



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 430**

51 Int. Cl.:
C23C 16/24 (2006.01)
C23C 16/12 (2006.01)
C23C 16/14 (2006.01)
C23C 16/56 (2006.01)
C23C 10/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05801419 .2**
96 Fecha de presentación : **24.10.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1828432**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54 Título: **Procedimiento de protección anticorrosiva de piezas fabricadas con acero térmicamente resistente.**

30 Prioridad: **27.10.2004 DE 10 2004 053 502**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es: **Universität Stuttgart**
Keplerstrasse 7
70174 Stuttgart, DE

72 Inventor/es: **Berreth, Karl;**
Lyutovich, Abram y
Maile, Karl

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 313 430 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).

ES 2 313 430 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de protección anticorrosiva de piezas fabricadas con acero térmicamente resistente.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la protección anticorrosiva de piezas de acero térmicamente resistente, en especial para la protección anticorrosiva de tubos de caldera fabricados con acero al cromo.

10 Los tubos de recalentador en calderas calentadas con carbón de centrales eléctricas térmicas están expuestos a la oxidación por el lado que está en contacto con el agua. La capa de óxido produce una peor transición térmica del medio vapor al tubo, de modo que la temperatura del metal sube y, debido a la fluencia, el tubo puede fallar de modo prematuro. Los tubos que se emplean en un horno de craqueo de etileno tienen que limpiarse regularmente para eliminar el depósito de C que crece en su superficie interior, dicho depósito, como se ha dicho, provoca un empeoramiento de la transición térmica. El carbono del etileno se difunde hacia el material base del tubo y provoca su degradación, es decir, reduce la resistencia del material. Ambos efectos conducen a un fallo prematuro del tubo o bien a un coste importante de reparación y a la reducción del tiempo productivo.

15 Hasta ahora se han empleado aceros como materiales de los tubos, dichos aceros tienen un contenido elevado de cromo y por tanto mejor comportamiento en la oxidación, o bien la temperatura del valor se situaba como máximo en 550°C, de modo que este efecto no surgiera. Sin embargo, los altos grados de eficacia de las centrales térmicas modernas solamente son posibles cuando la temperatura del valor supera los 600°C. Por este motivo es necesario emplear aceros de contenido reducido de cromo y, por tanto, con mejores resistencias a largo plazo, pero también con peor comportamiento en la oxidación. Las posibilidades de lograr la resistencia deseada a la oxidación con una composición de aleación mejor son técnicamente limitadas, porque los elementos que aumentan la resistencia a la oxidación pueden reducir al mismo tiempo la resistencia a largo plazo que se necesita imprescindiblemente. Los aceros actualmente disponibles en el mercado, destinados como tubos de caldera a un intervalo de aplicación de 580°C y más no presentan en su conjunto una estabilidad suficiente a la oxidación en el lado que está en contacto con el agua.

Existe, pues, la necesidad de un procedimiento para aumentar la resistencia a la corrosión de este tipo de aceros.

20 Por el documento EP 0 509 907 B se conoce un procedimiento para depositar un recubrimiento de difusión de silicio o un recubrimiento de revestido de la superficie del acero, en el que se purifica, se pule y se desgasifica la superficie del acero. A continuación se somete el acero por un proceso CVD a un tratamiento de difusión de silicio a una temperatura entre 650°C y 1000°C empleando un silano (SiH₄). El silano puede diluirse con un gas portador, por ejemplo el argón, helio y/o hidrógeno o emplearse sin diluir. De este modo se genera una concentración de silicio en la capa de cobertura de más del 7% en peso hasta un 14,5% en peso.

25 Un procedimiento de este tipo solamente puede aplicarse a escala industrial con un coste muy elevado, debido a las grandes cantidades de silano que se necesitan y debido a que el silano es autoinflamable. Una capa de silicio generada de este modo en la zona de la superficie, con una concentración tan alta, conduce a la fragilización y puede reventar (desconcharse) fácilmente durante el uso continuo, sobre todo cuando se producen cambios de temperatura. Un procedimiento de este tipo no es adecuado en particular para proteger aceros de bajo contenido de cromo de tubos de caldera contra la corrosión en el lado que está en contacto con el agua.

30 Por la patente US-5 089 061 A se conoce un procedimiento continuo para la fabricación de fleje de acero con alto contenido de silicio, en el que el fleje de acero se trata por CVD a temperaturas entre 1023°C y 1200°C en una atmósfera de gases no oxidantes, que contiene del 5 al 35% molar de SiCl₄. A continuación se somete la chapa a un tratamiento de difusión a una temperatura elevada en una atmósfera no oxidante, con el fin de efectuar la difusión del silicio. Durante el tratamiento se forma cloruro de hierro, que es indeseable para la protección anticorrosiva, con lo cual se acentúa la propensión a la corrosión. Para el tratamiento de la superficie interior de los tubos, el procedimiento conocido no es adecuado.

35 Por la ponencia de K. Maile, K. Berreth, A. Lyutovich: "Modifizierung der Stahloberfläche mittels CVD und chemischer Konversion zum Schutz de Kesselrohren vor wasserseitiger Korrosion" (modificación de la superficie de acero por CVD y conversión química para proteger los tubos de calderas de la corrosión por el lado que está en contacto con el agua), en la convención de expertos VGB "Werkstoffe und Qualitätssicherung" (materiales y aseguramiento de calidad), 10 y 11 de marzo de 2004, Zeche Zollern II/IV, Dortmund, se sabe que la superficie interior de tubos del material X10CrMoVNb9-1 puede protegerse contra la corrosión con un tratamiento CVD. Durante la reacción del SiCl₄ y el H₂ con la superficie del acero, el silicio se difunde a una temperatura de proceso de 1050°C hacia el interior del acero. Se forma una capa, próxima a la superficie, enriquecida en Si, que tiene un mejor comportamiento contra la corrosión y contra la formación de cascarilla. El exceso de Si se transforma con NH₃ en Si₃N₄. En la capa de la superficie se forma una fase ferrítica y el contenido del silicio deberá reemplazar al hierro hasta en un 5%, mientras que el contenido de cromo permanece prácticamente invariable.

40 Con el procedimiento descrito es posible fundamentalmente una protección anticorrosiva de la superficie interior de los tubos de caldera, pero continúa existiendo el problema del cloro liberado, que puede repercutir negativamente en la protección anticorrosiva. Tampoco se ha publicado con detalle cómo puede lograrse realmente la protección anticorrosiva perseguida.

ES 2 313 430 T3

La invención se propone, pues, como objetivo el desarrollo de un procedimiento para una mejor protección anticorrosiva de piezas de acero térmicamente resistente, en especial para la protección anticorrosiva de tubos de caldera fabricados con acero al cromo, con el que se puede conseguir una protección anticorrosiva más segura y de un modo sencillo y fiable. Para ello se tienen que satisfacer el mayor número posible de exigencias de calidad, que se plantean en especial a los aceros térmicamente resistentes, empleados para la fabricación de tubos de caldera de centrales térmicas que funcionan a temperaturas de hasta 600°C y más.

Este objetivo se alcanza según la invención con un procedimiento para la protección anticorrosiva de piezas de acero térmicamente resistente, en especial para la protección anticorrosiva de tubos de caldera fabricados con acero al cromo, en el que la superficie a proteger se trata por un procedimiento de deposición, en especial por un procedimiento CVD, con un gas que contiene al gas de tratamiento, con preferencia en una atmósfera no oxidante, a una temperatura entre 1000°C y 1200°C, dicho tratamiento con el gas se realiza en varios ciclos sucesivos y con ciclos de difusión intercalados entre los ciclos de tratamiento, dicho gas de tratamiento se elige entre el grupo formado por los cloruros de los elementos de los grupos IIb, IIIb, IVa y IVb del Sistema Periódico y dicho gas de tratamiento se elige con preferencia entre el grupo formado por el SiCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 y ZnCl_2 .

