



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 177**

51 Int. Cl.:
C22C 38/00 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)
C22C 19/05 (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06832421 .9**
96 Fecha de presentación : **30.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1947207**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2008**

54 Título: **Aleación resistente al calor capaz de depositar un fino carburo de Ti-Nb-Cr o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr.**

30 Prioridad: **31.10.2005 JP 2005-315669**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.05.2011

73 Titular/es: **KUBOTA CORPORATION**
2-47, Shikitsu Higashi 1-chome
Naniwa-ku, Osaka-shi, Osaka 556-8601, JP

72 Inventor/es: **Takahashi, Makoto;**
Hashimoto, Kunihide y
Hineno, Makoto

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 358 177 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

Aleación resistente al calor capaz de depositar un fino carburo de ti-nb-cr o carburo de ti-nb-zr-cr.

CAMPO TÉCNICO

- 5 La presente invención se refiere a mejoras en aleaciones resistentes al calor, y más particularmente a aleaciones resistentes al calor adaptadas para precipitar un fino carburo de Ti-Nb-Cr o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr cuando se calientan después de la colada y de este modo se les dota de una alta resistencia a la rotura por termofluencia, y también a tubos de reformado preparados a partir de la aleación resistente al calor para su uso en la producción de hidrógeno.

TÉCNICA ANTECEDENTE

- 10 Los aparatos de producción de hidrógeno comprenden un horno de reformado en el que una mezcla de hidrocarburo y vapor se introduce en tubos de reformado para realizar una reacción de reformado con el uso de un catalizador para producir un gas reformado rico en hidrógeno. La reacción de reformado dentro de los tubos de reformado se realiza a una alta temperatura de aproximadamente 800 a aproximadamente 1000 grados C a una alta presión de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 kgf/cm². Esta reacción es una reacción endotérmica y, por lo tanto, requiere una gran cantidad de combustible para calentar los tubos de reformado desde el exterior.

Por consiguiente, las mejoras en el rendimiento térmico para reducir la cantidad de combustible a usar sirven para rebajar el coste de funcionamiento y también para reducir la emisión de CO₂ y son deseables desde el punto de vista medioambiental.

- 20 Es necesario que el material para su uso en la fabricación de tubos de reformado tenga una resistencia a la rotura por termofluencia capaz de resistir las anteriores condiciones de alta temperatura y alta presión. Si el material tiene una resistencia a la rotura por termofluencia más alta, el tubo de reacción tiene una resistencia mejorada y de este modo se le dota de una vida más larga, mientras que puede reducirse el grosor de la pared del tubo de reformado y por lo tanto, mejorar su rendimiento térmico, cuando se deben hacer comparables en resistencia a los tubos existentes.

- 25 Para su uso en la fabricación de tubos de reformado para la producción de hidrógeno, el documento JP1993-230601A describe una aleación resistente al calor que contiene, en % en peso, del 0,1 al 0,6% de C, hasta el 3,0% de Si, hasta el 2,0% de Mn, del 22 al 30% de Cr, del 22 al 50% de Ni, del 0,2 al 1,5% de Nb, del 0,5 al 5,0% de W y del 0,01 al 0,50% de Ti, siendo el resto Fe.

- 30 El documento JP1982-40900B2 describe una colada de aleación resistente al calor que contiene, en % en peso, del 0,25 al 0,8% de C, del 8 al 62% de Ni, del 12 al 32% de Cr, de al menos el 0,05% a menos del 2% de W, de al menos el 0,05% a menos del 1% de Ti, hasta el 3,5% de Si, hasta el 3% de Mn, hasta el 2% de Nb y hasta el 0,3% de N, siendo el resto Fe.

- 35 El documento EP 0 391 381 A1 describe una aleación resistente al calor usada como material para tubos de craqueo para producir etileno y tubos reformadores para su uso en las industrias petroquímica y química, que tienen alta resistencia a la deformación por termofluencia y alta ductilidad después del envejecimiento que comprende, en % en peso, el 0,3-0,8% de C, el 0,5-3% de Si, de más del 0% a no más del 2% de Mn, de al menos el 23% a menos del 30% de Cr, el 40-55% de Ni, el 0,2-1,8% de Nb, de más del 0,08% a no más del 0,2% de N, el 0,01-0,5% de Ti y/o el 0,01-0,5% de Zr, y el resto Fe e impurezas inevitables. Al menos un componente seleccionado entre el grupo constituido por el 0,02-0,6% de Al, el 0,001-0,5% de Ca, hasta el 0,05% de B, hasta el 0,5% de Y y hasta el 0,5% de Hf, puede estar contenido adicionalmente en su composición.

- 40 Sin embargo, los tubos de reformado para la producción de hidrógeno preparados a partir de estas aleaciones resistentes al calor no siempre fueron satisfactorios en resistencia a la rotura por termofluencia.

- 45 Los inventores de la presente invención realizaron una exhaustiva investigación y descubrieron que, cuando se hace que un fino carburo de Ti-Nb-Cr (o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr cuando Zr también está presente) precipite a una temperatura de reacción de reformado catalítico de al menos aproximadamente 800 grados C, el desarrollo de deslizamiento de dislocaciones puede retardarse dentro de los granos para dar una resistencia a la rotura por termofluencia marcadamente mejorada.

- 50 Un objeto de la presente invención es proporcionar una aleación resistente al calor adaptada para precipitar un fino carburo de Ti-Nb-Cr (o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr cuando Zr también está presente) cuando se calienta después de la colada y, de este modo, dotada de una alta resistencia a la rotura por termofluencia.

Otro objeto de la invención es proporcionar una aleación resistente al calor que tenga una extraordinaria conductividad térmica.

