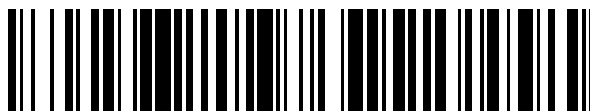


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 650**

51 Int. Cl.:

C23C 10/20 (2006.01)

C23C 10/02 (2006.01)

C23C 10/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2014 PCT/FR2014/050194**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14125188**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2014 E 14708612 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2956565**

54 Título: **Procedimiento de deposición de un revestimiento contra la corrosión a partir de una suspensión**

30 Prioridad:

13.02.2013 FR 1351228

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.01.2019

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (33.3%)
75 quai d'Orsay
75007 Paris, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%) y
UNIVERSITÉ DE LORRAINE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**RICHET, NICOLAS;
MAZET, THIERRY;
VILASI, MICHEL y
MATHIEU, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 697 650 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de deposición de un revestimiento contra la corrosión a partir de una suspensión

La presente invención se refiere a la realización de un revestimiento protector contra la corrosión sobre un sustrato que presenta cavidades.

5 Las técnicas de realización de revestimientos se pueden clasificar en tres grandes familias:

- la proyección térmica,
- la deposición química en fase de vapor, y
- la deposición física en fase de vapor.

10 Las técnicas de proyección térmica como la proyección térmica por plasma o por llama consisten en enviar las partículas fundidas o parcialmente fundidas, a gran velocidad, a la superficie de la pieza a proteger. El revestimiento se construye por capas sucesivas. Estas técnicas no son utilizables más que sobre superficies abiertas o fácilmente accesibles.

15 Las técnicas de deposición en fase de vapor utilizan un precursor gaseoso del revestimiento a realizar. Este precursor puede ser producido en proximidad directa de la superficie a revestir (cementación en paquete) o ser transportado a través de un gas sobre la superficie a revestir (fuera del paquete, CVD a partir de una botella o mezcla gaseosa, ...). Las principales dificultades encontradas para la cementación en paquete están relacionadas con el relleno de piezas que presentan una geometría compleja o dimensiones muy pequeñas (algunos mm) con el polvo de cemento (mezcla precursora del revestimiento). Las principales limitaciones de las técnicas que utilizan precursores gaseosos se refieren al rápido empobrecimiento de la mezcla gaseosa en especies reactivas, lo que da como resultado heterogeneidades en la composición química y/o en el espesor del revestimiento. Es muy difícil obtener un revestimiento homogéneo sobre grandes superficies o en geometrías complejas.

20 Las técnicas de deposición física en fase de vapor consisten en hacer evaporar el elemento o los elementos constitutivos del revestimiento antes de condensarlos en la superficie de la pieza a revestir. La evaporación se hace en general bombardeando un blanco con un haz de fuerte energía (electrones o iones). La distancia entre el blanco y la superficie a revestir es un parámetro importante para la homogeneidad del espesor del depósito. Estas técnicas son muy difícilmente utilizables sobre piezas de geometría compleja o sobre superficies no accesibles.

25 La intensificación de los procedimientos industriales lleva a utilizar los materiales en condiciones cada vez más severas y a reducir el tamaño de las piezas utilizadas.

30 En la mayor parte de los casos, es necesario proteger a las piezas de su entorno con un revestimiento. Como se ha indicado en los párrafos precedentes, las geometrías complejas y las superficies no accesibles plantean problemas para la realización de revestimientos con las técnicas tradicionales.

Es por lo tanto necesario desarrollar nuevas técnicas de deposición o adaptar las técnicas existentes a las nuevas limitaciones.

35 La cementación en paquete es un procedimiento muy antiguo para realizar un revestimiento sobre una pieza. Se coloca esta última en un lecho de polvo de cemento, que es una mezcla de productos capaces de generar una atmósfera reactiva a alta temperatura. Este cemento debe ser colocado cerca de la superficie a revestir para producir un revestimiento homogéneo en espesor y en composición química. Los revestimientos se realizan clásicamente sobre piezas que presentan cavidades de algunos centímetros rellenando la pieza con el polvo de cemento.