El objetivo perseguido por la invención se consigue plenamente de este modo.

Según la invención, la liberación pulsante del medio de tratamiento, por ejemplo el silicio, del gas de tratamiento se consigue en ciclos de tratamiento, que van seguidos por ciclos de difusión, de modo que es posible una breve acción del medio de tratamiento, que es suficientemente grande para garantizar una velocidad de difusión suficiente hacia el interior del acero. Después de cada ciclo de tratamiento, en el siguiente ciclo de difusión se efectúan a través de la "eliminación del cloro" la difusión del medio de tratamiento y la redifusión del cromo. Con este ciclo de difusión se consigue una concentración homogénea de cromo y la cesión del cloro, que es negativo desde el punto de vista de la protección anticorrosiva.

Como gas de tratamiento se emplea con preferencia el SiCl_4 , que conduce a la liberación de silicio como medio de tratamiento. Sin embargo, como alternativa pueden emplearse también el TiCl_4 , el AlCl_3 y/o el ZnCl_2 , lo cual conduce a la liberación del titanio, aluminio o bien del cinc, que actúan de modo similar al silicio. Es posible también el uso de otros cloruros de los elementos de los grupos IIb, IIIb, IVa y IVb del Sistema Periódico.

Con el procedimiento de la invención se asegura que se conservan la soldabilidad y la flexibilidad ventajosas del acero, por ejemplo del acero P91. También los cordones de soldadura y las piezas dobladas (es decir, deformadas en frío) pueden tratarse con el procedimiento de la invención.

En una forma de ejecución ventajosa ulterior de la invención, los ciclos de difusión que siguen a los ciclos de tratamiento son por lo menos tan largos como los ciclos de tratamiento y con preferencia son más largos que los ciclos de tratamiento.

Los ciclos de tratamiento pueden durar por ejemplo de 5 a 120 segundos, con preferencia de 10 a 30 segundos.

Los ciclos de difusión tendrán una duración que será por ejemplo de 1,0 a 3,0 veces, con preferencia de 1,5 a 2,5 veces, por ejemplo una duración doble que los ciclos de tratamiento.

Se realizan con preferencia de 5 a 60 ciclos de tratamiento, con mayor preferencia de 10 a 50, con preferencia especial de 20 a 40, con preferencia muy especial de 25 a 35 ciclos de tratamiento.

Con ciclos de tratamiento más cortos y un número más elevado de los mismos se puede evitar la sobresaturación de la fase gaseosa, que podría conducir a la formación de cristales en la superficie. Los cristales depositados del medio de tratamiento, por ejemplo los cristales de silicio, los cristales de titanio o los cristales de aluminio sobre la superficie no son desventajoso de por sí, pero actúan como barrera que impide la difusión.

Como gas portador para el gas que lleva al gas de tratamiento, por ejemplo el SiCl_4 , se emplea con preferencia un gas reductor, con preferencia un gas que contiene hidrógeno o hidrógeno puro.

El tratamiento puede realizarse también a baja presión, por debajo de 1 bar.

De este modo se puede reducirse el consumo de hidrógeno. De todos modos, el gas de tratamiento que se emplea se acarrea con una bomba de vacío, por lo cual en este caso es necesaria la purificación o el filtrado.

El tratamiento puede combinarse además con una carburización. Es posible una carburización total o local. Para ello se emplea un portador de carbono, por ejemplo el metano, el acetileno u otro portador idóneo de carbono (también es posible el uso de portadores sólidos de carbono).

El procedimiento de la invención es idóneo en especial para la protección anticorrosiva del acero X10CrMoVNb9-1, porque contiene menos del 12% en peso de cromo, a saber, entre el 7 y el 11% en peso o, según la especificación, un 9% en peso de cromo.

ES 2 313 430 T3

Tales porcentajes bajos de cromo no son suficientes para impedir la corrosión del lado que está en contacto con el agua a temperaturas de trabajo de 560°C o más, a menos que se realice un tratamiento anticorrosivo especial adicional.

5 El procedimiento de la invención puede aplicarse además a aceros que, como el acero ya mencionado antes, contienen concentraciones de molibdeno entre el 0,5 y 3% en peso, con preferencia entre el 0,8 y 1,2% en peso de molibdeno, así como entre el 0,05 y el 0,8% en peso de vanadio, con preferencia entre el 0,1 y el 0,3% en peso de vanadio, así como del 0,01 al 0,3% en peso de niobio, con preferencia del 0,05 al 0,15% en peso de niobio, la concentración de carbono puede situarse por ejemplo entre el 0,05 el 0,2% en peso, por ejemplo entre el 0,07 y el 0,15 % en peso.

10 Sin embargo, se entiende que el procedimiento de la invención no se limita a la protección anticorrosiva del acero X10CrMoVNb9-1 mencionado antes, sino que el procedimiento de la invención puede extenderse también a cualquier tipo de acero, que tenga un contenido de cromo.

15 El procedimiento de la invención puede utilizarse también con ventaja en especial para la protección anticorrosiva de aceros, cuyos contenidos de cromo son netamente superiores al 12% en peso.

20 Pero, si se emplea el procedimiento de la invención para la protección anticorrosiva del acero X10CrMoVNb9-1 ya mencionado (1.4903, P91), entonces es ventajoso efectuar el tratamiento a una temperatura promedio comprendida entre 1040°C y 1080°C.

Es preferido en especial calentar brevemente el acero en la zona de la superficie a tratar a una temperatura más elevada, situada dentro de la temperatura promedio de tratamiento.

25 De este modo se asegura una liberación del medio de tratamiento a una temperatura suficientemente elevada, que permite una velocidad de difusión suficientemente alta hacia el interior del acero. De este modo se protegen las demás piezas de la instalación del ataque del cloro.

30 Una elevación local de la temperatura por poco tiempo en la zona de la superficie a tratar puede conseguirse por ejemplo con un calentamiento inductivo aprovechando el efecto piel, con un calentamiento por radiación, con apoyo láser, con gas calentado, con microondas, con un alambre calentado o similares.

35 Con independencia del procedimiento empleado para la elevación de la temperatura por poco tiempo en la zona de la superficie a tratar, de este modo se consigue una difusión más intensa, sin que tenga que mantenerse una temperatura elevada por largo tiempo, lo cual repercutiría negativamente en las propiedades mecánicas del acero, en especial en la resistencia mecánica y térmica a largo plazo. De este modo puede efectuarse el tratamiento a la temperatura promedio normalizada prescrita de 1040 a 1080°C, que se ha prescrito para la aceptación del acero X10CrMoVNb9-1 para el uso en tubos de caldera en centrales eléctricas térmicas. La elevación local de la temperatura por poco tiempo se sitúa dentro del intervalo previsto por la norma de 1040°C a 1080°C para el tratamiento de recocido del acero, al tiempo que se asegura una difusión más intensa del silicio. De este modo se puede asociar con ventaja el ciclo de tratamiento con el tratamiento de recocido necesario, lo cual se traduce en un ahorro de tiempo y costes.

45 En lugar de o además de la elevación local de la temperatura por breve tiempo en la zona del tratamiento con el medio de tratamiento, por ejemplo silicio, puede utilizarse también un apoyo de plasma para conseguir una difusión más intensa del silicio a una temperatura más baja. Se puede emplear por ejemplo un revestimiento mejorado con plasma (plasma-enhanced-coating, PEC), un plasma de hidrógeno o un plasma de baja energía.

También es imaginable el uso de otros procedimientos de por sí conocidos para potenciar la difusión del silicio.