- 55 Otro objeto más de la invención es proporcionar un tubo de reformado para la producción de hidrógeno que se prepara a partir de una aleación resistente al calor adaptada para precipitar un fino carburo de Ti-Nb-Cr (o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr cuando Zr también está presente) cuando se calienta después de la colada.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 60 Para cumplir los objetos anteriores, la presente invención proporciona una aleación resistente al calor que comprende, en % en peso, de más del 0,6% a no más del 0,9% de C, Si presente hasta el 2,5%, Mn presente hasta el 3,0%, del 20 al 28% de Cr, del 8 al 55% de Ni, del 0,01 al 0,8% de Ti y del 0,05 al 1,5% de Nb, siendo el valor de (Ti + Nb)/C de 0,12 a 0,29 en relación atómica,

que contiene opcionalmente hasta el 0,5% de Zr, siendo entonces el valor de $(Ti + Nb + Zr)/C$ de 0,12 a 0,29 en % de relación atómica,

que contiene opcionalmente al menos un elemento seleccionado entre el grupo constituido por hasta el 3% de W, hasta el 3% de Mo y hasta el 0,05% de B,

5 que contiene además opcionalmente del 0,001 al 0,05% de Mg,

que contiene opcionalmente del 0,001 al 0,2% de Ce, siendo el resto Fe e impurezas inevitables.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una vista de sección que muestra un ejemplo de tubo de reformado para la producción de hidrógeno en uso;

10 La figura 2 es un gráfico que muestra los resultados de ensayo de tiempo de rotura por termofluencia enumerados en la Tabla 1;

La figura 3 es una fotomicrografía óptica (X400) que muestra la estructura metálica (como colada) de una pieza de ensayo cortada del tubo de muestra del Ejemplo N° 3;

15 La figura 4 es una fotomicrografía óptica (X400) que muestra la estructura metálica de la pieza de ensayo de la figura 3, después de haberla calentado a 1050 grados C y sometida a una tensión de tracción de 24,5 MPa durante 100 horas;

La figura 5 es una fotografía de TEM (X45000) de la estructura metálica de la figura 4;

La figura 6 es una fotografía de TEM (X90000) de la estructura metálica de la figura 4;

La figura 7 es una fotografía de TEM (X450000) de la estructura metálica de la figura 4;

20 La figura 8 muestra los resultados de espectroscopía de fluorescencia de rayos X de $Cr_{23}C_6$; y

La figura 9 muestra los resultados de espectroscopía de fluorescencia de rayos X de un carburo de Ti-Nb-Cr.

MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCION

25 La presente invención proporciona una aleación resistente al calor que comprende, en % en peso, de más del 0,6% a no más del 0,9% de C, Si presente hasta el 2,5%, Mn presente hasta el 3,0%, del 20 al 28% de Cr, del 8 al 55% de Ni, del 0,01 al 0,8% de Ti y del 0,05 al 1,5% de Nb, siendo el valor de $(Ti + Nb)/C$ de 0,12 a 0,29 en % de relación atómica, que contiene opcionalmente hasta el 0,5% de Zr, y el valor de $(Ti + Nb + Zr)/C$ es de 0,12 a 0,29 en % de relación atómica, que contiene opcionalmente al menos un elemento seleccionado entre el grupo constituido por hasta el 3% de W, hasta el 3% de Mo y hasta el 0,05% de B, que contiene opcionalmente del 0,001 al 0,05% de Mg, que contiene opcionalmente del 0,001 al 0,2% de Ce, siendo el resto Fe e impurezas inevitables.

30 La principal característica de la aleación resistente al calor de la invención es que la aleación está definida de modo que el valor de $(Ti + Nb)/C$ [o $(Ti + Nb + Zr)/C$ cuando la aleación contiene Zr] es de 0,12 a 0,29 en % de relación atómica. (La expresión que define la relación se denominará en lo sucesivo en este documento la "expresión relacional".)

35 La expresión relacional representa la relación del número total de átomos de Ti, Nb y Zr con un átomo de carbono. Cuando la aleación resistente al calor de la invención está dentro del intervalo de 0,12 a 0,29 en esta relación atómica y cuando la aleación se calienta a una temperatura de al menos aproximadamente 800 grados C después de la colada, una cantidad correspondiente de fino carburo de Ti-Nb-Cr o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr que tiene de hasta aproximadamente 100 nm, preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 nm de tamaño de partícula, precipita en el material de base de austenita. Este precipitado de fino carburo sirve para impedir el desarrollo de deslizamiento de dislocaciones que se produce dentro de los granos con la deformación por termofluencia. Esto alarga el tiempo necesario para que se produzca una rotura por termofluencia, proporcionando una resistencia a la rotura por termofluencia mejorada. La prevención del desarrollo de deslizamiento de dislocaciones se describirá más adelante en referencia a los Ejemplos.

45 Si el valor de la expresión relacional es menor de 0,12, es decir, si el número total de átomos de Ti, Nb y Zr es menor de 0,12 veces el número de átomos de C, el número de átomos de Ti, Nb y Zr es pequeño con respecto al número de átomos de C, de modo que la cantidad de carburo de Ti-Nb-Cr o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr precipitada mediante el calentamiento secundario se vuelve insuficiente, no consiguiendo dar una resistencia a la rotura por termofluencia satisfactoria. Aunque un exceso de C precipitará como $Cr_{23}C_6$, es imposible esperar ninguna mejora notable en la resistencia a la rotura por termofluencia solamente mediante el fortalecimiento de la precipitación con este carburo.

50 Si el valor de la expresión relacional es mayor de 0,29, es decir, si el número total de átomos de Ti, Nb y Zr es mayor de 0,29 veces el número de átomos de C, el número de átomos de Ti, Nb y Zr es grande con respecto al número de átomos de C, de modo que un carburo de Ti-Nb-Cr o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr cristaliza como un carburo primario en la etapa de colada en una mayor cantidad, reduciendo la cantidad de C que estará presente en el material de base como solución sólida. Esto da como resultado una cantidad insuficiente de precipitado de carburo de Ti-Nb-Cr o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr después del calentamiento secundario.

A continuación se proporcionan las razones para limitar los componentes de las aleaciones resistentes al calor de la

invención.

C: de más del 0,6% a no más del 0,9%

5 Como se ha descrito anteriormente, C se combina con Cr, Ti, Nb y Zr en la solidificación de acero fundido como colada, cristalizando en los contornos de los granos en forma de carburo de Cr (Cr_7C_3), carburo de Ti-Nb y carburo de Ti-Nb-Zr como carburos primarios. Estos carburos refuerzan los contornos de los granos, actuando para dar una resistencia a la rotura por termofluencia mejorada.

