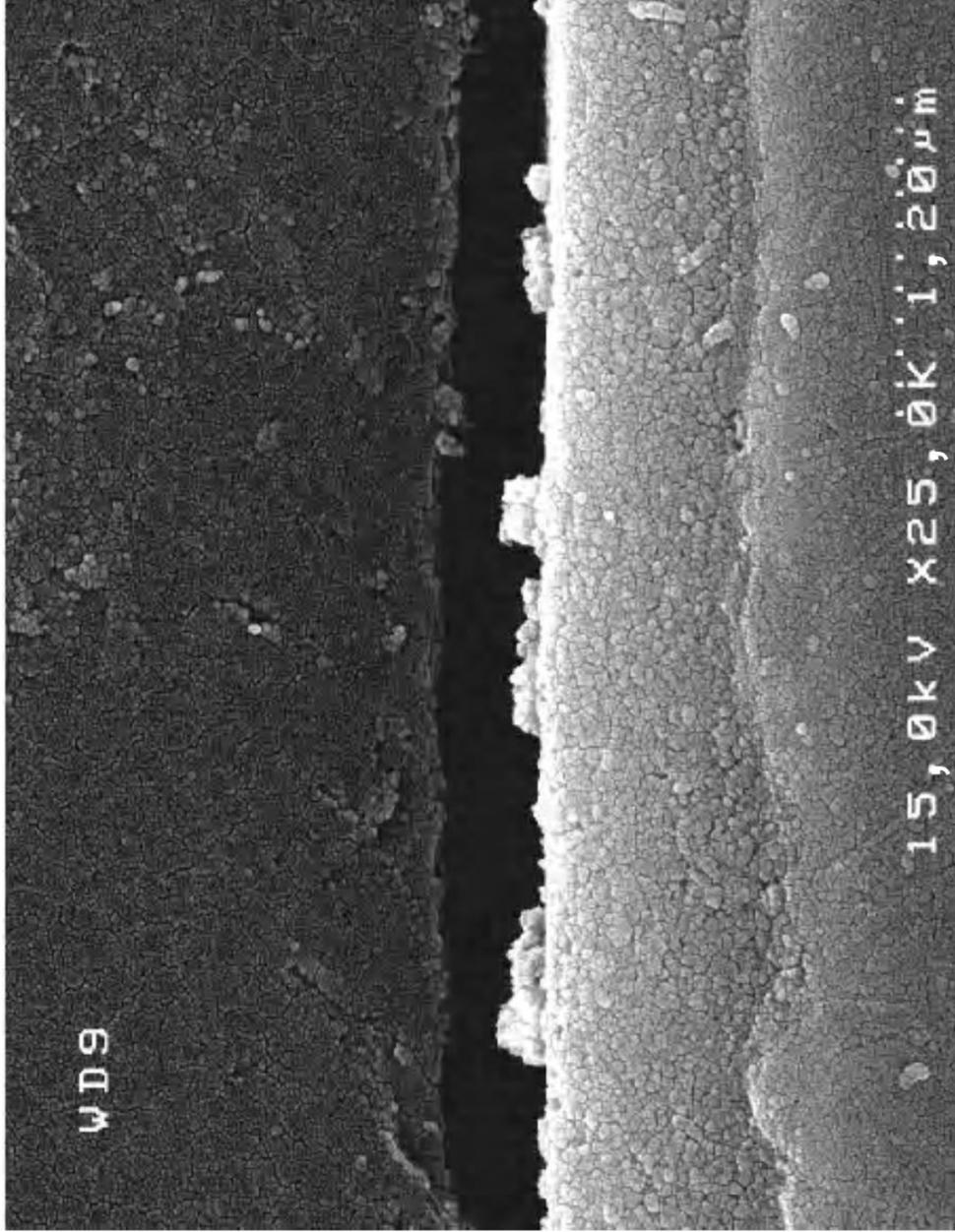
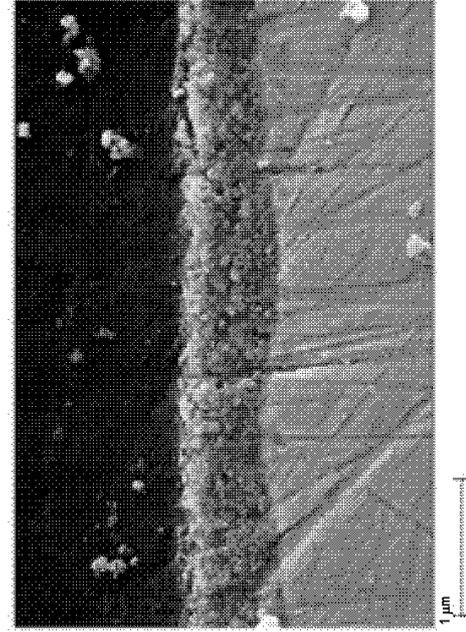
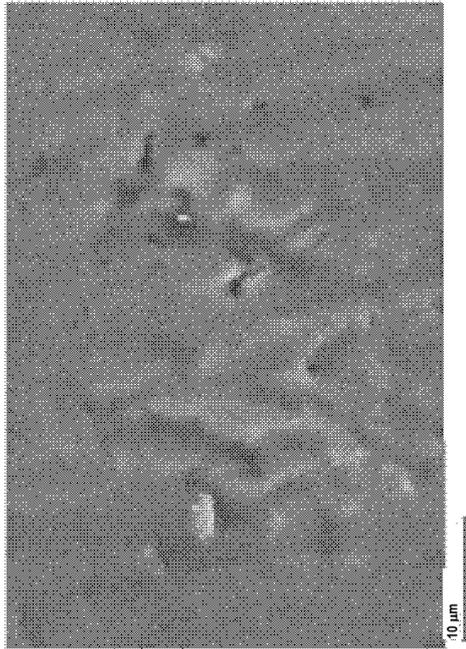