50 En una forma de ejecución ventajosa de la invención, el tratamiento va seguido por un segundo tratamiento de recocido a una temperatura de revenido más baja. Este segundo recocido puede combinarse con un paso de bonificado.

55 Para ello, el segundo tratamiento de recocido puede realizar a una temperatura entre 650°C y 850°C, con preferencia entre 730°C y 780°C.

De modo ventajoso, el segundo recocido puede efectuarse en una atmósfera, por ejemplo de nitrógeno, que favorezca la liberación del hidrógeno.

60 Estas medidas tienen la ventaja de que se produce la eliminación del hidrógeno del acero, de modo que después del tratamiento con SiCl₄ en atmósfera de hidrógeno el contenido de hidrógeno no sea mayor que antes. De este modo se contrarresta la temida "fragilización por hidrógeno" que se traduce en un comportamiento de rotura frágil.

65 El segundo paso de recocido puede combinarse también con ventaja con el paso de revenido, que se efectúa entre 730°C y 780°C para el acero P91.

En una forma de ejecución ventajosa posterior de la invención, antes del tratamiento se realiza un paso de purificación, con preferencia con un gas reductor, por ejemplo con hidrógeno.

ES 2 313 430 T3

La capa de cascarilla natural existen en los tubos sin costura puede eliminarse o limpiarse, hasta que sea tan porosa para el silicio que el silicio puede difundir y penetrar en el material de base y puede casi sellar la capa de cascarilla, que en parte puede tener lugar con formación de SiO_2 .

5 En otra forma preferida de ejecución de la invención, después de finalizados los ciclos de tratamiento o los ciclos de difusión, se añade un gas nitrogenado, en especial un gas que contenga amoníaco.

Con ello puede conseguirse que el silicio todavía existente en la superficie se convierta en Si_3N_4 . Con tal capa de nitruro de silicio, aunque sea muy fina, sobre la superficie puede seguir mejorándose la resistencia a la corrosión.

10 Además, según otra forma de ejecución de la invención, una vez finalizados los ciclos de tratamiento o los ciclos de difusión o la aportación de un gas nitrogenado, puede efectuarse un vacío que, con preferencia, se realiza a temperatura elevada.

15 De este modo se facilita la liberación de hidrógeno que hubiera podido difundirse al interior del material durante los pasos anteriores de tratamiento.

Tal como se ha dicho antes, el procedimiento de la invención es indicado en especial para el tratamiento de la superficie interior de tubos. Sin embargo, se entiende que puede tratarse también la superficie exterior de los tubos y que, obviamente, pueden tratarse también piezas de otras configuraciones y aceros laminados.

El procedimiento de la invención puede aplicarse también con ventaja para el tratamiento de tubos interiores de tubos forrados con un bobinado de fibras. La resistencia a largo plazo se consigue en parte con el refuerzo de fibras y la estanqueidad y la seguridad se aseguran gracias al tubo interior de acero tratado según la invención.

25 De este modo pueden conseguirse temperaturas más elevadas de proceso en las centrales eléctricas térmicas (centrales llamadas de 700°C).

Se entiende que las características de la invención mencionadas anteriormente y las que se describirán posteriormente solo son aplicables en la combinación indicada en cada caso, en el supuesto de que sean aplicables con otros combinaciones o en solitario, sin apartarse del alcance de la invención.

Otras características y ventajas de la invención se derivan de la siguiente descripción de los ejemplos preferidos de ejecución, con referencia a las figuras. En ellas se representa lo siguiente.

35 La figura 1 es un esquema del tratamiento térmico del acero P91, que puede combinarse con el tratamiento de protección anticorrosiva de la invención;

40 La figura 2 es una representación esquemática de los ciclos de calentamiento y tratamiento con gases aplicados en el procedimiento de la invención;

La figura 3 es un diagrama de fases Fe-Si con el contenido preferido de silicio para la formación de una fase ferrítica en la zona de la superficie del acero;

45 La figura 4 es un perfil de concentraciones del silicio y del cromo en la zona próxima a la superficie de un acero P91 tratado con arreglo al procedimiento de la invención.

En la figura 5 se representa un ensayo de corrosión con un 10% de vapor de agua en comparación con un acero P91 no tratado y un acero P91 tratado según la invención; y

50 La figura 6 es una representación esquemática de un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento de la invención en la superficie interior de tubos largos, a escala industrial.

55 En la figura 1 se representa el tratamiento térmico prescrito por la norma para el acero X10CrMoVNb9-1 (1.4903; P91; T91), en el supuesto de que tenga que aplicarse a tubos de caldera de centrales eléctricas térmicas.

Según esto se somete al acero a un recocido de un recocido entre 1040°C y 1080°C durante un período de 30 a 60 minutos y después se enfría con aire. Después sigue un paso de bonificación por revenido a una temperatura entre 730°C y 780°C durante 60 minutos.

60 El procedimiento de la invención, por ejemplo para el recubrimiento interior de tubo de acero P91, puede combinarse con estos pasos de tratamiento prescrito, a saber un primer tratamiento de recocido 10 entre 1040°C y 1080°C , así como un segundo tratamiento de recocido 14 entre 730°C y 780°C .

65 Las excelentes propiedades del material de base (alta resistencia a largo plazo) no sufren merma.

El transcurso básico del procedimiento se representa esquemáticamente en la figura 2.

ES 2 313 430 T3

Según este transcurso se efectúa en primer lugar un paso de vacío 20. Después sigue un paso de purificación 22, en el que se introduce una corriente de hidrógeno para conseguir limpiar la superficie a tratar. Para ello puede empezarse además con el calentamiento hasta la temperatura de tratamiento, entre 1040°C y 1080°C (paso de calentamiento 24). Gracias a la limpieza con hidrógeno se rompe o elimina la capa natural de cascarilla del acero. Esto sirve como preparación previa del posterior tratamiento CVD con SiCl₄. A continuación se realizan sucesivamente una serie de ciclos de tratamiento CVD 26 con SiCl₄ en atmósfera de hidrógeno a la temperatura de tratamiento, que en el caso presente se sitúa entre 1040°C y 1080°C. Después de cada ciclo de tratamiento, que pueden tener una duración de 30 a 120 segundos, con preferencia de aprox. un minuto, se realiza un ciclo de difusión 28, cuya duración es con preferencia igual que la duración del anterior ciclo de tratamiento. El ciclo de difusión después de cada ciclo de tratamiento es necesario para eliminar el cloro, la difusión del silicio y la redifusión del cromo. Con ello se libera de nuevo el cloro, que es negativo para la protección anticorrosiva, mientras que el silicio liberado durante el anterior ciclo de tratamiento por el proceso CVD dispone de tiempo suficiente para difundirse hacia las capas próximas a la superficie del acero.

De este modo se realizan sucesivamente una serie de 5 a 25 ciclos de tratamiento a la temperatura de tratamiento, que para el acero P91 se sitúa con preferencia entre 1040°C y 1080°C, con preferencia de 10 a 12 ciclos de tratamiento, después de cada uno de ellos se efectúa un ciclo de difusión, que tendrá por lo menos la misma duración, con preferencia será algo más largo, por ejemplo de 90 segundos cuando el anterior ciclo de tratamiento ha sido de 60 segundos.

Una vez finalizado el tratamiento CVD o bien después del último ciclo de difusión puede efectuarse además un breve tratamiento con amoníaco para convertir el silicio libre de la superficie en nitruro de silicio. Sin embargo, este paso de tratamiento 30 con NH₃ debería ser lo más breve posible, para que pueda formarse una capa superficial muy fina de nitruro de silicio, que tenga un efecto protector anticorrosivo suplementario. A continuación se efectúa todavía un paso de vacío 32 a la temperatura de tratamiento (en el presente caso entre 1040°C y 1080°C).