10 Cuando la aleación como colada se calienta a una temperatura de al menos 800 grados C, el carbono en forma de una solución sólida en el material de base austenítico combina con Cr, Ti, Nb y Zr, formando un fino carburo de Ti-Nb-Cr o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr dentro de los granos como un precipitado de carburo secundario. Esto da una resistencia a la rotura por termofluencia marcadamente mejorada.

Se hace que la aleación incorpore en su interior al menos más del 0,6% de C para formar una cantidad suficiente de carburo para dar la resistencia a la rotura por termofluencia deseada a una alta temperatura de al menos 800 grados C. Si la cantidad de C supera el 0,9%, por otro lado, la aleación como colada muestra un alargamiento alterado, de modo que el límite superior debe ser del 0,9%.

15 Si: hasta el 2,5%

El Si es un elemento eficaz para desoxidar acero fundido y dar colabilidad al acero fundido. La presencia de hasta el 2,5% de Si es suficiente para obtener este efecto. Si la cantidad supera el 2,5%, se producirá una resistencia a la rotura por termofluencia alterada a altas temperaturas. Preferentemente, el contenido es de hasta el 1,0%.

Mn: hasta el 3,0%

20 El Mn es un elemento útil para desoxidar acero fundido y fijar S en acero fundido (formando MnS) para dar de este modo una mayor soldabilidad y una mayor ductilidad. Sin embargo, la presencia de un exceso de Mn da como resultado una resistencia a la rotura por termofluencia a alta temperatura alterada, de modo que el límite superior debe ser del 3,0%. El contenido de Mn es preferentemente de hasta el 0,8%.

Cr: 20-28%

25 El Cr es un elemento necesario para asegurar resistencia a alta temperatura y resistencia a la oxidación. El Cr forma un carburo de cromo durante la colada y cuando la aleación se calienta después de la colada. Es necesario que al menos el 20% de Cr esté presente para asegurar una resistencia a la rotura por termofluencia capaz de resistir el funcionamiento a altas temperaturas de hasta aproximadamente 1000 grados C según sea necesario para tubos de reformado para la producción de hidrógeno. La resistencia a alta temperatura y la resistencia a la oxidación mejoran con un aumento de la cantidad de Cr, mientras que la presencia de más del 28% de Cr conlleva una menor resistencia a la rotura por termofluencia a alta temperatura, aunque conduciendo a una mayor resistencia a la oxidación. Por esta razón, el límite superior debe ser del 28%. El contenido es preferentemente del 23 al 27%.

30 Ni: 8-55%

35 El Ni es un elemento para asegurar la resistencia a oxidación y la estabilización de la estructura metálica. Si menos del 8% de Ni está presente, se hace difícil asegurar la resistencia a la rotura por termofluencia a alta temperatura requerida para tubos de reformado para la producción de hidrógeno. Por lo tanto, al menos el 8% de Ni debe estar presente. Sin embargo, incluso si más del 55% de Ni está presente, no está disponible ninguna resistencia a la rotura por termofluencia aumentada, de modo que el límite superior debe ser del 55%. El contenido de Ni preferido está en el intervalo del 15 al 25%.

40 Ti: 0,01-0,8%

Cuando la aleación como colada solidifica, el Ti se combina con C junto con Nb y Zr, formando un carburo de Ti-Nb y carburo de Ti-Nb-Zr como carburos primarios que cristalizan en los contornos de los granos. Estos carburos actúan para reforzar los contornos de los granos para dar una resistencia a la rotura por termofluencia mejorada.

45 Cuando la aleación colada se calienta a una temperatura de al menos 800 grados C, el Ti se combina con el C en forma de una solución sólida en el material de base de austenita, junto con Cr, Nb y Zr, formando un fino carburo de Ti-Nb-Cr o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr como carburo secundario que precipita dentro de los granos. El carburo proporciona una resistencia a la rotura por termofluencia marcadamente mejorada.

50 Es necesario que al menos el 0,01% de Ti esté presente para obtener este efecto. Sin embargo, un exceso de Ti altera la pureza del acero con un aumento de la cantidad de óxido de titanio formado, que conlleva una menor calidad y un alargamiento por tracción reducido. Por consiguiente, el límite superior deber ser del 0,8%. El contenido de Ti preferido es del 0,15 al 0,5%.

Nb: 0,05-1,5%

55 Al igual que el Ti, el Nb forma un carburo de Ti-Nb y carburo de Ti-Nb-Zr como carburos primarios que cristalizan en los contornos de los granos cuando la aleación es colada, dando una resistencia a la rotura por termofluencia más alta y contribuyendo a una mejora de la ductilidad después del envejecimiento. Cuando la aleación se calienta a una alta temperatura de al menos 800 grados C, un carburo de Ti-Nb-Cr y carburo de Ti-Nb-Zr-Cr precipitan en el material de base de austenita.

Estos efectos están disponibles si al menos el 0,05% de Nb está presente. Un exceso de Nb conduce, sin embargo,

a una menor resistencia a la oxidación, de modo que el límite superior deber ser del 1,5%. El contenido de Nb está preferentemente en el intervalo del 0,4 al 1,0%.

5 La aleación resistente al calor de la invención contiene los anteriores componentes, y el resto comprende Fe e impurezas inevitables, mientras que hasta el 0,5% de Zr puede estar presente cuando se desea. Al menos un elemento seleccionado entre el grupo constituido por hasta el 3% de W, hasta el 3% de Mo y hasta el 0,05% de B también puede estar presente. Además, del 0,001 al 0,05% de Mg puede estar presente. Además, del 0,001 al 0,2% de Ce puede estar presente.

Zr: hasta el 0,5%

10 En presencia tanto de Ti como de Nb, Zr forma un carburo de Ti-Nb-Zr durante la colada como carburo primario que cristaliza en los contornos de los granos, dando una resistencia a la rotura por termofluencia mejorada y contribuyendo a una mejora en la ductilidad después del envejecimiento. Además, cuando la aleación se calienta a una alta temperatura de al menos 800 grados C, el Zr forma un carburo de Ti-Nb-Zr-Cr que cristaliza en el material de base de austenita. Sin embargo, si más del 0,5% de Zr está presente, se formará óxido de Zr en una mayor cantidad para conllevar un menor índice de limpieza del acero, conduciendo, por consiguiente, a una menor ductilidad. El límite superior es, por lo tanto, del 0,5%.