FIG. 1(c)

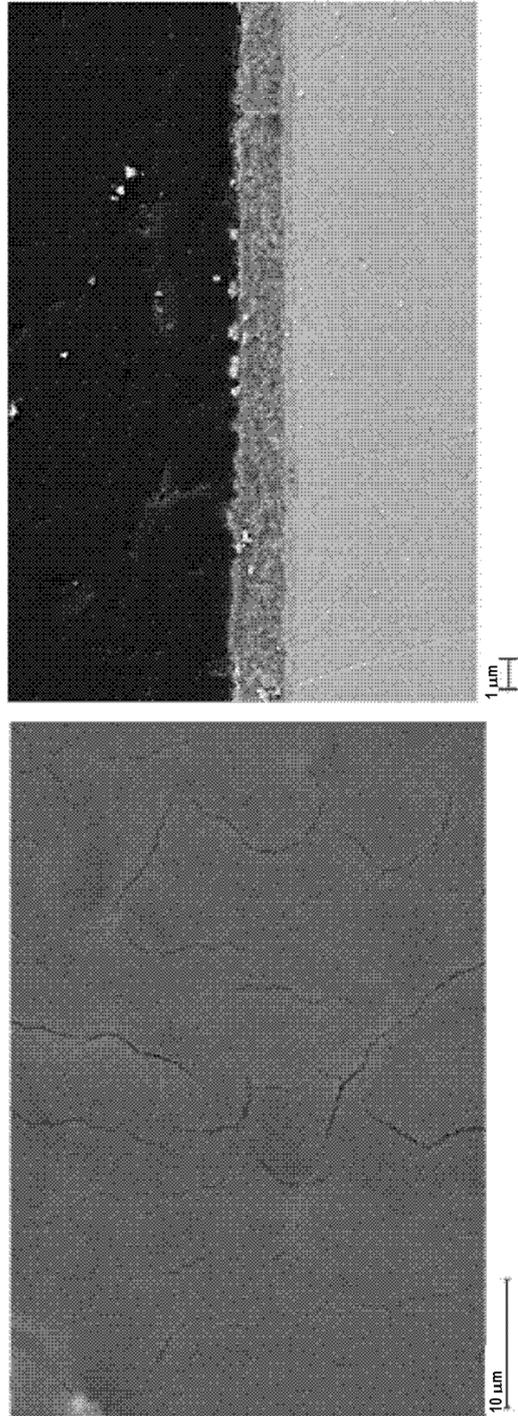


(b)



(a)