Esto favorece la liberación del hidrógeno. A continuación se realiza un enfriamiento a temperatura ambiente, para ello basta con desconectar el calentamiento. Esto sirve al mismo tiempo para templar el acero. Después sigue un segundo tratamiento de recocido 34, que, tal como indica la figura 1, se realiza con preferencia entre 730°C y 780°C a lo largo de un período de 60 minutos. Se realiza en una atmósfera que favorece la liberación del hidrógeno, por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno. Durante este paso de revenido, que sirve al mismo tiempo para bonificar el acero, se elimina de nuevo por completo el hidrógeno absorbido anteriormente en el acero, de modo que al final del procedimiento global el acero no contiene más hidrógeno del que tenía al inicio del tratamiento, de esta manera se puede evitar con seguridad la fragilización por hidrógeno.

Se entiende que la representación de la figura 2 es de naturaleza meramente esquemática para ilustrar el principio básico del procedimiento de la invención.

La concentración del SiCl₄ aportado a la atmósfera de nitrógeno y la temperatura de tratamiento así como el número y la duración de los ciclos de tratamiento y de difusión se regularán con preferencia de modo que el acero absorba en la zona próxima a su superficie una concentración de silicio del 4 al 5% en peso.

Tal como se desprende del diagrama de estado de la figura 3, con esta concentración tiene lugar una transformación de la fase en la fase gamma ferrítica. Durante el siguiente enfriamiento del acero solamente la porción restante se transforma en martensita. Durante el posterior tratamiento término (segundo paso de recocido) se conserva la misma capa ferrítica blanda, que sirve de protección anticorrosiva. Los análisis han puesto de manifiesto que la capa límite ferrítica, en la que se disuelve el silicio, llega hasta la estructura base martensítica del acero. Esto es especialmente ventajoso porque el silicio solamente está presente en la capa límite ferrítica, próxima a la superficie, y no penetra en la estructura básica del acero, que es martensítica, porque esta migración supondría una fragilización del acero y, durante la soldadura, se producirían grietas.

Si se regula el proceso, recién descrito, de modo que el contenido de silicio se ajuste entre el 4 y el 5% en peso en la capa próxima a la superficie, entonces esto conduce a una protección anticorrosiva óptima gracias a la formación de una capa ferrítica blanda que contiene silicio.

Aunque no se haya representado, también con menores concentraciones de silicio, por ejemplo del orden del 1 al 3%, ya se puede conseguir una protección anticorrosiva eficaz.

Se consigue una ejecución del procedimiento especialmente ventajosa cuando la temperatura se puede incrementar localmente por poco tiempo por encima de la temperatura promedio, debido a los ciclos de tratamiento CVD con SiCl₄. Esto tiene la ventaja especial de que la descomposición del SiCl₄ y por tanto la liberación del silicio tiene lugar a una temperatura suficientemente elevada, para permitir una velocidad de difusión alta del silicio hacia el interior del acero. De este modo el silicio se difunde con velocidad suficiente hacia la zona marginal próxima a la superficie del acero, mientras que el cloro liberado en el paso de difusión se desprende y se evita el ataque del cloro.

Puede lograrse un aumento local breve de la temperatura por encima de la temperatura promedio máxima prescrita por la norma de 1080°C para el acero P91 mediante un calentamiento inductivo, con lo cual aprovechando el efecto piel se ajusta una temperatura localmente algo superior en la superficie interior.

ES 2 313 430 T3

Se entiende que pueden imaginarse en principio otras medidas discrecionales, para conseguir una difusión más intensa del silicio durante el tratamiento. Para ello puede utilizarse como medida de refuerzo un calentamiento por radiación, impulsos láser o gas precursor ya calentado, un alambre calentado dentro del tubo, o medidas similares. Otra posibilidad consiste en intensificar el proceso CVD con el apoyo de plasma (plasma-enhanced-coating). Se podría emplear por ejemplo un plasma de hidrógeno o un plasma de baja energía.

Aunque el procedimiento de la invención se beneficia de las ventajas del SiCl_4 , de que la liberación del silicio no tiene lugar hasta que se alcanzan temperaturas tan elevadas, en las que se inicia una difusión suficiente del silicio, el procedimiento de la invención podría llevarse también a cabo cuando el gas del proceso contuviera ciertas partes de silano o de otras fuentes de organometales. Sin embargo, tales porciones deberían reducirse como máxima al 10% de la porción del SiCl_4 , porque la formación de los recubrimientos superficiales es perjudicial para la protección anticorrosiva perseguida. En efecto, los recubrimientos puros, por ejemplo de silicio puro, con el tiempo pueden desconcharse y, por lo demás, influyen negativamente en la soldabilidad de este tipo de aceros.

15 Ejemplo 1

Se analizan tubos de acero P91 de diámetro exterior de 42 mm y 6 mm de grosor de pared y una longitud de 100 mm. Se cierran los tubos hacia el exterior con un tubo de cuarzo, quedando estancos al aire, y se emplean en un dispositivo de calentamiento inductivo. Los tubos a ensayar se rodean con una bobina de calentamiento inductivo. Se controla la temperatura con un pirómetro y también con un termoelemento. Se introducen los gases precursores y los demás gases mediante un dispositivo adecuado de reguladores de flujo másico y calentamiento termostatzado. Se garantiza la repetibilidad mediante un sistema de control de proceso.

En primer lugar se realiza un vacío triple, después se introduce el hidrógeno en un caudal másico constante. Con la entrada del hidrógeno se realiza un calentamiento a una temperatura promedio de 1050°C . Localmente, en la zona de la superficie interior se alcanza una temperatura más elevada, en torno a 1100°C .

El precursor de SiCl_4 se mezcla con un caudal másico de aprox. 10 ml por minuto hasta un caudal másico de H_2 de 30 a 60 ml por minuto (a 20°C).

En los ciclos de tratamiento se introduce esta mezcla con una presión total de un bar con una presión parcial de 0,3 bares a la atmósfera de hidrógeno en los ciclos de tratamiento. Se efectúan 12 ciclos de tratamiento de una duración aproximada de 60 segundos, en cada caso les siguen ciclos de difusión de 90 segundos de duración.

Después del último ciclo de difusión se realiza brevemente una entrada de NH_3 y después se efectúa un vacío. A continuación tiene lugar un enfriamiento a temperatura ambiente desconectando el calentamiento. La duración total del ciclo de recocido a 1050°C es de 45 minutos. A continuación se introduce nitrógeno y se eleva la temperatura a 750°C , manteniéndola durante 60 minutos. A continuación se enfría a temperatura ambiente, cerrando la calefacción.

Se analiza la sección de una probeta tratada de este modo.

En la figura 4 se presenta el resultado de un análisis de microsonda, indicándose la concentración de silicio y la concentración de cromo del acero en función de la distancia a la superficie interior.

La concentración de silicio se sitúa en la superficie en torno a 5% en átomos y disminuye hasta una distancia de aprox. $70\ \mu\text{m}$ hasta una concentración que se sitúa ligeramente por debajo del 4% en átomos. A continuación se observa una disminución rápida hasta una concentración de casi 0. La concentración del cromo está solamente en la zona contigua a la superficie por debajo del 8% en átomos, aprox. en 7% en átomos, y aumenta ya en una distancia corta de la superficie, comprendida entre 5 y $10\ \mu\text{m}$, hasta un valor del orden del 9% en átomos, que se mantiene casi constante a lo largo de toda la sección, hasta una distancia de unos $120\ \mu\text{m}$ de la superficie. Esto confirma que con la presencia de silicio se facilita la difusión de cromo desde el interior del acero, de modo que se descarta la supuesta disminución de la concentración de cromo en esta zona atribuible a la difusión del silicio. Esto repercute ventajosamente en la resistencia a la corrosión de la capa de difusión así generada.

