

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 151 405**

② Número de solicitud: 009801574

⑤ Int. Cl.⁷: C23C 14/16

C23C 14/50

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **20.07.1998**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2000**

Fecha de concesión: **29.05.2001**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **01.07.2001**

④ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.07.2001

⑦ Titular/es: **Universidad de Sevilla
Vicerrectorado de Investigación
Valparaíso, 5 2ª Plta.
41013 Sevilla, ES**

⑦ Inventor/es:
**Odriozola Gordón, José Antonio y
Paul Escolano, Antonio**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables.

La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante la modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos, con o sin oxidación previa, por el que se consiguen mejoras de la resistencia a la oxidación en aire a temperaturas superiores a 650°C.

El procedimiento consiste en la adición de lantánidos a la superficie de aceros y consta de las siguiente etapas:

- Atomización de una sal de lantánidos mediante ondas ultrasónicas.
- Arrastre de las microgotas atomizadas en la etapa anterior mediante un flujo de gas portador.
- Evaporación del solvente y deposición de la sal de lantánidos sobre el acero inoxidable mediante calentamiento en horno de las microgotas atomizadas y arrastradas con el gas portador.

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

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 151 405 B1

DESCRIPCION

Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidable.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es un procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante la modificación superficial de dicho acero por adición de ciertos elementos. Mediante el procedimiento desarrollado se consiguen mejoras de la resistencia a la oxidación en aire a temperaturas superiores a 650°C.

Estado de la técnica

Son muchos y muy estudiados los fenómenos físicos y químicos en los que un pequeño porcentaje de algún compuesto o elemento lleva asociado un gran cambio en las propiedades globales de un sistema. En metalurgia son numerosos los estudios relacionados con los elementos traza que, a pesar de encontrarse en muy poca cantidad, afectan las propiedades de las aleaciones, tanto mecánicas como de resistencia a la corrosión o a la oxidación en diversos medios. Es conocido el llamado efecto de los elementos reactivos (REE), que consiste en una mejora considerable de la resistencia a la oxidación a alta temperatura de ciertos materiales metálicos y aleaciones después de añadir pequeñas cantidades de ciertos elementos como ytrio, cerio o lantano (Patentes UK-459848 y LTK-574088).

El único requisito que deben cumplir las aleaciones para que se dé el REE es que formen capas de óxidos de cromo (Cr_2O_3) o aluminio (Al_2O_3) a altas temperaturas. Este efecto se conoce desde 1937 y, hasta la fecha no existe ninguna teoría ni modelo que explique de forma completa el mecanismo por el que se produce el REE. J. Stringer, *Mat. Sci. Eng., A 120, 1989, 129-137*. A pesar de la cantidad de estudios realizados sobre el tema y de las diversas posibilidades que existen para poder conseguir técnicamente el REE (microaleación, dispersión de óxidos, recubrimiento superficial o implantación iónica) son muy pocas las aleaciones comerciales que se aprovechan de este efecto, y por ende muy caras. El principal motivo para esta carencia es el elevado coste de los procesos de producción, bien sea por los problemas que provoca la microaleación con este tipo de elementos reactivos, lo que indudablemente encarece el producto final, o por el alto coste del proceso en sí, como ocurre con los métodos de recubrimiento superficial.

Existen alternativas al empleo de los elementos reactivos para mejorar el carácter refractario de las aleaciones y en la actualidad son numerosas las que se pueden encontrar comercialmente y se emplean en diversos procesos productivos que requieren altas temperaturas, típicamente por encima de 1100°C. La gran mayoría de ellas tienen un elevado contenido en níquel, lo que las hace extremadamente caras para ciertas aplicaciones a temperaturas intermedias entre 700°C y 1100°C, ya que es un material de elevado costo y con precios continuamente crecientes en el mercado.

Se ha desarrollado (patente española ES-A-2 112 154) un procedimiento para modificar la superficie de un acero inoxidable para mejorar

su comportamiento refractario. El procedimiento comprende someter al material a tratar a un ataque químico por inmersión en un baño constituido por una solución de un persulfato, un permanganato, un dicromato o una solución de CrO_3/H_2SO_4 , capaz de alterar las superficies del material y crear unas capas formadas por óxidos hidratados, susceptibles de captar cationes reactivos por inmersión en otros baños de soluciones acuosas de sales de dichos cationes. El material obtenido, con las capas superficiales modificadas, tiene un campo de aplicación refractaria más amplio que el que le corresponde por su aleación.

El objetivo principal de la presente invención es desarrollar un procedimiento de deposición superficial de óxidos de elementos reactivos sobre aceros inoxidables que sea de fácil aplicación a nivel industrial y de bajo coste y que permita, en lo posible, mejorar el comportamiento refractario de estos aceros, entendiendo por comportamiento refractario una mejora de la resistencia a la oxidación en aire a temperaturas de servicio por encima de las consideradas máximas para estos aceros, es decir, por encima de 650°C.

