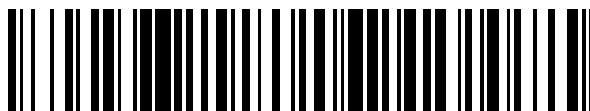


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 183**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00 (2006.01)

C21D 9/08 (2006.01)

C21D 9/38 (2006.01)

C22C 38/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2010** **E 10758601 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013** **EP 2415890**

54 Título: **Producto colado que tiene una capa barrera de alúmina**

30 Prioridad:

31.03.2009 JP 2009084247

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

16.01.2014

73 Titular/es:

KUBOTA CORPORATION (100.0%)
2-47, Shikitsuhigashi 1-chome Naniwa-ku
Osaka-shi Osaka 556-8601, JP

72 Inventor/es:

TAKAHASHI, MAKOTO;
ENJO, YOUHEI y
URAMARU, SHINICHI

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 438 183 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

Producto colado que tiene una capa barrera de alúmina.

CAMPO TÉCNICO

- 5 La presente invención se refiere a coladas termorresistentes tales como tubos de reactancia para producir etileno, y rodillos de solera y tubos radiantes para su uso en hornos de tratamiento térmico de carburización.

TÉCNICA ANTECEDENTE

Una aleación austenítica termorresistente que tiene una excelente resistencia a temperaturas elevadas se usa favorablemente para coladas termorresistentes, tales como tubos de reactancia para producir etileno, que están expuestos a una atmósfera a temperatura elevada durante un periodo de tiempo prolongado.

- 10 Durante el uso en atmósfera a temperatura elevada, una capa de óxido metálico se forma sobre la superficie de la aleación austenítica termorresistente, y la capa sirve como barrera para dar termorresistencia sostenida al material, con lo que el material puede estar protegido de temperaturas ambiente elevadas.

- 15 Sin embargo, cuando el óxido metálico son óxidos de Cr (constituídos principalmente por Cr_2O_3), la capa de óxido es de baja densidad y deficiente en adhesión hermética y, por lo tanto, presenta el problema de ser propensa a la rotura y descamación por variación de temperatura durante ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento. Incluso aunque permanezca no separada, la capa no consigue funcionar suficientemente para impedir la penetración de oxígeno y carbono desde la atmósfera externa, mostrando el inconveniente de permitir la oxidación interna o carburización del material.

- 20 A este respecto, se ha propuesto la siguiente bibliografía de patentes en relación con aleaciones austeníticas termorresistentes que tienen componentes y composición ajustadas para garantizar la formación de una capa de óxido constituida principalmente por alúmina (Al_2O_3) que tiene alta densidad y es resistente a la penetración de oxígeno y carbono.

Bibliografía de Patentes 1: Publicación de Patente JP no Examinada SHO52-78612

Bibliografía de Patentes 2: Publicación de Patente JP no Examinada SHO 57-39159

- 25 Estas divulgaciones de la Bibliografía de Patentes están adaptadas para formar, sobre la superficie del material, una capa de óxido constituida principalmente por Al_2O_3 dando un contenido de Al más elevado que en aleaciones austeníticas termorresistentes comunes.

- 30 La Bibliografía de Patentes 1 propone un contenido de Al de más del 4% y la Bibliografía de Patentes 2 un contenido de Al de al menos el 4,5% para formar una capa de Al_2O_3 de grosor suficiente a la que se le impide que se rompa y se descame durante el uso a temperaturas elevadas.

El Al es un elemento que forma ferrita y, por consiguiente, un contenido de Al incrementado altera la ductilidad del material para dar como resultado una resistencia reducida a temperaturas elevadas. Esta tendencia hacia una ductilidad reducida se observa cuando el contenido de Al se incrementa por encima del 4%.

- 35 Por consiguiente, las aleaciones austeníticas termorresistentes de la bibliografía anterior presentan los inconvenientes de mostrar ductilidad alterada aunque puede esperarse una función de barrera mejorada en atmósfera a temperatura elevada tal como la ofrecida por la capa de Al_2O_3 .

- 40 El documento JP 2004 218015 A desvela una aleación termorresistente que comprende, en peso, del 0,05 al 0,7% de C, del 0,5 al 5% de Si, $\leq 4\%$ de Mn, del 20 al 40% de Cr, del 20 al 45% de Ni, del 1 al 4% de Al y del 0,01 al 1,5% de Zr, y el resto Fe con impurezas inevitables. Si se requiere, también puede incorporarse al menos un tipo de metales seleccionados entre del 1 al 15% de Mo, del 1 al 15% de W y $\leq 0,5\%$ elementos de las tierras raras.