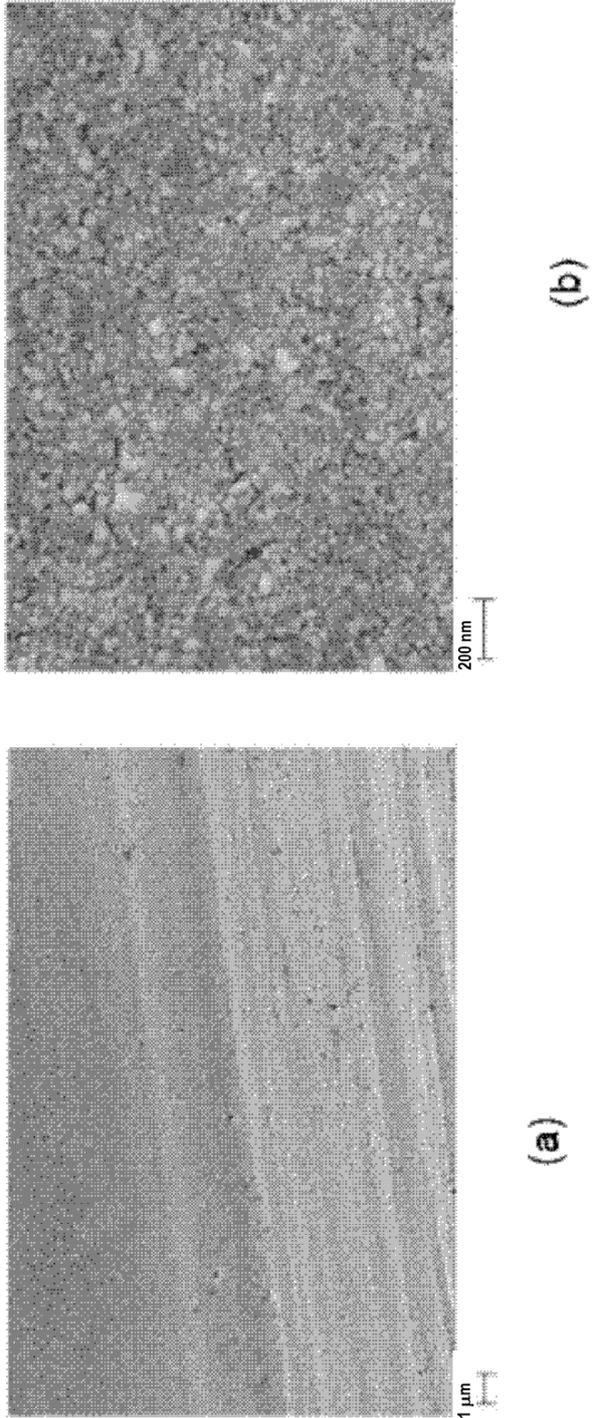
FIG. 2



(b)

FIG. 3

(a)