40 Sin embargo cuando las cavidades tienen tamaños característicos del orden de milímetros, y relaciones de apariencia (relación longitud/anchura) elevadas, la introducción del cemento es mucho más compleja. Esto es debido a que los procedimientos a partir de polvo, de tipo cementación en paquete se utilizan generalmente para piezas que no presentan ninguna dificultad de acceso o poca dificultad.

45 Por lo tanto, un problema que se plantea es mejorar los procedimientos de deposición de revestimiento sobre superficies de difícil acceso, es decir las superficies que presentan cavidades.

Una solución de la presente invención es un procedimiento de deposición de revestimiento sobre un sustrato que presenta al menos una cavidad, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

a) una etapa de molienda de un polvo de un agente activante y de un polvo del metal o de la aleación a depositar sobre el sustrato;

50 b) una etapa de mezcla de los polvos molidos en la etapa a) y de un líquido para formar una suspensión;

- c) una etapa de decapado de la parte del sustrato a revestir;
- d) una etapa de aplicación de la suspensión sobre la parte del sustrato a revestir;
- 5 e) una primera etapa de calentamiento del conjunto sustrato-suspensión a una temperatura comprendida entre 150 °C y 400 °C y durante un período de tiempo comprendido entre 20 y 60 minutos para eliminar al menos en parte el líquido;
- f) una segunda etapa de calentamiento del conjunto sustrato-suspensión procedente de la etapa e) a una temperatura comprendida entre 500 °C y la temperatura de fusión del elemento menos refractario del metal o de la aleación a depositar y durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 10 horas para hacer reaccionar el agente activante y el metal o la aleación a depositar;
- 10 g) una etapa de eliminación de los residuos pulverulentos; y
- h) una etapa de recuperación de un conjunto sustrato-revestimiento.
- Según una alternativa el procedimiento según la invención es un procedimiento de deposición de un revestimiento sobre un sustrato que presenta al menos una cavidad, que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- 15 a) una etapa de molienda de un polvo de un flujo de decapado y de un polvo del metal o de la aleación a depositar sobre el sustrato;
- b) una etapa de mezcla de los polvos molidos en la etapa a) y de un líquido para formar una suspensión;
- c) una etapa de decapado de la parte del sustrato a revestir;
- d) una etapa de aplicación de la suspensión sobre la parte del sustrato a revestir;
- 20 e) una primera etapa de calentamiento del conjunto sustrato-suspensión a una temperatura comprendida entre 50 °C y 300 °C y durante un período de tiempo comprendido entre 30 min y 5 h para eliminar al menos en parte el líquido;
- f) una segunda etapa de calentamiento del conjunto sustrato-suspensión procedente de la etapa e) a una temperatura superior a la temperatura de fusión del flujo de decapado durante un período de tiempo comprendido entre 20 min y 6 h para hacer reaccionar el flujo de decapado y el metal o la aleación a depositar;
- g) una etapa de eliminación de los residuos de polvo del flujo de decapado; y
- 25 h) una etapa de recuperación de un conjunto sustrato-revestimiento.
- Un agente activante es un compuesto que forma una especie gaseosa con el precursor del elemento a depositar. Esta especie gaseosa se va a depositar a continuación en la superficie de la pieza a revestir para formar el revestimiento. Los agentes activantes pueden ser fluoruros o cloruros.
- Según el caso, los dos procedimientos según la invención pueden presentar una o varias de las siguientes características:
- 30 - la etapa e) se realiza bajo una atmósfera renovada todos los x minutos siendo $1 \text{ min} \leq x \leq 20 \text{ min}$;
- la etapa f) se realiza bajo una atmósfera estática de gas neutro; siendo el gas neutro por ejemplo argón;
- en la etapa b) se añade al menos un compuesto orgánico a la mezcla;
- el compuesto orgánico se selecciona entre los aglutinantes, los lubricantes y los dispersantes;
- 35 - dicho procedimiento comprende entre la etapa e) y la etapa f) una etapa i) de calentamiento del conjunto sustrato-suspensión procedente de la etapa e) a una temperatura comprendida entre 400 °C y la temperatura de fusión del elemento menos refractario del metal o de la aleación a depositar y durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 10 horas para eliminar o degradar los compuestos orgánicos;
- la etapa i) se realiza bajo una atmósfera renovada todos los x minutos siendo $1 \text{ min} \leq x \leq 20 \text{ min}$;
- 40 - la etapa d) de aplicación se realiza por inmersión del sustrato en la suspensión; por inyección de la suspensión en la cavidad del sustrato; o por aplicación con un pincel de la suspensión en la cavidad del sustrato;
- la etapa g) de eliminación de los residuos se efectúa por vibración o lavado por soluciones acuosas;
- dicho procedimiento comprende después de la etapa h) una última etapa de calentamiento del conjunto sustrato-revestimiento a una temperatura comprendida entre 900 y 1200 °C y durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 5 horas;
- 45