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

[Problema a resolver por la invención]

- 45 En vista de los problemas anteriores, un objeto de la presente invención es proporcionar un producto colado de una aleación termorresistente que puede estar provista de una capa de Al_2O_3 que tiene estabilidad a temperatura elevada incluso cuando el material no supera el 4% de contenido de Al, permitiendo al material conservar una función de barrera mejorada en atmósfera a temperatura elevada sin que su ductilidad resulte alterada.

[Medios para resolver el problema]

La presente invención proporciona un producto colado para su uso en atmósfera a temperatura elevada, comprendiendo dicho producto colado un cuerpo colado de una aleación termorresistente constituido por, en

porcentaje en masa, del 0,05 al 0,7% de C, de más del 0% hasta el 2,5% de Si, de más del 0% hasta el 3,0% de Mn, del 15 al 50% de Cr, del 18 al 70% de Ni, del 2 al 4% de Al, del 0,005 al 0,4% de elementos de las tierras raras y del 0,5 al 10% de W y/o del 0,1 al 5% de Mo, siendo el resto Fe e inevitables impurezas, una capa barrera formada en una superficie del cuerpo colado que se pondrá en contacto con la atmósfera a temperatura elevada, comprendiendo dicha capa barrera una capa de Al_2O_3 que tiene un grosor de $0,5 \mu\text{m}$ o más en la que al menos 80% del área de la superficie más externa de la misma es Al_2O_3 , y teniendo dicho producto colado partículas a base de Cr dispersadas en una interfaz entre la capa de Al_2O_3 y el cuerpo colado a una concentración de Cr mayor que la de una matriz de la aleación.

A la capa barrera se le permite que costras de óxido de Cr constituidas principalmente por Cr_2O_3 se depositen y dispersen sobre la capa de Al_2O_3 , hasta menos del 20% del área de la superficie más externa de la capa barrera.

Cuando se desea, al menos uno del 0,01 al 0,6% de Ti, del 0,01 al 0,6% de Zr, del 0,1 al 1,8% de Nb y hasta el 0,1% de B puede incorporarse adicionalmente en la aleación termorresistente.

Las partículas a base de Cr contienen Cr, Ni, Fe y W y/o Mo, siendo el contenido de Cr superior al 50% en porcentaje en masa.

La capa de Al_2O_3 anterior puede formarse preferentemente maquinando la superficie del cuerpo colado a una rugosidad superficial (Ra) de 0,05 a 2,5 y seguidamente tratando térmicamente el cuerpo colado maquinado en una atmósfera oxidante de al menos 1050°C . En el caso en el que este tratamiento térmico se realiza a una temperatura de menos de 1050°C (pero no inferior a 900°C), el límite inferior para los elementos de las tierras raras entre los componentes anteriores de la aleación termorresistente se establece en el 0,06%, con el límite superior para W establecido en el 6%, con lo que la capa de Al_2O_3 anterior puede obtenerse de la misma manera que la formada a una temperatura de al menos 1050°C .

[Ventajas de la invención]

El producto de la presente invención se cuela a partir de una aleación termorresistente que tiene hasta el 4% de contenido de Al, de modo que el producto presenta una degradación de ductilidad reducida y se le puede dotar de alta resistencia a temperaturas elevadas.

El presente producto colado comprende una capa barrera formada en una superficie del cuerpo colado que se pondrá en contacto con dicha atmósfera a temperatura elevada, en el que dicha capa barrera comprende una capa de Al_2O_3 que tiene un grosor de al menos $0,5 \mu\text{m}$ y al menos 80% del área de la superficie más externa de la misma es Al_2O_3 , impidiendo de este modo eficazmente que el oxígeno, el carbono, el nitrógeno, etc., penetren dentro del cuerpo colado, durante el uso en atmósfera a temperatura elevada.

La expresión "atmósfera a temperatura elevada" tal como se usa en el presente documento indica atmósfera expuesta a entornos de oxidación en las condiciones de calentar y enfriar repetidamente, así como atmósfera expuesta a entornos tales como carburización, nitruración, sulfurización, etc., a temperaturas de aproximadamente 800°C o superiores.