15 W: hasta el 3%

El W contribuye a una mejora de la resistencia a la rotura por termofluencia y es preferible, por lo tanto, añadirlo. Sin embargo, cuando el contenido de W supera el 3%, la aleación como colada muestra un alargamiento marcadamente reducido. El límite superior debe ser, por lo tanto, del 3%.

20 Mo: hasta el 3%

El Mo contribuye a una mejora de la resistencia a la rotura por termofluencia y es preferible, por lo tanto, añadirlo. Sin embargo, cuando el contenido de Mo supera el 3%, la aleación como colada muestra un alargamiento marcadamente reducido. El límite superior debe ser, por lo tanto, del 3%.

B: hasta el 0,05%

25 El B contribuye a una mejora de la resistencia a la rotura por termofluencia y es preferible, por lo tanto, añadirlo. Sin embargo, cuando el contenido de B supera el 0,05%, la aleación se vuelve más susceptible a la aparición de fisuras en la soldadura. El límite superior debe ser, por lo tanto, del 0,05%.

Mg: 0,001-0,05%

30 Los inventores de la presente invención han descubierto que el Mg se disuelve en el material de base, produciendo un efecto para dar una conductividad térmica mejorada. Por consiguiente, cuando la aleación resistente al calor contiene Mg y se usa para tubos de reformado para la producción de hidrógeno, un mejor rendimiento de transferencia térmica reduce la cantidad de combustible a usar para rebajar el coste de funcionamiento. La reducción de la cantidad de combustible conduce a una emisión de CO₂ reducida y es, por lo tanto, deseable desde el punto de vista medioambiental. Es deseable que al menos el 0,001% de Mg esté presente. Sin embargo, más del 0,05% de Mg, si está presente, conlleva una menor resistencia a la rotura por termofluencia. El límite superior debe ser, por consiguiente, del 0,05%. El contenido de Mg preferido es del 0,001 al 0,015%.

35 Ce: 0,001-0,2%

40 Dado que el Ce forma una solución sólida con la matriz, contribuyendo a una mejora de la resistencia a la oxidación a alta temperatura, es deseable que al menos el 0,001% de Ce esté presente. La presencia de más del 0,2% de Ce forma, sin embargo, una mayor cantidad de óxido de Ce para dar como resultado una pureza alterada y una menor calidad. El límite superior es, por lo tanto, del 0,2%.

A la aleación resistente al calor de la presente invención puede dársele la forma de tubos de reformado para la producción de hidrógeno mediante colada centrífuga. Los tubos de colada obtenidos se terminan mediante maquinado y seguidamente se ensamblan en un aparato para la producción de hidrógeno mediante soldadura.

45 La figura 1 muestra un ejemplo de tubo de reformado 2 ensamblado en un horno de reformado 1 del aparato de producción de hidrógeno. El tubo de reformado 2 es un ensamblaje tubular (que comprende tubos que tienen una longitud de aproximadamente 5 m y unidos conjuntamente mediante soldadura) que tiene, por ejemplo, de aproximadamente 100 a aproximadamente 230 mm de diámetro externo, de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 mm de grosor de la pared y de aproximadamente 10 a aproximadamente 13 m de longitud. El tubo 2 se llena con un catalizador 3. El número de ensamblajes tubulares de tubos de reformado que se dispondrán dentro del horno es de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 aunque depende de la escala de la planta de producción de hidrógeno. Los tubos de reformado se calientan a una temperatura de reacción de reformado de aproximadamente 800 a aproximadamente 1000 grados C mediante quemadores 4 provistos en la pared del horno. Un material gaseoso en forma de una mezcla de hidrocarburo y vapor se suministra al horno a través de una entrada 5 a una presión de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 kgf/cm², se somete a una reacción de reformado mientras se forma a través del tubo y se convierte en un gas reformado rico en hidrógeno. El gas reformado fluye hacia fuera a través de una salida 6 y se recoge en un colector.

EJEMPLOS

[Preparación de muestras]

- 5 Se prepararon aceros fundidos a colar y que tienen cada uno la composición enumerada en la Tabla 1 mediante fusión atmosférica en un horno de fusión de inducción a alta frecuencia y se forma como tubos de muestra mediante colada en molde centrífuga. Los tubos de muestra obtenidos tenían 137 mm de diámetro externo, 20 mm de grosor de la pared y 260 mm de longitud. Se cortaron piezas de ensayo a partir de los tubos de muestra y se sometieron a un ensayo de rotura por termofluencia, medición de la conductividad térmica y ensayo de resistencia a la oxidación. En referencia a la Tabla 1, del N° 1 al N° 18 son ejemplos de la invención y del N° 101 al N° 111 son ejemplos comparativos.
- 10 Los % de relaciones atómicas enumerados en la Tabla 1 y definidos mediante la expresión relacional $(Ti + Nb + Zr)/C$ se calcularon usando los pesos atómicos de: C = 12, Nb = 93, Ti = 48 y Zr = 91.

[Ensayo de rotura por termofluencia]

- 15 Realizado de acuerdo con el documento JIS-Z2272. Cada una de las piezas de ensayo (6 mm de diámetro de la parte paralela y 30 mm de longitud entre puntos) preparadas a partir de los respectivos tubos de muestra se calentó a 1050 grados C y se sometió a un ensayo de rotura por termofluencia a una tensión de tracción de 24,5 MPa para medir el periodo de tiempo (h) que da como resultado una rotura. La Tabla 1 muestra los resultados del ensayo.

[Medición de la conductividad térmica]

La conductividad térmica se midió a 1000 grados C mediante el método de destellos láser. La Tabla 1 muestra los resultados de la medición.