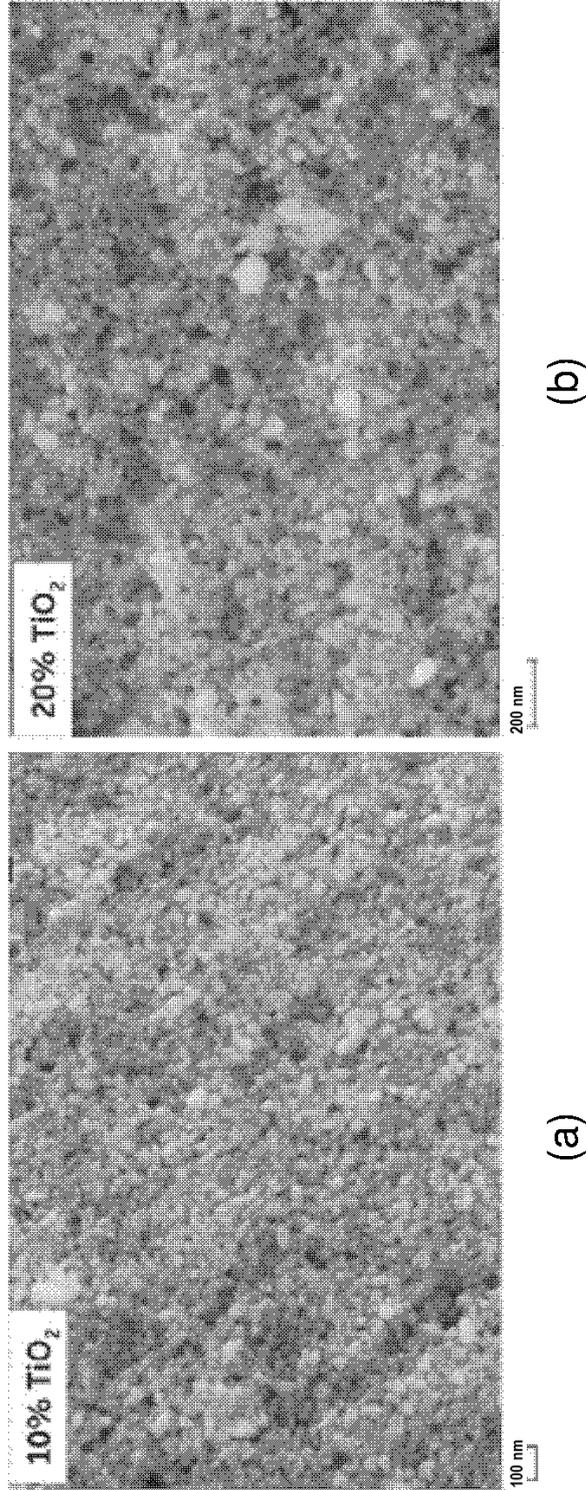


FIG. 5

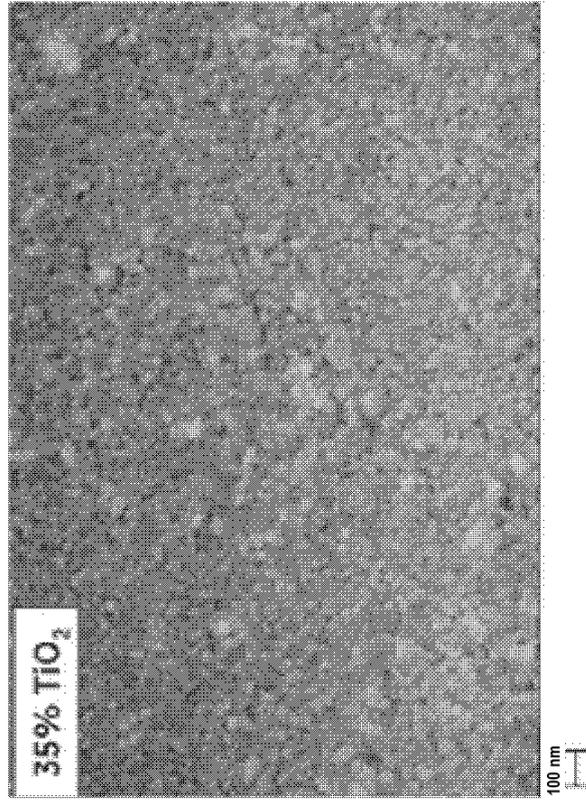


FIG. 5(c)