En la figura 5 se presenta el resultado de un ensayo de corrosión realizado con el acero P91 sin tratar, en comparación con los ensayos de corrosión realizados con las probetas de P91 tratadas con arreglo al procedimiento recién descrito. Incluso las probetas de P91 no recubiertas se templean y revienen con los ciclos de tratamiento térmico prescritos con arreglo a la figura 1. En la figura 5 se representa el aumento de peso después de los ensayos de corrosión a 600°C con una atmósfera del 10% de vapor de agua en función del tiempo. Se advierte claramente que el aumento de peso de las probetas tratadas según la invención es claramente menor que el de las probetas no tratadas. El aumento de peso es aproximadamente de un orden inferior.

En la capa de cascarilla, muy rugosa, de la superficie interior se constata un depósito de silicio o de SiO_2 , con lo cual la capa de cascarilla queda prácticamente sellada. Debajo se extiende la capa de difusión de silicio con aprox. un 5% en átomos de silicio.

ES 2 313 430 T3

Ejemplo 2

5 En las mismas condiciones del ejemplo 1 se efectúan 30 ciclos de tratamiento con SiCl_4 , en cada caso con una duración de 20 segundos, seguidos en cada caso por ciclos de difusión de 40 segundos de duración para eliminar el cloro.

En la figura 6 se representa esquemáticamente un dispositivo 40 que puede emplearse en un proceso industrial para el tratamiento de la superficie interior de tubos largos.

10 El dispositivo 40 tiene un primer alojamiento 48 y un segundo alojamiento 50, en el que puede alojarse herméticamente el tubo 46 por sus extremos.

15 Para el calentamiento del tubo 46 se emplea una calefacción 54, no representada con detalle, que puede ser por ejemplo una calefacción inductiva.

20 En la entrada del tubo 46 pueden introducirse gases, por ejemplo H_2 , N_2 , NH_3 y mezclas de gases precursores de SiCl_4 y H_2 . Los gases pueden transportarse a través del tubo 46 en continuo, en circulación por el circuito cerrado 52. Los gases residuales, por ejemplo el HCl , Cl_2 y similares, pueden enviarse al exterior por la salida del tubo a través de un tratamiento adecuado de gases residuales 44.

Se da por supuesto que en lugar de un calentamiento inductivo puede utilizarse también una calefacción de otro tipo, por ejemplo un calentamiento convencional de horno de tubos largos.

25 El dispositivo presenta con preferencia auxiliares idóneos que permitan el aumento local de la temperatura en la zona de la superficie interior del tubo 46 a tratar. En los tubos suficientemente cortos, esto puede realizarse por ejemplo mediante una calefacción adicional de radiación. Como alternativa pueden emplearse por ejemplo impulsos láser.

Otra posibilidad consiste en el apoyo adicional del proceso CVD con un plasma.

30 Durante el ejemplo indicado, el tratamiento CVD se realiza a presión atmosférica, pero también puede realizarse con ventaja un tratamiento a presión baja, p.ej. entre 0,1 y 1 bar de presión total. A presión baja es mayor la capacidad de reacción, mientras que la difusión apenas varía.

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 313 430 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la protección anticorrosiva de piezas (46) de acero térmicamente resistente, en especial para la protección anticorrosiva de tubos de caldera fabricados con acero al cromo, en el que se trata la superficie a proteger por un procedimiento de deposición en fase gaseosa, en especial por un procedimiento CVD, con por lo menos un gas que contiene el gas de tratamiento, con preferencia en atmósfera no oxidante, con preferencia a una temperatura entre 1000°C y 1200°C, dicho tratamiento con el gas se realiza en varios ciclos de tratamiento (26), con ciclos de difusión (28) intercalados entre los ciclos de tratamiento (26), dicho gas de tratamiento se elige entre el grupo formado por los cloruros de los elementos de los grupos IIb, IIIb, IVa y IVb del Sistema periódico, y dicho gas de tratamiento se elige con ventaja entre el grupo formado por SiCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 y ZnCl_2 .
- 10
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los ciclos de difusión después de los ciclos de tratamiento (26) son por lo menos igual de largos que los ciclos de tratamiento, con preferencia son más largos que los ciclos de tratamiento.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los ciclos de tratamiento (26) durante de 5 a 120 segundos, con preferencia de 10 a 30 segundos.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en el que los ciclos de difusión (28) tienen una duración que es igual a la duración de los ciclos de tratamiento (26) multiplicada por un factor de 1,0 a 3,0, con preferencia de 1,5 a 2,5.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se realizan de 5 a 60 ciclos de tratamiento (26), con preferencia de 10 a 50, con mayor preferencia de 20 a 40, con preferencia especial de 25 a 35 ciclos de tratamiento (26).
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que como gas portador del gas que contiene al SiCl_4 se emplea un gas reductor, con preferencia un gas que contiene hidrógeno.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento se realiza a una temperatura promedio comprendida entre 1040°C y 1080°C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se calienta brevemente el acero en la zona de la superficie a tratar hasta una temperatura elevada, superior a la temperatura promedio de tratamiento.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que para elevar la temperatura local por poco tiempo en la zona de la superficie a tratar se emplea una calefacción inductiva aprovechando el efecto piel, una calefacción de radiación, un refuerzo láser, una calefacción de microondas, gas calentado, alambre calentado o similares.
- 45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento se realiza asistido por plasma.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento con un gas que contiene el SiCl_4 se combina con un primer tratamiento de recocido (10) para templar el acero.
- 50 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento va seguido por un segundo tratamiento de recocido (14) con una temperatura de revenido más baja.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el segundo tratamiento de recocido (14) se combina con un paso de bonificación.
- 55 14. Procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, en el que el segundo tratamiento de recocido (14) se realiza a una temperatura entre 650°C y 850°C, con preferencia entre 730°C y 780°C.
- 60 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 12 a 14, en el que el segundo tratamiento de recocido (14) se realiza en una atmósfera, por ejemplo de nitrógeno, que facilita la liberación del hidrógeno.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que antes del tratamiento se realiza un paso de purificación (22), con preferencia con un gas reductor, con preferencia con hidrógeno.
- 65 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que después de finalizados los ciclos de tratamiento o los ciclos de difusión (26, 28) se introduce un gas nitrogenado, en especial un gas que contiene amoníaco (30).
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que después de finalizados los ciclos de tratamiento (26) o los ciclos de difusión (28) o la introducción del gas nitrogenado (30), se efectúa un vacío (32).

ES 2 313 430 T3

19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el vacío (32) después de finalizado el último ciclo de difusión (28) o después de la introducción del gas nitrogenado (30) se realiza a una temperatura más elevada.
- 5 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se trata la superficie interior y/o la superficie exterior de las piezas (46).
21. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se emplea un acero, cuyo contenido de cromo es inferior al 12% en peso, con ventaja cuyo contenido de cromo se sitúa entre el 7 y el 11% en peso.
- 10 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se emplea un acero, cuyo contenido de molibdeno se sitúa entre el 0,5 y el 3% en peso, con preferencia entre el 0,8 y el 1,2% en peso de molibdeno.
23. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el acero contiene del 0,05 al 0,8% en peso de vanadio, con preferencia del 0,1 al 0,3% en peso de vanadio.
- 15 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se emplea un acero contiene del 0,01 al 0,3% en peso de niobio, con preferencia del 0,05 al 0,15% en peso de niobio.
- 20 25. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se emplea un acero contiene del 0,05 al 0,2% en peso de carbono, con preferencia del 0,07 al 0,15% en peso de carbono.
26. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que como acero se emplea el acero X10CrMoVNb9-1 (1.4903).
- 25 27. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que, antes de su introducción, se mantiene el gas que contiene el SiCl_4 en un dispositivo para la separación de la fase gaseosa, a una temperatura próxima a temperatura ambiente, con preferencia a una temperatura entre 10 y 35°C, con preferencia especial entre 15 y 30°C.
- 30 28. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento a baja presión se realiza por debajo de 1 bar.
29. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento se combina con una carburación.
- 35 30. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que durante el tratamiento se introduce metano o bien otra fuente de carbono.