Nº	Componentes de la aleación (% en peso) resto Fe e impurezas inevitables													Relación atómica en % (Ti+Nb+Zr)/C	Tiempo de rotura por termofluencia (h)	Conductividad térmica (cal/seg • °C)		
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Nb	Zr	W	Mo	B	Mg	Ce					
1	0,73	0,48	0,45	24,1	17,7	0,12	0,43	---	---	---	---	---	---	---	0,12	---	704	0,066
2	0,68	0,45	0,43	24,1	16,5	0,18	0,51	---	---	---	---	---	---	---	0,16	---	733	0,065
3	0,68	0,52	0,47	25,1	17,5	0,40	0,71	---	---	---	---	---	---	---	0,28	---	828	0,067
4	0,75	0,47	0,50	24,5	17,9	0,13	0,36	0,08	---	---	---	---	---	---	0,12	---	764	0,064
6	0,67	0,43	0,47	24,2	17,1	0,33	0,73	0,15	---	---	---	---	---	---	0,29	---	840	0,066
7	0,69	0,53	0,52	24,4	17,5	0,16	0,53	0,19	---	---	---	---	---	---	0,19	---	697	0,067
8	0,72	0,55	0,43	24,5	17,6	0,23	0,51	0,22	---	0,011	---	---	---	---	0,21	---	713	0,065
9	0,73	0,45	0,47	24,2	17,2	0,19	0,55	---	1,74	---	---	---	---	---	0,10	---	842	0,067
10	0,70	0,41	0,40	24,3	18,0	0,22	0,47	---	---	0,009	---	---	---	---	0,17	---	733	0,067
11	0,73	0,47	0,49	24,9	18,4	0,25	0,57	---	0,96	0,010	---	---	---	---	0,19	---	885	0,066
12	0,61	0,43	0,67	24,8	15,5	0,30	0,52	---	---	---	---	0,007	---	---	0,23	---	515	0,076
13	0,62	0,51	0,68	24,7	23,8	0,24	0,52	0,22	---	---	---	0,012	---	---	0,25	---	627	0,080
14	0,68	0,42	0,55	24,8	16,7	0,28	0,49	0,20	---	2,63	---	0,011	---	---	0,24	---	636	0,079
15	0,69	0,42	0,49	24,6	16,9	0,23	0,66	---	---	---	---	0,010	0,09	---	0,21	---	770	0,080
16	0,67	0,48	0,54	24,7	18,6	0,27	0,47	---	---	---	---	0,009	0,04	---	0,19	---	782	0,077
17	0,66	0,53	0,49	25,3	18,6	0,21	0,52	0,14	1,70	---	---	0,014	0,16	---	0,21	---	683	0,080
18	0,68	0,44	0,46	25,4	17,7	0,18	0,51	0,18	2,21	1,81	---	0,016	---	---	0,20	---	714	0,081
101	0,64	0,34	0,51	25,4	17,1	0,02	0,35	---	---	---	---	---	---	---	0,07	---	239	0,066
102	0,66	0,44	0,53	25,2	17,5	0,19	1,36	---	---	---	---	---	---	---	0,34	---	384	0,065
103	0,96	0,66	0,70	24,	18,2	0,11	0,45	---	---	---	---	---	---	---	0,09	---	302	0,065
104	0,40	0,68	0,67	25,6	18,5	0,22	0,60	---	---	---	---	---	---	---	0,33	---	205	0,067
105	0,50	0,57	0,58	25,1	17,5	0,07	0,11	0,07	---	---	---	---	---	---	0,08	---	189	0,066
106	0,42	0,60	0,66	24,6	17,9	0,18	0,51	0,22	---	---	---	---	---	---	0,33	---	260	0,065
107	0,44	0,41	0,75	23,7	15,3	0,33	0,51	0,25	---	---	---	<0,001	---	---	0,41	---	227	0,067
108	0,40	0,49	0,65	25,33	17,1	0,20	0,62	0,24	---	---	---	0,60	---	---	0,40	---	143	0,089
109	0,38	0,44	0,59	25,1	17,6	0,22	0,47	0,20	0,95	1,32	---	0,01	0,23	---	0,37	---	221	0,081
110	0,39	0,63	0,67	25,6	17,8	0,06	0,11	0,05	1,03	---	---	0,009	0,14	---	0,09	---	166	0,080
111	0,38	0,65	0,70	25,4	17,9	0,15	0,49	0,17	---	1,14	0,013	0,01	0,13	---	0,32	---	239	0,080

5 La Tabla 1 muestra que los Ejemplos de la invención N° 1 a N° 18 que están en el intervalo de 0,12 a 0,29 en la relación atómica en % de (Ti + Nb + Zr)/C presentan un mayor periodo de tiempo necesario para una rotura por termofluencia que los ejemplos comparativos que están fuera de este intervalo de la relación. Esto indica que los ejemplos de la invención son superiores en cuanto a resistencia a la rotura por termofluencia. La figura 2 es un gráfico que muestra los resultados de la Tabla 1 como se representa en él. La figura 2 muestra que al menos 0,12 y 0,29 son puntos críticos.

En referencia a la Tabla 1 de nuevo, los ejemplos de la invención N° 12 a N° 18 que contienen Mg tienen una mayor conductividad térmica que los N° 1 a N° 11 que no contiene Mg. Esto indica que la presencia de Mg es eficaz para dar una mayor conductividad térmica.

10 Una pieza de ensayo (10 mm X 10 mm X 10 mm) se cortó a partir del tubo de muestra del ejemplo de la invención N° 3, y la estructura del metal como colada se observó con un microscopio óptico. La figura 3 muestra una fotomicrografía (X400) de la estructura metálica. En referencia a la figura 3, C combina con Cr, haciendo que un carburo de Cr, es decir, Cr_7C_3 , cristalice, y también se combina con Ti y Nb, haciendo que un carburo de Ti-Nb (que aparece oscuro) cristalice. Estos carburos primarios aparecen en los contornos de los granos.

15 A continuación, una pieza de ensayo (6 mm de diámetro de la parte paralela y 30 mm de longitud entre puntos) para ensayo de termofluencia se preparó a partir del ejemplo de la invención N° 3, a continuación se calentó a 1050 grados C, se sometió a una tensión de tracción de 24,5 MPa durante 100 horas y seguidamente se comprobó su estructura metálica en un microscopio óptico y también un microscopio electrónico de transmisión (TEM). La figura 4 muestra una fotomicrografía óptica de la estructura a los mismos aumentos que la figura 3, y las figuras 5 a 7 son fotografías de TEM de la estructura tomadas a diferentes aumentos.