- el sustrato presenta cavidades de diámetro equivalente mínimo e_{cm} y la etapa a) de molienda se realiza de manera que no se obtengan más que partículas que presentan un diámetro equivalente d tal como $d \leq e_{cm}/10$;

- el revestimiento del conjunto sustrato-revestimiento recuperado en la etapa h presenta un espesor comprendido entre 5 μm y 200 μm , preferiblemente entre 5 y 80 μm , más preferiblemente entre 20 y 60 μm ;

5 El sustrato se selecciona entre los intercambiadores de calor metálicos.

El tamaño de las partículas de cemento se puede medir por granulometría láser o tamizado con el fin de asegurar que ninguna partícula o aglomerado de partículas de cemento sobrepasa el tamaño requerido.

Puede ser necesaria una etapa de desaglomeración con el fin de "romper" los aglomerados de partículas elementales que puedan sobrepasar el tamaño requerido.

10 El tamaño de las partículas está clásicamente en la escala de 1 μm a 1 mm, preferiblemente de 1 μm a 100 μm .

El diámetro equivalente se define como el diámetro del cilindro o del círculo que se inscribe en la sección más pequeña que da acceso a la superficie a revestir. En efecto, esta última no tiene necesariamente una forma estándar.

La Figura 1 esquematiza las diferentes etapas del procedimiento según la invención.

15 La primera etapa (etapa a) es una etapa de molienda de un polvo de un agente activante y de un polvo del metal o de la aleación a depositar sobre el sustrato. Esta etapa de molienda permite obtener una granulometría adaptada a la pieza a revestir. Preferiblemente, que el sustrato presente cavidades de diámetro equivalente mínimo e_{cm} y la etapa a) de molienda se realice de manera que no se obtengan partículas que presenten un diámetro equivalente d tal como $d \leq e_{cm}/10$. Estos polvos deben poder ser dispersados de manera homogénea en la fase líquida. La presencia de aglomerados puede suponer un taponamiento de la entrada de las cavidades del sustrato. La principal dificultad consiste en dispersar polvos de diferentes naturalezas en el seno de una misma suspensión de manera que se obtenga una distribución homogénea de los elementos en la suspensión y un depósito homogéneo.

20

La segunda etapa (etapa b) es una etapa de mezcla de los polvos molidos en la etapa a), y de un líquido para formar una suspensión. Se pueden añadir a la suspensión compuestos orgánicos de tipo aglutinante o lubricante, en particular para favorecer la humectación sobre la superficie a revestir y para controlar el espesor depositado. Las características de la suspensión deben ser adaptadas igualmente a la técnica de aplicación elegida.

25

La tercera etapa (etapa c) es una etapa de decapado de la parte del sustrato a revestir. Sin decapado de la superficie de la pieza a revestir, no es posible ninguna deposición. El decapado permite una mejor adhesión del revestimiento sobre el sustrato y una mejor homogeneidad del depósito puesto que el precursor se descompone en la superficie de la pieza con un efecto catalítico de la superficie. Si hay impurezas, el depósito puede ser alterado.

30

La cuarta etapa (etapa d) es una etapa de aplicación de la suspensión sobre la parte de sustrato a revestir. La aplicación y en particular la aplicación en el interior de las cavidades del sustrato se puede realizar según diferentes procedimientos: inmersión del sustrato en la suspensión; inyección de la suspensión en la cavidad del sustrato; o aplicación con pincel de la suspensión en la cavidad del sustrato. Las zonas que no deben ser recubiertas pueden ser protegidas por una máscara que será retirada antes o durante las etapas de calentamiento. Después de la deposición de la suspensión en la superficie del sustrato, se puede eliminar el exceso si es necesario.