40

45

50

55

60

65

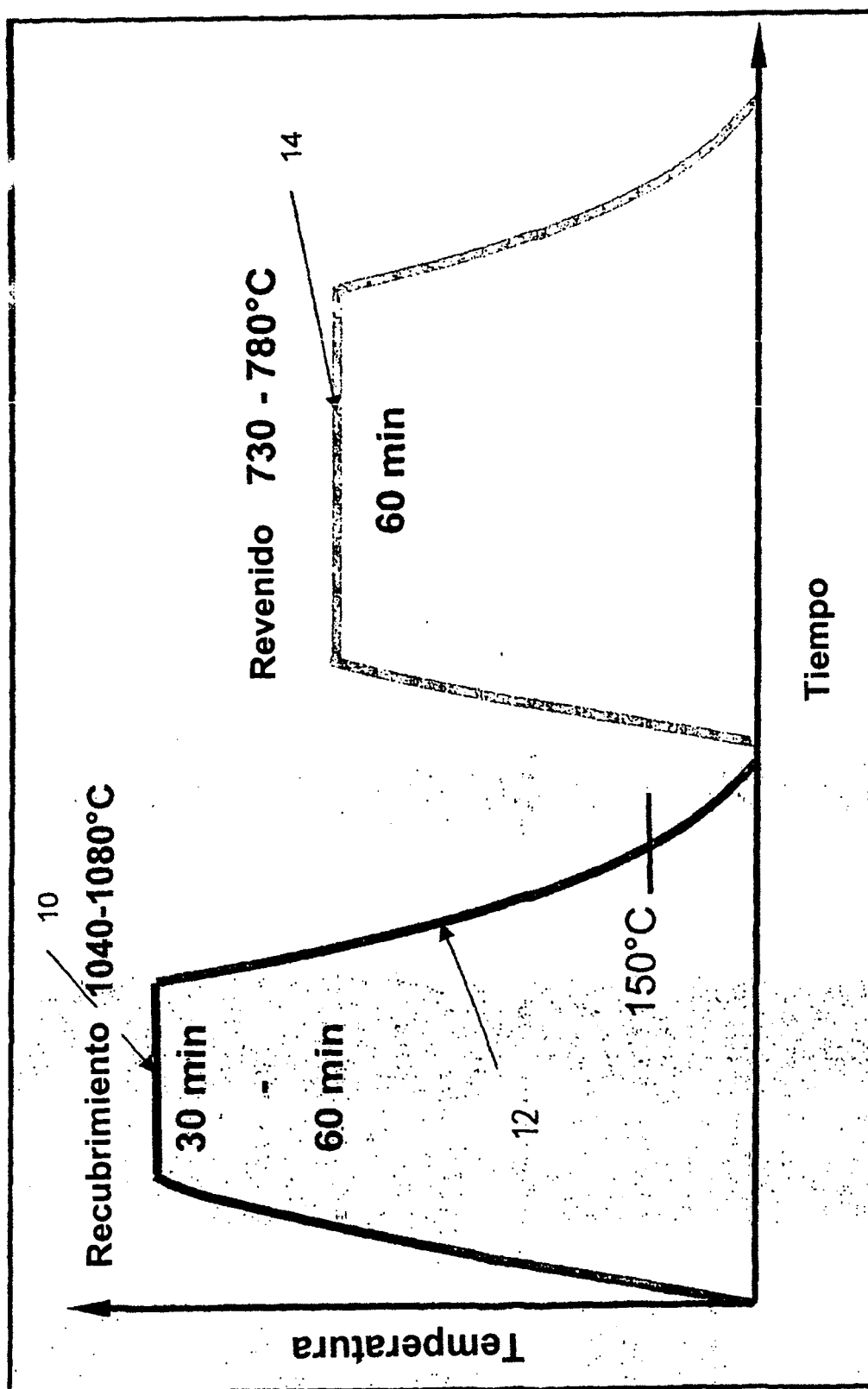


Fig.1

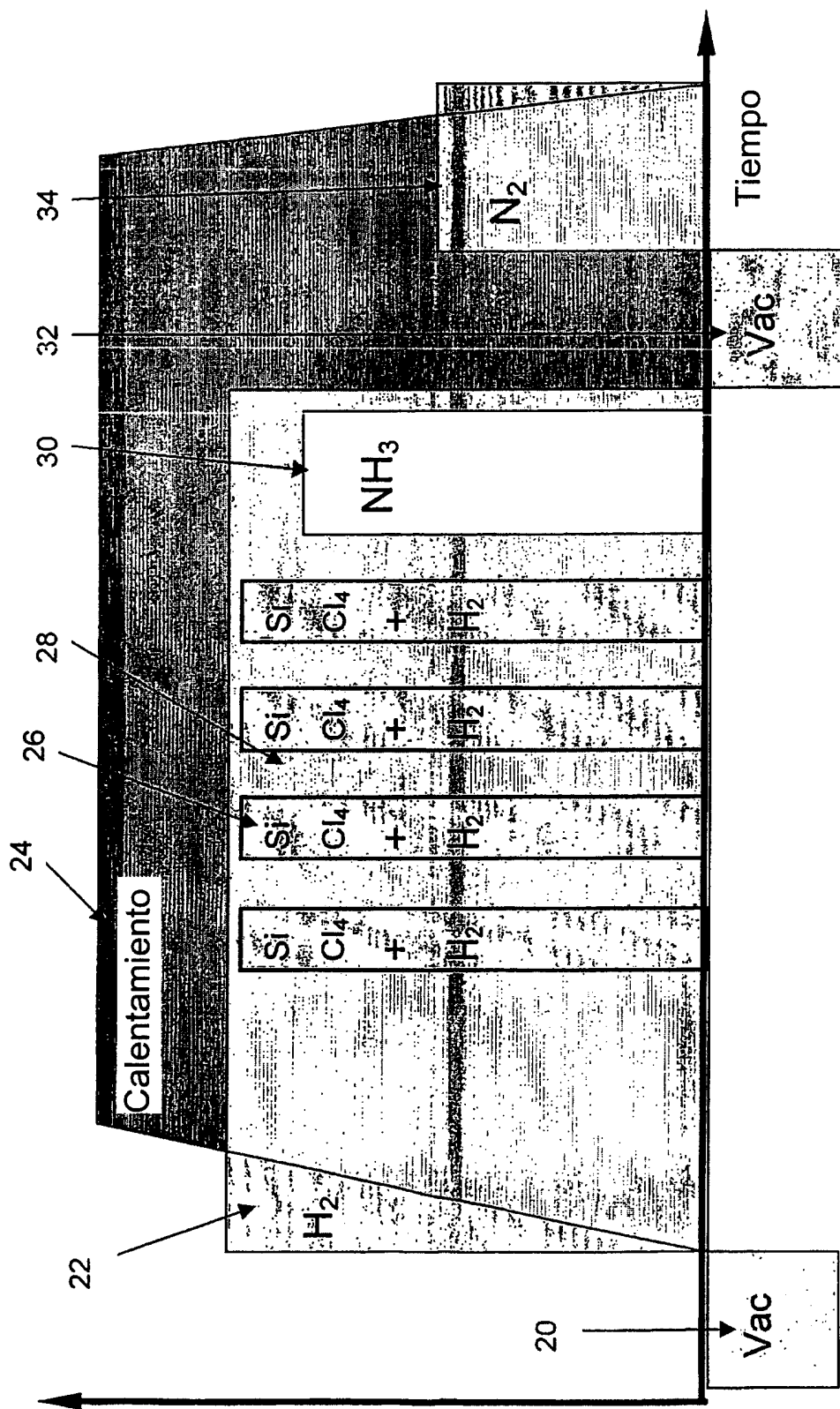