Explicación de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables. Dicho procedimiento consiste en la modificación superficial de los aceros por adición de lantánidos y consta de las siguientes etapas:

- a) atomización de una sal de lantánidos mediante ondas ultrasónicas
- b) arrastre de las microgotas atomizadas en la etapa anterior mediante un flujo de gas portador.
- c) evaporación del solvente y deposición de la sal de lantánidos sobre el acero inoxidable mediante calentamiento en horno de las microgotas atomizadas y arrastradas con el gas portador.

Preferentemente el procedimiento de la invención incluye una oxidación de los aceros previa a la deposición de la sal de lantano. Dicha oxidación previa se puede llevar a cabo mediante tratamiento térmico en aire sintético a 1173 K durante 2 minutos o bien en condiciones similares a las empleadas en la deposición sustituyendo la solución de sales de lantánidos por disoluciones altamente oxidantes, concretamente peróxido de hidrógeno (30 %) y dicromato potásico (1 g/l) atomizadas en flujo de nitrógeno. Las condiciones empleadas para la preoxidación con agentes oxidantes son las siguientes:

Solución peróxido (H_2O_2)

- Temperatura: 473K
- Tiempo: 20 minutos
- Flujo de nitrógeno: 3 l/min

Solución de dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$)

- Temperatura: 473K
- Tiempo: 10 minutos

- Flujo de nitrógeno: 3 l/min

El proceso de deposición objeto de la presente invención se puede controlar actuando sobre los siguientes parámetros:

- Frecuencia o intensidad de la vibración del generador de ultrasonidos
- Naturaleza del disolvente y soluto y concentración de la disolución
- Flujo y naturaleza del gas portador
- Temperatura del horno
- Tiempo de deposición

Para determinar los valores óptimos de estos parámetros se han variado los mismos en un rango amplio que, al mismo tiempo, contempla variables aplicables en procesos industriales a gran escala, según se indica en la descripción detallada de la invención.

Breve descripción de la figura

La Fig. 1 muestra un esquema del dispositivo empleado para la deposición superficial de sales de lantánidos sobre aceros inoxidable.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento de deposición de la sal de lantánidos sobre la superficie del acero inoxidable se lleva a cabo en un dispositivo cuyo esquema se muestra en la Fig. 1, y consiste en la atomización de una solución (2) mediante ondas ultrasónicas generadas por un piezoeléctrico (1) lo que da lugar a la formación de un aerosol (3) arrastrado por un gas portador (4). Dicho gas portador arrastra la solución atomizada a través de un horno (5) donde se evapora el solvente hasta depositarse sobre la superficie de la muestra (6) situada a la salida del horno (5).

La geometría del sistema permite enfocar la onda ultrasónica sobre la superficie de la muestra. La frecuencia e intensidad de vibración se regulan mediante un generador que permite obtener un tamaño de gota óptimo con una distribución estrecha. Cuando un haz de ultrasonidos se enfoca sobre la superficie de un líquido, los efectos combinados de cavitación en el interior del líquido y de las vibraciones superficiales generan un aerosol formado por microgotas. El diámetro de las gotas depende de la frecuencia de vibración y la intensidad de la onda ultrasónica influye en la cantidad de microgotas liberadas de la superficie.

El aerosol generado sobre la superficie de la disolución se arrastra mediante un flujo de gas portador de forma que al atravesar el horno se vaporiza el disolvente y libera la sal, ésta reacciona con la superficie del acero donde queda adherida formando una capa fina.

El proceso se puede controlar adecuadamente actuando sobre los siguientes parámetros:

Frecuencia e intensidad de la vibración del generador de ultrasonidos

Se controlan directamente sobre el generador de ultrasonidos. Sus valores se fijan de forma que se obtenga una cantidad de aerosol suficiente.

Naturaleza del disolvente

La naturaleza del disolvente se ha elegido considerando la capacidad de disolución de sales fónicas. Así, se ha pretendido que el momento dipolar y la constante dieléctrica del mismo sean suficientes para solventar cationes y aniones al tiempo que se produzca una adecuada disociación de la sal precursora. Dentro del rango de disolventes utilizables se han seleccionado tres: acetona, metanol y agua desionizada.