35

La quinta etapa (etapa e) es una primera etapa de calentamiento del conjunto sustrato-suspensión a una temperatura comprendida entre 50 °C y 300 °C y durante un período de tiempo comprendido entre 30 min y 5 h para eliminar al menos en parte el líquido. La temperatura se fija en función de la naturaleza del líquido (ejemplos: etanol, agua). Para facilitar la eliminación del líquido se puede introducir un barrido de gas en el interior de la pieza con el fin de renovar la atmósfera. Durante esta etapa el punto crítico es no degradar el depósito.

40

La siguiente etapa (etapa i) es una etapa intermedia puesto que depende de la presencia o no de compuestos orgánicos en la suspensión. Esta etapa es una etapa de calentamiento del conjunto sustrato-suspensión procedente de la etapa e) a una temperatura comprendida entre 400 °C y la temperatura de fusión del elemento menos refractario del metal o de la aleación a depositar y durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 10 horas para eliminar o degradar los compuestos orgánicos. Se podrá garantizar como para la eliminación del líquido, un barrido gaseoso para renovar la atmósfera y eliminar los productos de la degradación de los compuestos orgánicos.

45

La sexta etapa (etapa f) es una segunda etapa de calentamiento del conjunto sustrato-suspensión procedente de la etapa e) a una temperatura comprendida entre 500 °C y la temperatura de fusión del elemento menos refractario del metal o de la aleación a depositar (por ejemplo 660 °C para el aluminio) y durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 10 horas de manera que se haga reaccionar el agente activante y el metal o la aleación a depositar. Este tratamiento se realizará preferiblemente en atmósfera estática con el fin de evitar un empobrecimiento rápido de la atmósfera en el elemento formador del revestimiento (aluminio). Para esto, la cavidad o cavidades podrían ser tapadas. En este último caso, será necesario prestar una particular atención al aumento de

50

presión en la pieza. Se podrá igualmente colocar la cavidad abierta en un lecho de polvo de cemento para que este último sature la atmósfera de precursor del elemento o elementos a depositar.

- 5 Las etapas e) e i) podrán ser realizadas simultáneamente o sucesivamente en el caso en que la diferencia de temperatura entre la temperatura de la degradación de los compuestos orgánicos (etapa i) y la temperatura de la reacción entre el agente activante y el metal o la aleación a depositar (etapa f) es suficientemente importante (diferencia de temperatura comprendida entre 50-100 °C). En el caso contrario, se preferirá realizar la etapa e) independientemente de las etapas i) y f) que podrán ser realizadas simultáneamente.

La séptima etapa (etapa g) es una etapa de eliminación de los residuos pulverulentos. Se pueden utilizar varias técnicas tales como el lavado por soluciones acuosas, ataque químico, erosión,...

- 10 La octava etapa (etapa h) es una etapa de recuperación de un conjunto sustrato-revestimiento.

El procedimiento según la invención puede comprender una última etapa de calentamiento del conjunto sustrato-revestimiento a una temperatura comprendida entre 900 y 1200 °C y durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 5 horas.

La Figura 2 esquematiza las diferentes etapas del procedimiento alternativo.

- 15 Como el procedimiento alternativo es muy similar al procedimiento descrito precedentemente, se detallarán solamente las etapas que se modifican.

La primera etapa (etapa a) es una etapa de molienda de un polvo de un flujo de decapado y de un polvo del metal o de la aleación a depositar sobre el sustrato. Preferiblemente el flujo de decapado presenta un punto de fusión bajo, es decir... Un ejemplo de flujo de decapado es el K_3AlF_6 - $KAlF_4$.

- 20 La sexta etapa (etapa f) es una segunda etapa de calentamiento del conjunto sustrato-suspensión procedente de la etapa e) a una temperatura superior a la temperatura de fusión del flujo de decapado durante un período de tiempo comprendido entre 20 min y 6 h de manera que se haga reaccionar el flujo de decapado y el metal o la aleación a depositar.