Fig. 2

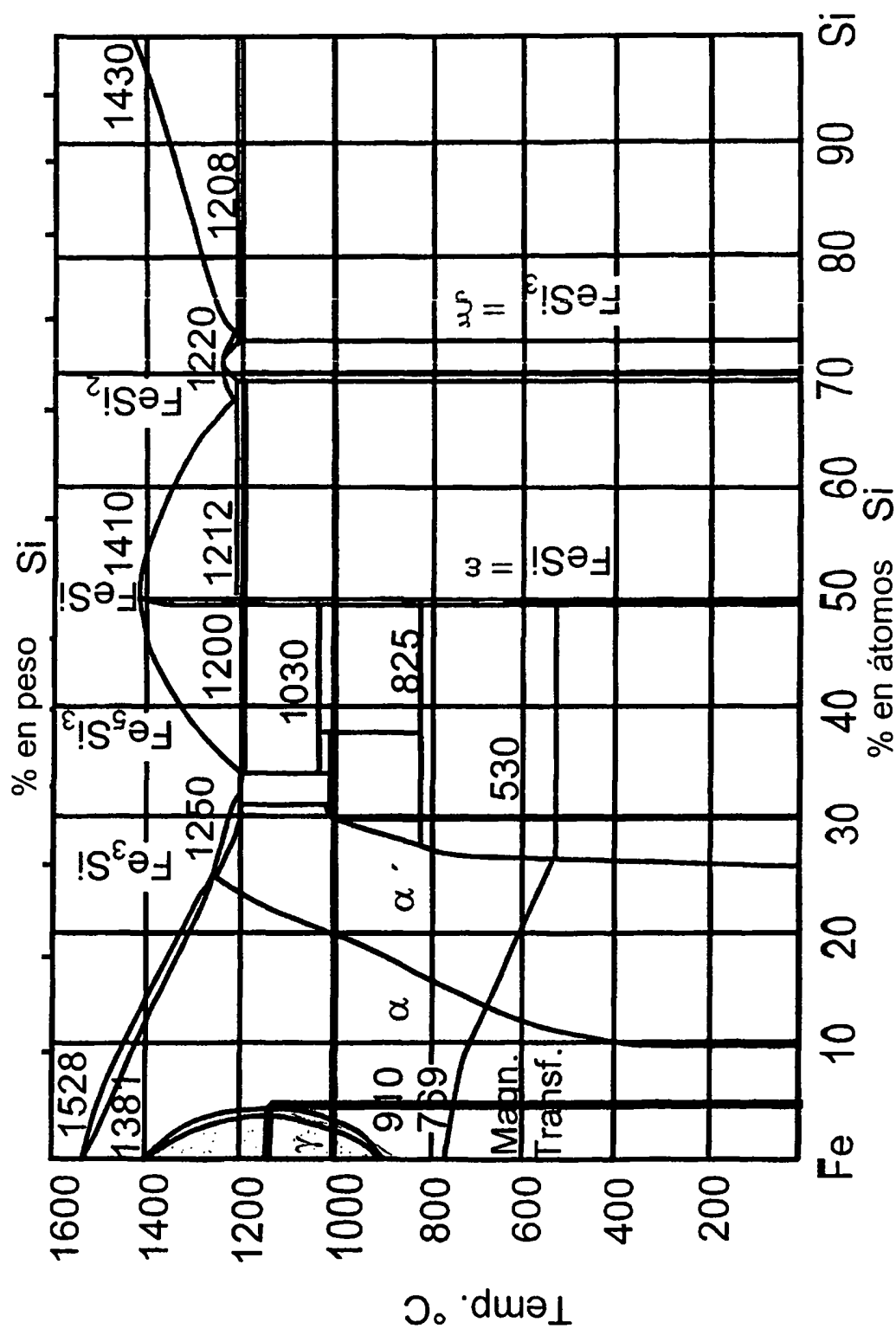


Fig. 3

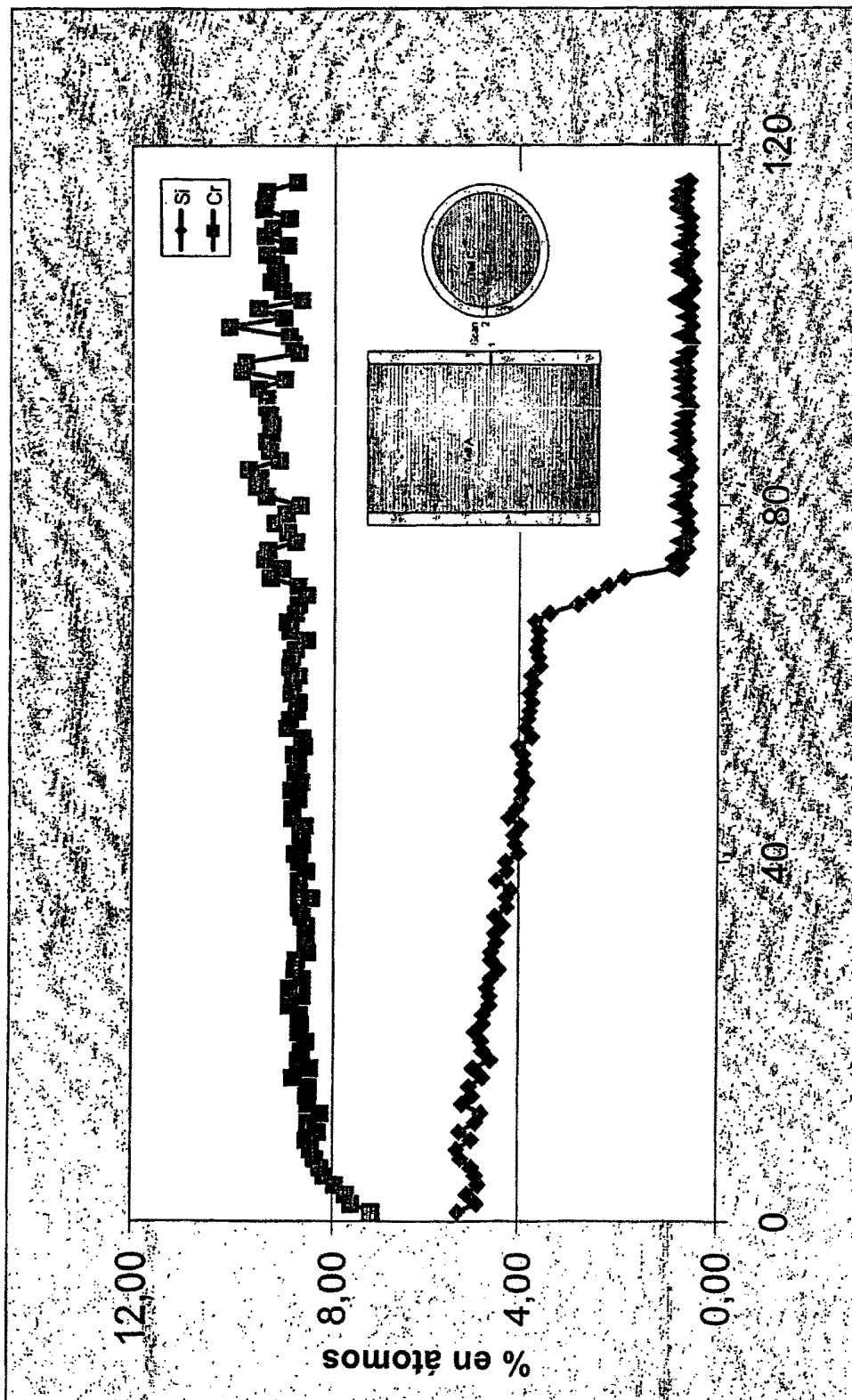