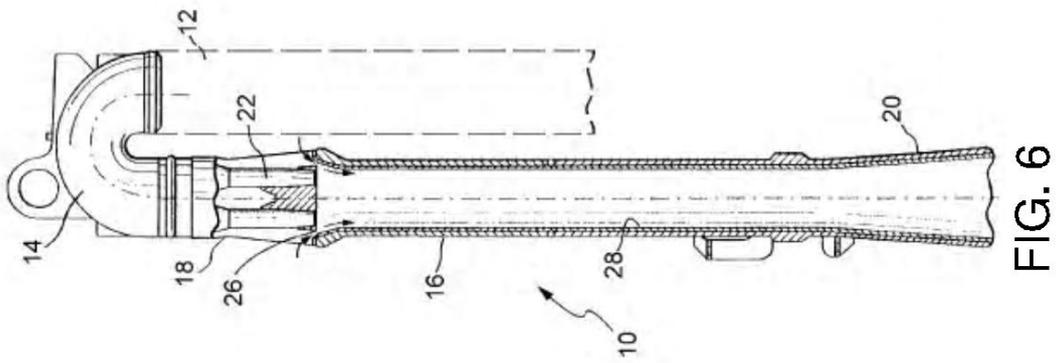


FIG. 6

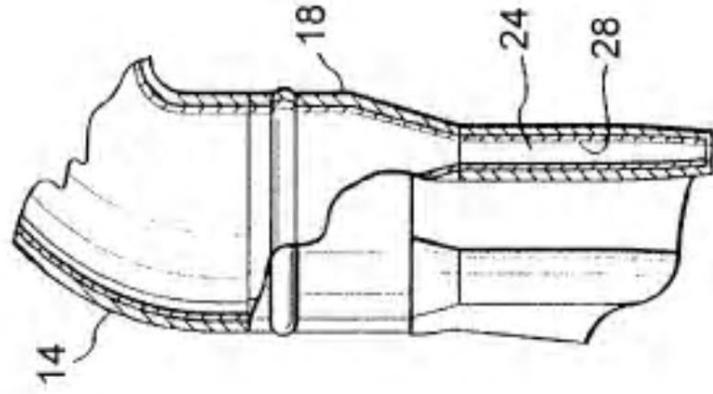


FIG. 7



②① N.º solicitud: 201230885

②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.06.2012

③② Fecha de prioridad: **07-06-2011**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C23C18/12** (2006.01)  
**B32B15/04** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WILHELM, P. y STEPHAN, D. "On-line tracking of the coating of nanoscaled silica with titania nanoparticles via zeta-potential measurements". Journal of Colloid and Interface Science. 293 (2006) 88-92.	1-10
A	US 2010112024 A1 (SHARMA PRAMOD K) 06.05.2010, párrafos [15],[28-43].	1-10
A	HINTZ, W. et al. "Surface-modification of Silica-particles by nano-scaled Titania-particles via Sol-Gel-Process" [en línea] 15.08.2010. [recuperado el 26.02.2013] Recuperado de Internet: <a href="http://www.mvt.ovgu.de/mvt_media/Votr%C3%A4ge/HintzWCTP6.pdf">http://www.mvt.ovgu.de/mvt_media/Votr%C3%A4ge/HintzWCTP6.pdf</a>	1-10
A	US 2010112024 A1 (SHARMA PRAMOD K) 06.05.2010, párrafos [23-38].	1-10

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  
28.02.2013

Examinador  
B. Aragón Urueña

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C23C, B32B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.02.2013

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WILHELM, P. y STEPHAN, D. "On-line tracking of the coating of nanoscaled silica with titania nanoparticles via zeta-potential measurements". Journal of Colloid and Interface Science. 293 (2006) 88-92.	2006
D02	US 2010112024 A1 (SHARMA PRAMOD K)	06.05.2010
D03	HINTZ, W. et al. "Surface-modification of Silica-particles by nano-scaled Titania-particles via Sol-Gel-Process" [en línea] 15.08.2010. [recuperado el 26.02.2013] Recuperado de Internet: <a href="http://www.mvt.ovgu.de/mvt_media/Vortr%C3%A4ge/HintzWCTP6.pdf">http://www.mvt.ovgu.de/mvt_media/Vortr%C3%A4ge/HintzWCTP6.pdf</a>	2010

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un procedimiento para formar un revestimiento de óxido.

El documento D01 divulga un procedimiento para el recubrimiento de partículas de sílice con nanopartículas de titania. El seguimiento del procedimiento de revestimiento se llevó a cabo midiendo el potencial zeta durante la adición de la suspensión de titania sobre las partículas de óxido.

El documento D02 divulga un procedimiento para el recubrimiento de titania sobre partículas de óxido metálicas presentes en una suspensión. En un modo de realización el sustrato cubierto es calentado a temperaturas mayores de 600°C. (ver párrafos 15,28-43)

El documento D03 divulga un modo de realizar el recubrimiento de partículas de sílice con nanopartículas de titania. Dichas nanopartículas son preparadas en una solución sol-gel de manera que se incorporan a una suspensión de sílice.

Ninguno de los documentos citados muestra un procedimiento para formar un revestimiento de óxido tal y como se recoge en la reivindicación 1 que además logre que el revestimiento tenga un potencial zeta menor o igual a una polaridad eléctrica de las partículas cargadas. Por tanto, la reivindicación 1, así como todas las dependientes (2-10), recogidas en la solicitud son nuevas y tienen actividad inventiva (Art. 6 y 8 Ley Patentes).