- 25 Este procedimiento alternativo presenta la ventaja de permitir un tratamiento térmico a más alta temperatura que el primer procedimiento limitado por la temperatura de fusión la más baja de los elementos a depositar. Este grado de libertad puede ser interesante para la eliminación de los compuestos orgánicos utilizados para realizar la suspensión. En efecto, una temperatura de 600 a 800 °C puede ser necesaria en ciertos casos para degradar totalmente estos compuestos orgánicos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de deposición de un revestimiento sobre un intercambiador de calor metálico que presenta al menos una cavidad de diámetro equivalente mínimo e_{cm} que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- 5 a) una etapa de molienda de un polvo de un agente activante y de un polvo del metal o de la aleación a depositar sobre el intercambiador;
- b) una etapa de mezcla de los polvos molidos en la etapa a) y de un líquido para formar una suspensión;
- c) una etapa de decapado de la parte del intercambiador a revestir;
- d) una etapa de aplicación de la suspensión sobre la parte del intercambiador a revestir;
- 10 e) una primera etapa de calentamiento del conjunto intercambiador-suspensión a una temperatura comprendida entre 150 °C y 400 °C y durante un período de tiempo comprendido entre 20 y 60 minutos para eliminar al menos en parte el líquido;
- f) una segunda etapa de calentamiento del conjunto intercambiador-suspensión procedente de la etapa e) a una temperatura comprendida entre 500 °C y la temperatura de fusión del elemento menos refractario del metal o de la aleación a depositar y durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 10 horas para hacer reaccionar el agente
- 15 g) una etapa de eliminación de los residuos pulverulentos; y
- h) una etapa de recuperación de un conjunto sustrato-revestimiento,
- siendo realizada la etapa a) de molienda de manera que no se obtengan más que partículas que presentan un diámetro equivalente d tal como $d \leq e_{cm}/10$.
- 20 2. Procedimiento de deposición de un revestimiento sobre un intercambiador de calor metálico que presenta al menos una cavidad de diámetro equivalente mínimo e_{cm} que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- a) una etapa de molienda de un polvo de un flujo de decapado y de un polvo del metal o de la aleación a depositar sobre el intercambiador;
- b) una etapa de mezcla de los polvos molidos en la etapa a) y de un líquido para formar una suspensión;
- 25 c) una etapa de decapado de la parte del intercambiador a revestir;
- d) una etapa de aplicación de la suspensión sobre la parte del intercambiador a revestir;
- e) una primera etapa de calentamiento del conjunto intercambiador-suspensión a una temperatura comprendida entre 50 °C y 300 °C y durante un período de tiempo comprendido entre 30 min y 5 h para eliminar al menos en parte el líquido;
- 30 f) una segunda etapa de calentamiento del conjunto intercambiador-suspensión procedente de la etapa e) a una temperatura superior a la temperatura de fusión del flujo de decapado durante un período de tiempo comprendido entre 20 min y 6 h para hacer reaccionar el flujo de decapado y el metal o la aleación a depositar;
- g) una etapa de eliminación de los residuos de polvo del flujo de decapado; y
- h) una etapa de recuperación de un conjunto intercambiador-revestimiento,
- 35 siendo realizada la etapa a) de molienda de manera que no se obtengan más que partículas que presentan un diámetro equivalente d tal como $d \leq e_{cm}/10$.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la etapa e) se realiza bajo una atmósfera renovada todos los x minutos siendo $1 \text{ min} \leq x \leq 20 \text{ min}$.
- 40 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la etapa f) se realiza bajo una atmósfera estática de gas neutro; siendo el gas neutro por ejemplo argón.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la etapa b) se añade al menos un compuesto orgánico a la mezcla.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto orgánico se selecciona entre los aglutinantes, los lubricantes y los dispersantes.

- 5 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque dicho procedimiento comprende entre la etapa e) y la etapa f) una etapa i) de calentamiento del conjunto intercambiador-suspensión procedente de la etapa e) a una temperatura comprendida entre 400 °C y la temperatura de fusión del elemento menos refractario del metal o de la aleación a depositar y durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 10 horas para eliminar o degradar los compuestos orgánicos.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la etapa i) se realiza bajo una atmósfera renovada todos los x minutos siendo $1 \text{ min} \leq x \leq 20 \text{ min}$.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la etapa d) de aplicación se realiza:
- por inmersión del intercambiador en la suspensión;
- 10 - por inyección de la suspensión en la cavidad del intercambiador; o
- por aplicación con un pincel de la suspensión en la cavidad del intercambiador.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la etapa g) de eliminación de los residuos se efectúa por vibración o lavado por soluciones acuosas.
- 15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicho procedimiento comprende después de la etapa h) una última etapa de calentamiento del conjunto intercambiador-revestimiento a una temperatura comprendida entre 900 y 1200 °C y durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 5 horas.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el revestimiento del conjunto intercambiador-revestimiento recuperado en la etapa h) presenta un espesor comprendido entre 5 μm y 200 μm , preferiblemente entre 5 y 80 μm , más preferiblemente entre 20 y 60 μm .
- 20