Concentración de la disolución

La concentración de la disolución afecta considerablemente a la formación de pares de iones y, por consiguiente, puede determinar el tamaño de las partículas depositadas. Se han utilizado en todos los casos disoluciones diluidas a fin de conseguir una buena disociación de la sal precursora y se han ensayado valores de la concentración comprendidos entre 0.05 y 0.1 M

Naturaleza del soluto

La naturaleza del soluto debe cumplir el requerimiento de que la sal soluble de lantánidos forme óxidos a alta temperatura y que al mismo tiempo no contenga cationes que puedan alterar las propiedades del sustrato. Así, el contenido en cloro o azufre de la sal precursora puede afectar negativamente al material produciendo, por ejemplo fenómenos de corrosión por picadura. Un factor adicional es la necesidad de utilizar una sal con posibilidades de uso industrial de coste no excesivamente elevado. La más utilizada ha sido nitrato de lantano hexahidrato, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Naturaleza del gas portador

Se ha empleado generalmente nitrógeno. Esta elección se realiza en base a las siguientes consideraciones:

- El volumen de gas empleado es generalmente elevado por lo que debe ser económico y de fácil adquisición.
- Deben obviarse, al menos en una etapa inicial, gases que conduzcan a fenómenos de oxidación a altas temperaturas simultáneos al proceso de deposición, ya que esto conduciría a dificultades adicionales en la interpretación de los resultados especialmente si la temperatura es elevada. Debe considerarse que la temperatura de servicio máxima de los aceros inoxidables empleados como sustrato es de unos 923 K y que la descomposición del nitrato puede ocurrir a temperaturas próximas a esta.

Flujo de gas portador y temperatura del horno

Para que el proceso de deposición sea similar a un proceso de deposición química de vapores es necesario que el tiempo de residencia del aerosol en la zona del reactor en la que se va a producir la deposición sea pequeño a fin de evitar en lo posible reacciones secundarias. Al mismo tiempo, la temperatura del horno debe ser suficiente para evaporar el disolvente y permitir el contacto del vapor reactivo con la superficie del material. Se han ensayado condiciones de flujo de gas portador entre 1 y 6 $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ y temperaturas que oscilan entre 373 y 623 K.

Tiempo de deposición

Finalmente la cantidad de material depositado en unas determinadas condiciones va a depender

del tiempo de interacción. Esta variable viene condicionada, por tanto, por la cantidad de elemento depositado necesaria para producir el llamado efecto de los elementos reactivos (REE). Se ha descrito que la cantidad necesaria para producir dicho efecto es del orden del 0,1 %, incluso inferior, en peso de dicho elemento no conduciendo a ninguna mejora del comportamiento cantidades superiores. en base a estas consideraciones se ha variado dicho tiempo de deposición entre 2 y 15 minutos.

A la vista de los resultados obtenidos en las distintas pruebas realizadas se pueden hacer las siguientes consideraciones:

- Cuando se emplea acetona como disolvente no se produce deposición de microgotas.
- Para temperaturas por encima de 573 K la deposición de las microgotas es muy poco homogénea independientemente del tiempo y el flujo empleados.
- Para temperaturas por debajo de 473 K no se produce deposición.
- Para tiempos de deposición cortos ($t < 5$ minutos) se produce muy poca deposición, solo se observan algunas microgotas aisladas.
- Para tiempos de deposición por encima de 15 minutos se observan inhomogeneidades en la deposición y la formación de granulos del óxido especialmente a temperaturas más altas.
- Para flujos menores de 3 l/min se produce

muy poca o ninguna deposición, incluso para tiempos largos.

- Para flujos mayores de 5 l/min apenas se observan algunas microgotas aisladas en la superficie del acero.
- Una concentración de sal de lantano 0,05 M en metanol no produce buenos recubrimientos, incluso para tiempos largos.

Modo preferente de realización de la invención

Acero inoxidable AISI 304 se somete a preoxidación utilizando para ello el procedimiento de deposición de una solución de 1 g/l de dicromato potásico en un flujo de nitrógeno de 3 l/min durante 10 min a 473 K. Bajo estas condiciones, después de la preoxidación, la muestra presenta una ligera coloración dorada, indicativa de la presencia de una capa de óxidos de muy poco espesor.

Sobre la muestra así preparada se ha depositado nitrato de lantano hexahidrato, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disuelto en agua desionizada a concentración 0,1 M, mediante la formación de un aerosol en nitrógeno (3 l/min de flujo) y posterior deposición en horno a 473 K durante 10 min.

Este método de modificación superficial de acero inoxidable AISI 304 mediante adición de lantano permite elevar la temperatura de servicio de la aleación convencional en 300°C. El método de deposición es de bajo coste ya que parte de disoluciones acuosas de nitrato de lantano a temperaturas moderadas (200°C) y tiempos de deposición cortos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos, **caracterizado** porque dicho procedimiento consta de las siguientes etapas:

- a) atomización de una solución de una sal de lantánidos mediante ondas ultrasónicas.
- b) arrastre de las microgotas atomizadas en la etapa anterior mediante un flujo de gas portador.
- c) Evaporación del solvente y deposición de la sal de lantánidos sobre el acero inoxidable mediante calentamiento en horno de las microgotas atomizadas y arrastradas con nitrógeno.

2. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el acero se oxida previamente a la deposición de la sal de lantánidos.

3. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la preoxidación se lleva a cabo mediante tratamiento térmico en aire sintético a 1173 K durante 2 minutos.

4. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la preoxidación se lleva a cabo mediante tratamiento a 473 K durante 20 minutos con solución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30 % atomizada en un flujo de 3 l/min de nitrógeno.

5. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos, según reivindicación 2, **caracterizado** porque la preoxidación se lleva a cabo mediante tratamiento a 473 K durante 10 minutos con solución de dicromato potásico (K₂Cr₂O₇) de 1 g/l atomizada en un flujo de 3 l/min de nitrógeno.

6. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el disolvente utilizado es de naturaleza polar.

7. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el disolvente utilizado es agua desionizada.

8. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el disolvente utilizado es acetona.

9. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el disolvente utilizado es metanol.

10. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la concentración de la sal de lantánidos en la disolución está comprendida entre 0.01 y 1 M.

11. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque la sal de lantánidos utilizada es una sal de lantano.

12. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la sal de lantano utilizada es nitrato de lantano hexahidrato.

13. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el gas portador es aire.

14. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el gas portador es nitrógeno.

15. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el gas portador es un gas noble.

16. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque el flujo de gas portador utilizado está comprendido entre 1-6 l/min.

17. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** porque la evaporación del solvente y deposición de la sal de lantánidos en el horno se produce a una temperatura comprendida entre 50 y 500°C.

18. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque el tiempo de deposición en el horno está comprendido entre 1 segundo y 24 horas.

19. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables mediante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según la reivindicación 18,

caracterizado porque el tiempo de deposición en el horno está comprendido entre 2 y 20 minutos.

20. Procedimiento para mejorar el comportamiento refractario de aceros inoxidables me-

dante modificación superficial de dicho acero por adición de lantánidos según la reivindicación 19, **caracterizado** porque el tiempo de deposición en el horno está comprendido entre 5 y 15 minutos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

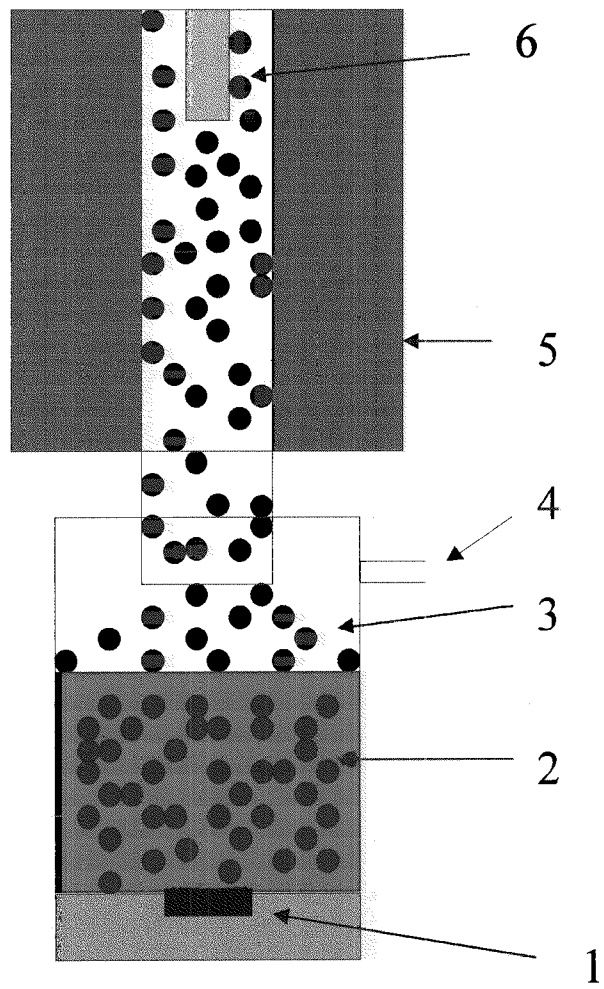


FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

① ES 2 151 405

② N.º solicitud: 009801574

③ Fecha de presentación de la solicitud: 20.07.1998

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C23C 14/16, 14/50

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 331284 A (BRITISH PETROLEUM CO.) 06.09.1989, ejemplos.	1-20
A	WO 9611290 A (MCMASTER UNIVERSITY) 18.04.1996, resumen.	1-20
A	BASE DE DATOS WPI, Derwent Publications Ltd., AN 1994-330512, JP 06-256925 A (NIPPON STEEL CORP.) 13.09.1994, resumen.	1-20
A	FR 2676752 A (IRSID) 27.11.1992, reivindicaciones.	1-20

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 n.º:

Fecha de realización del informe

30.10.2000

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/1