Fig. 4

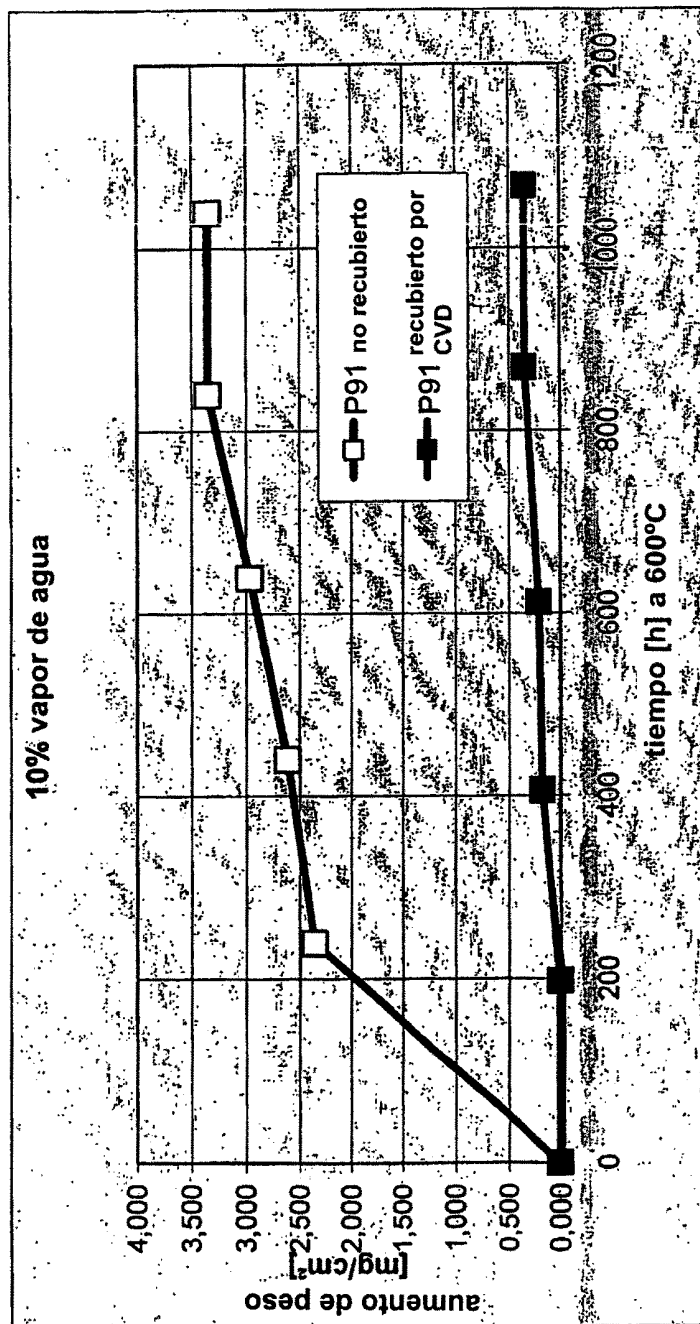


Fig. 5

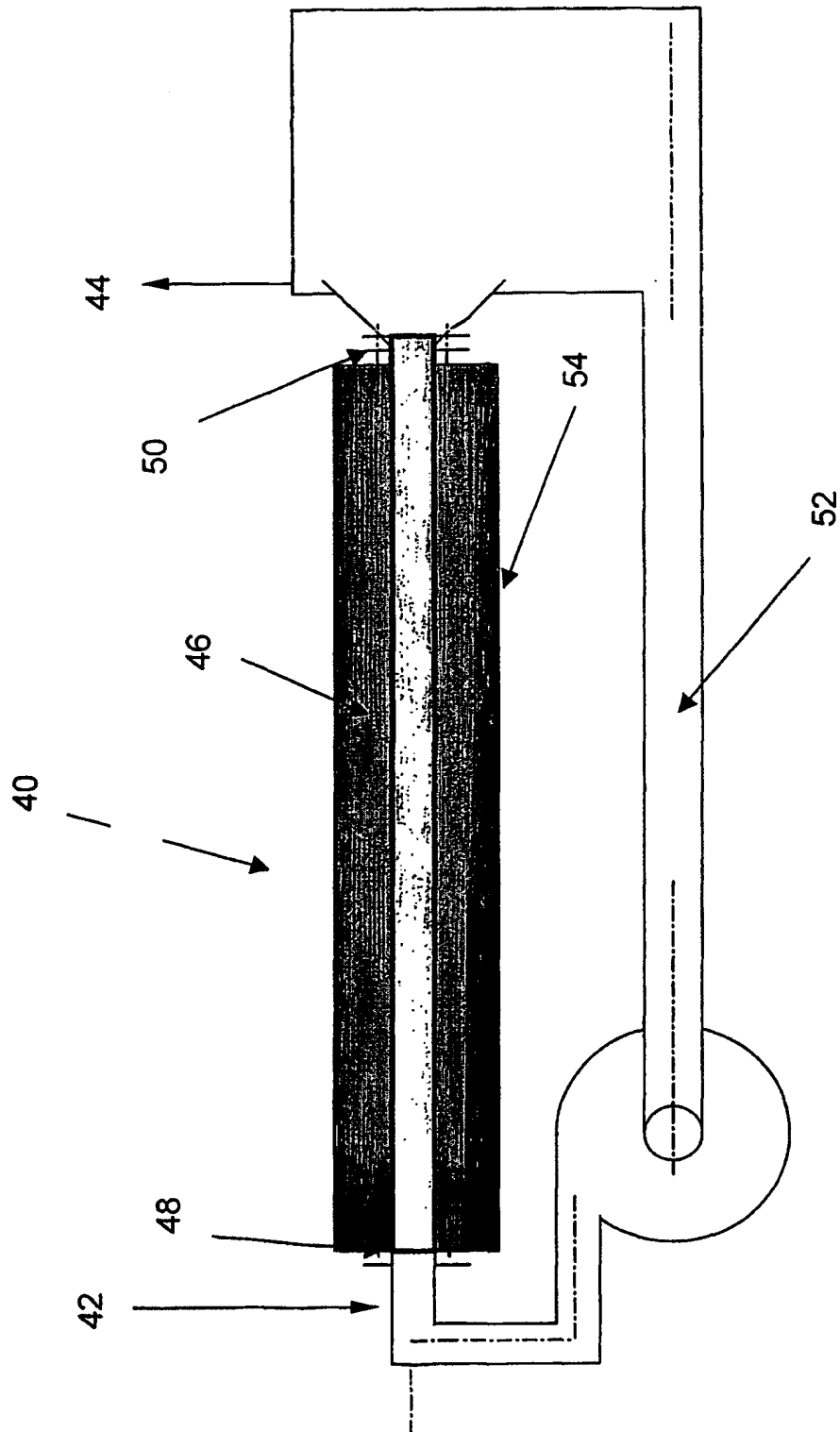


Fig. 6