La figura 4 muestra muchos patrones de puntos oscuros alrededor de los contornos de los granos que representan un precipitado de carburo secundario $Cr_{23}C_6$. El carburo secundario tiene un efecto de refuerzo de los contornos de los granos para retardar el desarrollo de grietas.

25 La figura 5 es una fotografía de TEM tomada a un aumento de X 45000 y que muestra precipitados de un carburo secundario, es decir, $Cr_{23}C_6$, y carburo de Ti-Nb-Cr, y una línea de deslizamiento producida por la dislocación debida a la deformación por termofluencia. El precipitado de $Cr_{23}C_6$ está en forma de un rectángulo que tiene una línea diagonal de aproximadamente 1 μm de longitud, y se identificó en referencia al resultado de espectroscopía de fluorescencia de rayos X mostrado en la figura 8.

30 La figura 6 es una fotografía de TEM tomada a un aumento de X 90000 y que muestra el carburo Ti-Nb-Cr y las líneas de deslizamiento. La figura 7 es una fotografía de TEM tomada a un aumento de X 450000 y que muestra el carburo Ti-Nb-Cr en solitario aumentado. El carburo de Ti-Nb-Cr está en forma de un rectángulo con una diagonal de aproximadamente 20 nm de longitud y se identificó en referencia al resultado de espectroscopía de fluorescencia de rayos X mostrado en la figura 9.

35 La figura 6 muestra que se impide que se desarrolle la línea de deslizamiento mediante muchos bloques de precipitado de carburo de Ti-Nb-Cr, revelando la supresión de deslizamiento intragranular. A medida que aumenta la cantidad de precipitado de carburo de Ti-Nb-Cr, el efecto de retardo del deslizamiento intragranular se hace mayor, aumentando el tiempo necesario para la aparición de una rotura por termofluencia.

40 Además, piezas de ensayo (10 mm X 10 mm X 10 mm) se cortaron a partir de los tubos de muestra de los Ejemplos N° 1, N° 5, N° 12, N° 101, N° 102, N° 103 y N° 104, a continuación se calentaron a 1000 grados C durante 200 horas y seguidamente se comprobaron sus estructuras metálicas en un TEM. Se descubrió que el N° 1 y el N° 12 contenían una considerable cantidad de precipitado de carburo de Ti-Nb-Cr, mientras que el N° 5 contenía precipitado de carburo Ti-Nb-Zr-Cr en una cantidad considerable. Sin embargo, las piezas de ensayo del N° 101 al N° 104 tenían menos precipitado de carburo de Ti-Nb-Cr. Al igual que el carburo de Ti-Nb-Cr, el carburo de Ti-Nb-Zr-Cr se identificó mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X.

45 [Ensayo de resistencia a la oxidación]

50 Se ensayó la resistencia a la oxidación del N° 13 y N° 15. Se cortaron tres piezas de ensayo (8 mm de diámetro y 30 mm de longitud) de cada una de las piezas de ensayo, y a continuación se mantuvieron a 1000 grados C en un horno de calentamiento (atmósfera abierta al aire) durante 100 horas, a continuación se sacaron del horno, se trataron con una solución ácida para descascarillar las superficies y se comprobó la variación de peso de la pieza de ensayo debida al descascarillado para calcular la pérdida por oxidación y la pérdida por oxidación por hora.

El valor promedio de las tres piezas de ensayo era de 0,030 (mg/cm²h) para el N° 13, o 0,025 (mg/cm²h) para el N° 15. El N° 15 que contenía Ce tenía una menor pérdida por oxidación que el N° 13 que no tiene Ce. Esto muestra que la presencia de Ce es eficaz para dar una resistencia a la oxidación mejorada.

VENTAJAS DE LA INVENCION

55 Cuando se usan para un funcionamiento a de 800 a 1000 grados C, los tubos de reformado para la producción de hidrógeno preparados a partir de la aleación resistente al calor de la invención precipitan un fino carburo de Ti-Nb-Cr o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr que tiene hasta aproximadamente 100 nm de tamaño de partícula. El fino carburo contribuye enormemente a una mejora de la resistencia a la rotura por termofluencia.

60 La aleación resistente al calor de la invención muestra una extraordinaria conductividad térmica cuando incorpora una cantidad especificada de Mg.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

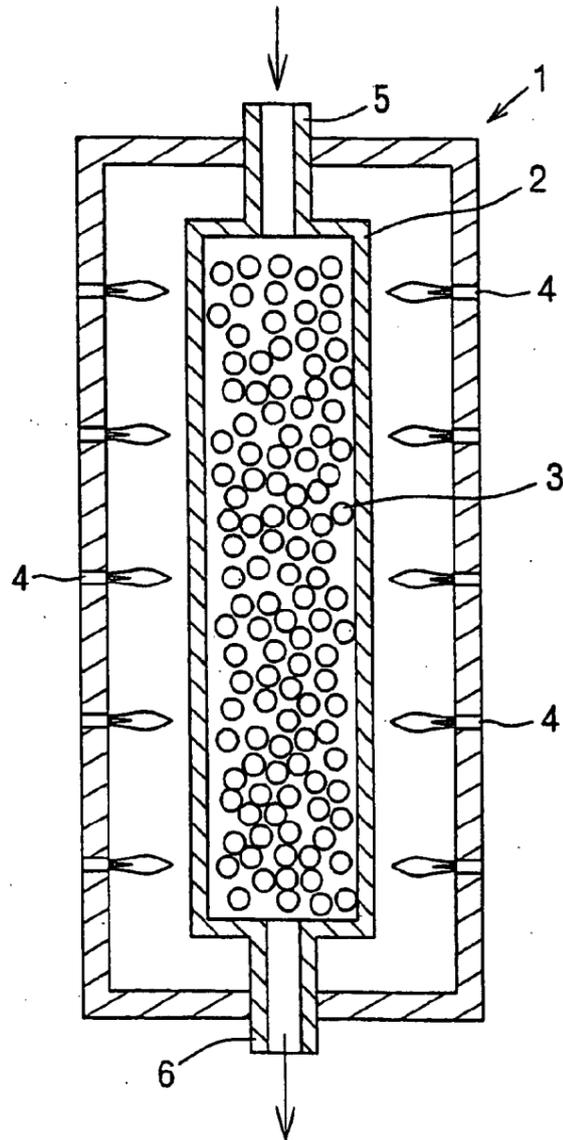
5 Cuando la aleación resistente al calor de la invención se usa a una temperatura de al menos 800 grados C, precipita un fino carburo de Ti-Nb-Cr o carburo de Ti-Nb-Zr-Cr, que tiene hasta aproximadamente 100 nm de tamaño de partícula, proporcionando una alta resistencia a la rotura por termofluencia. La aleación es adecuada, por lo tanto, como material para tubos de reformado para la producción de hidrógeno para su uso a de aproximadamente 800 grados C a aproximadamente 1000 grados C, dando una mayor vida útil al tubo o reduciendo el grosor de la pared del tubo para alcanzar un mayor rendimiento térmico. La presencia de Mg proporciona una extraordinaria conductividad térmica para alcanzar un rendimiento térmico mejorado.