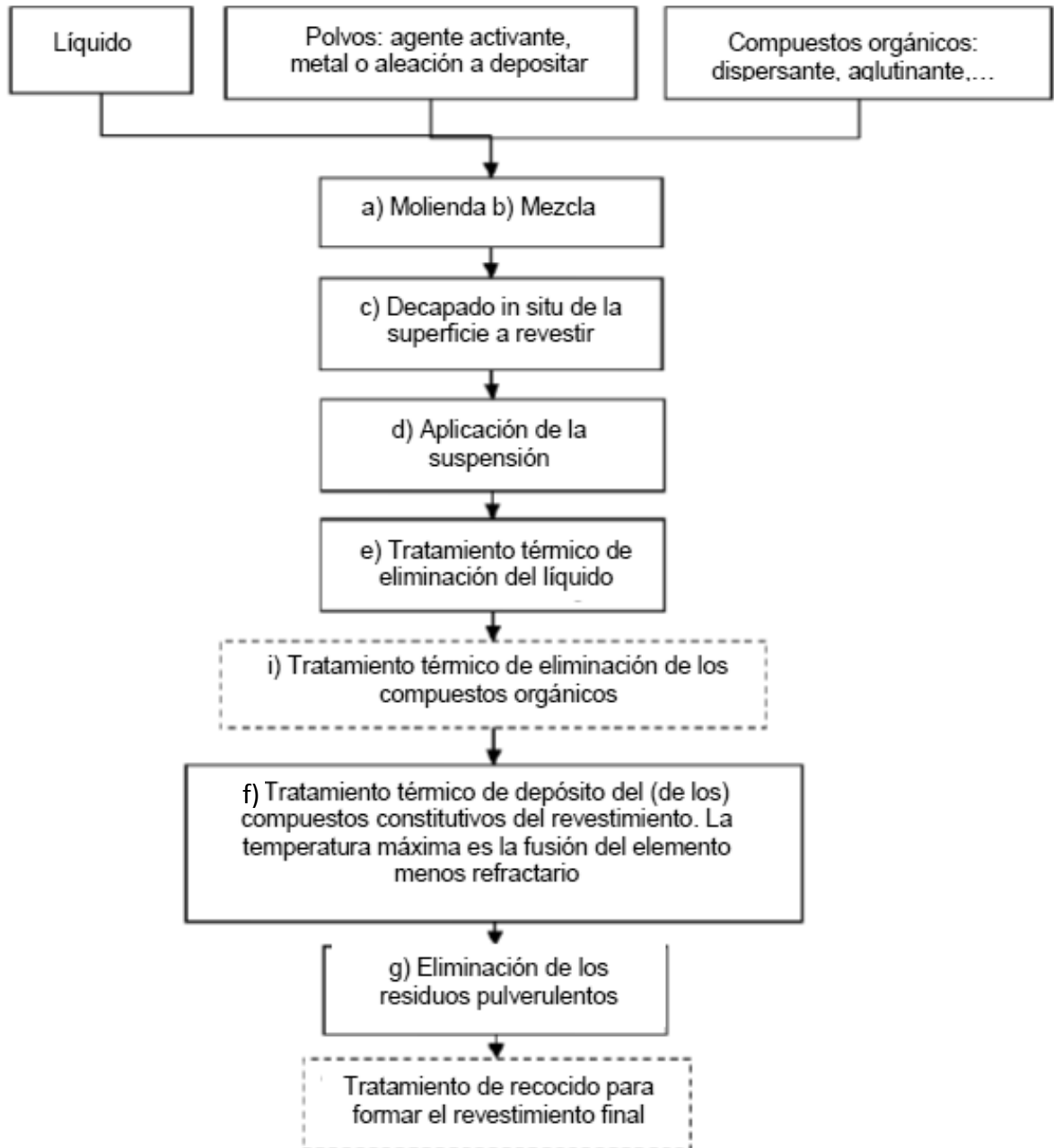


Figura 1

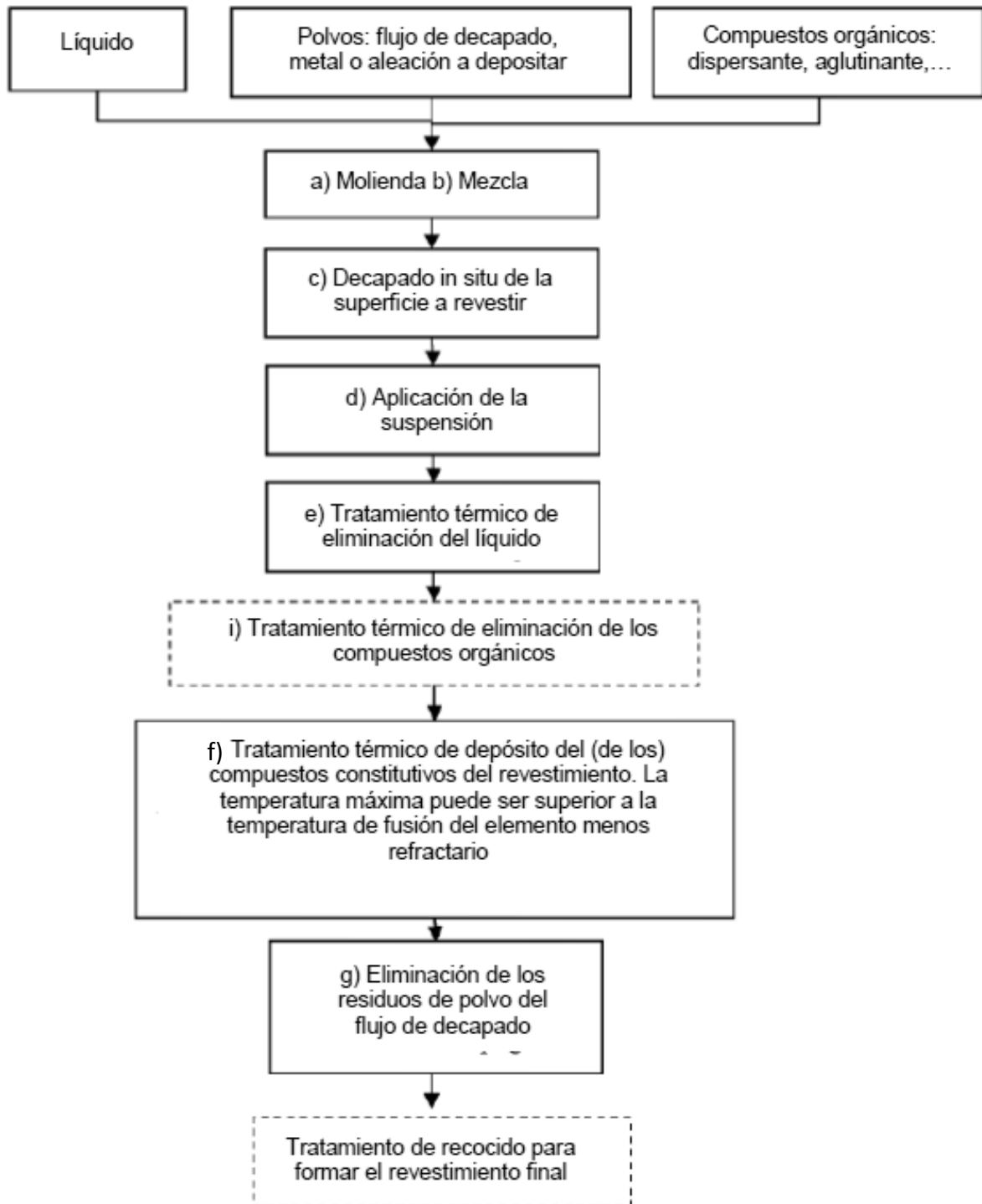


Figura 2