REIVINDICACIONES

1. Una aleación resistente al calor que comprende, en % en peso, de más del 0,6% a no más del 0,9% de C, Si presente hasta el 2,5%, Mn presente hasta el 3,0%, del 20 al 28% de Cr, del 8 al 55% de Ni, del 0,01 al 0,8% de Ti y del 0,05 al 1,5% de Nb, siendo el valor de $(Ti + Nb)/C$ de 0,12 a 0,29 en % de relación atómica,
 - 5 que contiene opcionalmente hasta el 0,5% de Zr, siendo el valor de $(Ti + Nb + Zr)/C$ de 0,12 a 0,29 en % de relación atómica,
 - que contiene opcionalmente al menos un elemento seleccionado entre el grupo constituido por hasta el 3% de W, hasta el 3% de Mo y hasta el 0,05% de B,
 - que contiene opcionalmente del 0,001 al 0,05% de Mg,
 - que contiene opcionalmente del 0,001 al 0,2% de Ce, siendo el resto Fe e impurezas inevitables.
- 10 2. Un tubo de reformado para producir hidrógeno que se fabrica a partir de una aleación resistente al calor de acuerdo con la reivindicación 1.

FIG. 1

HIDROCARBURO + VAPOR



GAS REFORMADO RICO EN H2

FIG. 2

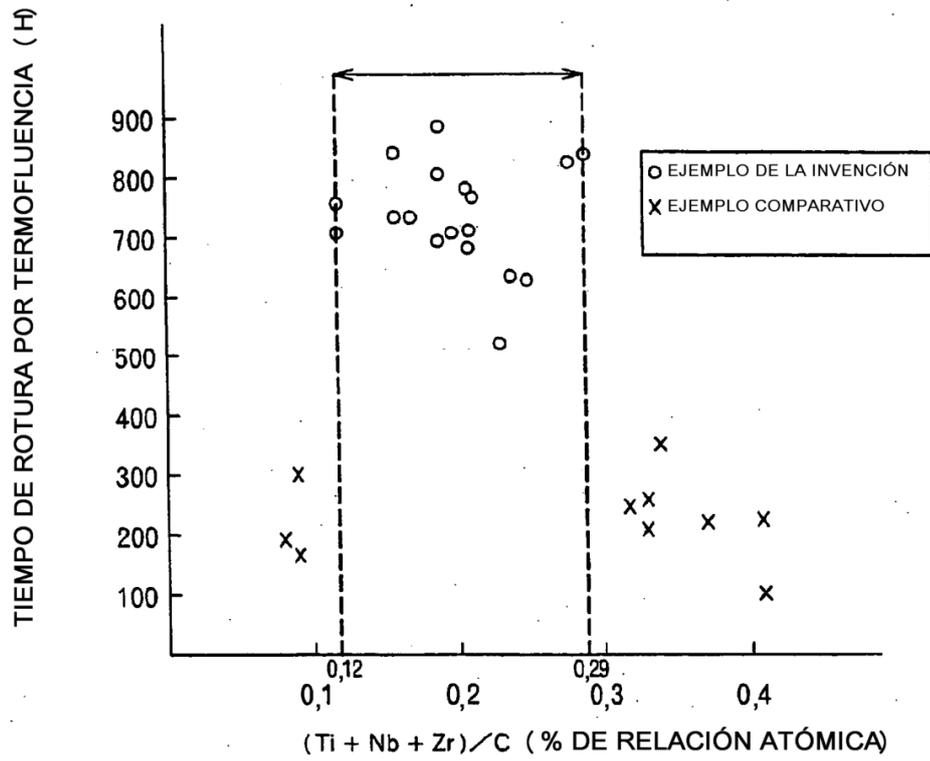


FIG. 3

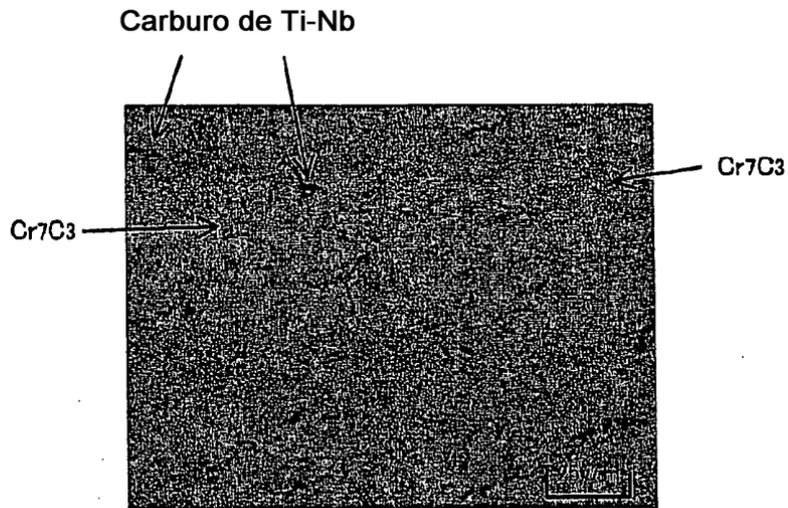


FIG. 4

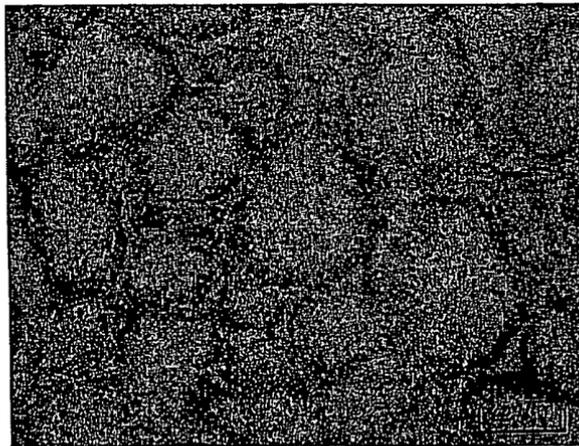


FIG. 5

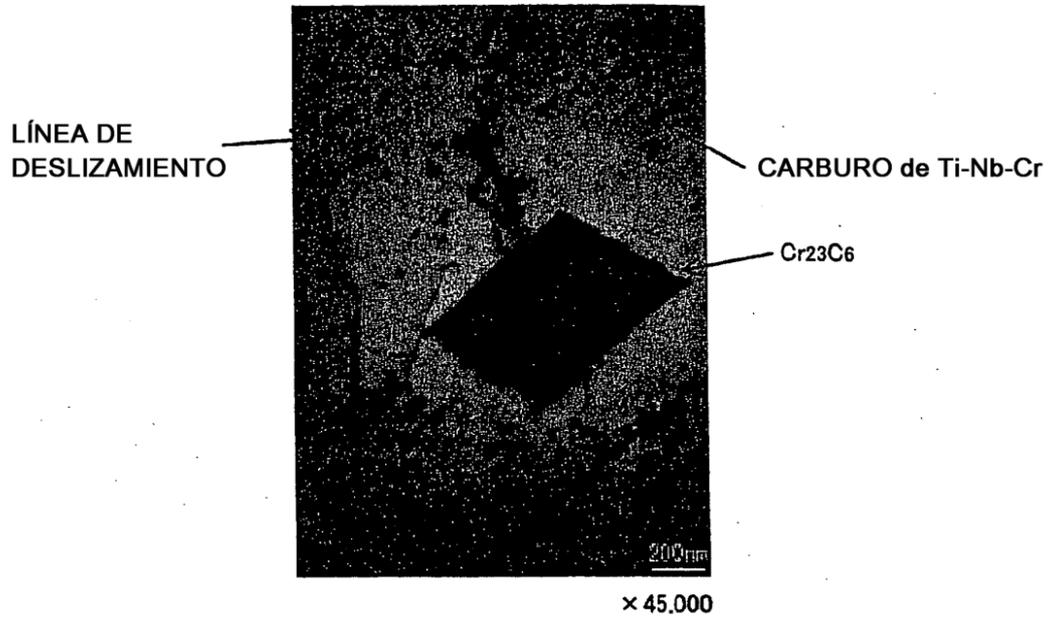


FIG. 6

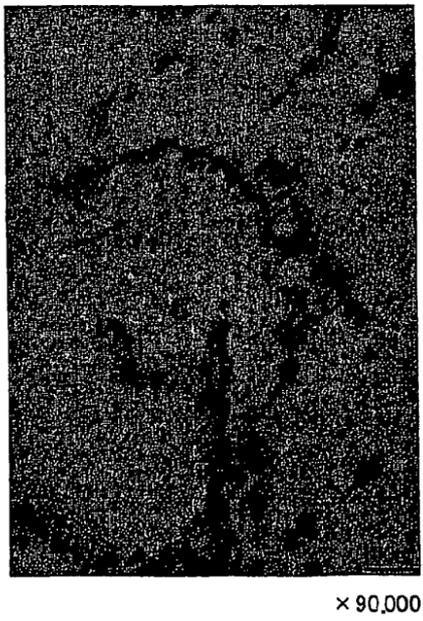


FIG. 7

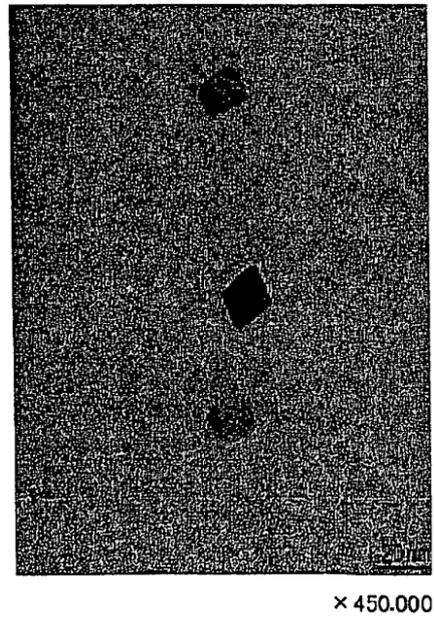


FIG. 8

Espectro: KUBO-8375-1 Intervalo: 20 keV Recuentos totales = 30143. Auto-EV Lineal =1198

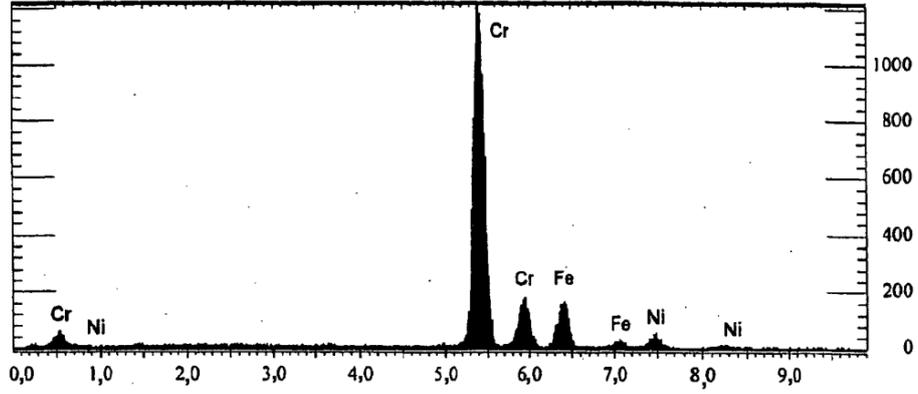


FIG. 9

Espectro: KUBO-2881-2 Intervalo: 20 keV Recuentos totales = 12471. Auto-EV Lineal =198