Cuando un cuerpo colado hecho de la presente aleación termorresistente a base de Cr-Ni-Al está formado en su superficie con la capa de Al_2O_3 , es probable que una costra de óxido de Cr no deseable que está en forma de una pequeña partícula y está constituida principalmente por Cr_2O_3 se deposite y se disperse sobre la capa de Al_2O_3 . De acuerdo con la presente invención, cuando la superficie del producto colado es examinada usando MEB (Microscopio Electrónico de Barrido)/EDX (Analizador de rayos X por Energía Dispersiva), puede verse que dicha superficie a ocupar por óxidos de Cr es menor del 20% del área, y al menos el 80% del área de dicha superficie es Al_2O_3 . Por lo tanto, incluso en el caso en el que las costras de óxido de Cr se depositan sobre la capa de Al_2O_3 , la costra de óxido de Cr depositada es de tamaño y cantidad pequeños, con el resultado de que incluso si la costra de óxido de Cr se rompe y descama durante el uso a temperaturas elevadas, es casi improbable que la Al_2O_3 subyacente se separe junto con el óxido de cromo.

Dado que dispersadas en la interfaz entre la capa de Al_2O_3 y el cuerpo colado hay partículas a base de Cr a una mayor concentración de Cr que en una matriz de la matriz de aleación, la capa de Al_2O_3 es resistente a la rotura y descamación durante el uso a temperaturas elevadas. La capa de Al_2O_3 es, por lo tanto, muy satisfactoria en resistencia a la descamación.

De esta manera, la presencia de la capa de Al_2O_3 estabilizada da al producto colado de la presente invención una extraordinaria resistencia a la oxidación cíclica, resistencia a la carburización, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión, etc., durante un periodo de tiempo de uso prolongado en atmósfera a temperatura elevada.

[Breve descripción de los dibujos]

La figura 1 es una fotografía de MEB de una sección de la muestra del ejemplo de la invención N° 7 en las proximidades de la superficie de la misma;

La figura 2 es una fotografía de MEB de la superficie de la muestra del ejemplo de la invención N° 10;

La figura 3 es una fotografía de MEB de una sección de la muestra del ejemplo de la invención N° 14 en las proximidades de la superficie de la misma.

5 La figura 4 es una fotografía de MEB de una sección de muestra del ejemplo comparativo N° 102 en las proximidades de la superficie de la misma; y

La figura 5 es una fotografía de MEB de una sección de muestra del ejemplo comparativo N° 105 en las proximidades de la superficie de la misma.

[Mejor modo de llevar a cabo la invención]

A continuación se proporcionará una descripción detallada del modo de llevar a cabo la presente invención.

10 A continuación se proporcionará una explicación de las razones para limitar los componentes de la aleación termorresistente para proporcionar el producto colado de la presente invención, en la que el “%” indicado a continuación es todo porcentaje en masa a menos que se especifique otra cosa.

<Razones para limitar los componentes>

C: 0,05-0,7%

15 El C actúa para dar una buena colabilidad y resistencia a la rotura por termofluencia a temperatura elevada mejorada. Por consiguiente, debe estar presente al menos el 0,05% de C. Sin embargo, es probable que un contenido de C excesivo forme ampliamente el carburo primario de Cr_7C_3 para dar como resultado un suministro insuficiente de Al a la parte superficial del cuerpo colado y forme una capa de Al_2O_3 dividida localmente, alterando la continuidad de la capa de Al_2O_3 . Además, un exceso de carburo secundario precipitará para conllevar una ductilidad reducida y menos tenacidad. Por consiguiente, el límite superior debe ser del 0,7%. Más preferentemente, el contenido de C debe ser del 0,3 al 0,5%.

Si: de más del 0% hasta el 2,5%

25 El Si se incorpora para servir como desoxidante y dar una mayor fluidez a la aleación fundida. Sin embargo, un contenido de Si excesivo conduce a una menor resistencia a la rotura por termofluencia a temperatura elevada, de modo que el límite superior debe ser del 2,5%. El contenido de Si es, más preferentemente, de hasta el 2,0%.

Mn: de más del 0% hasta el 3,0%

El Mn se incorpora para servir como desoxidante de la aleación fundida y fijar el S en fundido, mientras que un excesivo contenido de Mn conlleva resistencia a la rotura por termofluencia a temperatura elevada alterada. El límite superior debe ser, por lo tanto, del 3,0%. Más preferentemente, el contenido de Mn es de hasta el 1,6%.

30 Cr: 15-50%

35 El Cr contribuye a mejoras en la resistencia a temperatura elevada y la resistencia a la oxidación cíclica. Se ha descubierto que, cuando se forman partículas a base de Cr como dispersas en la interfaz entre la capa de Al_2O_3 y el cuerpo colado, la capa de Al_2O_3 se vuelve resistente a la descamación. Por consiguiente, al menos el 15% de Cr debe estar presente. Sin embargo, un contenido de Cr excesivo da como resultado una menor resistencia a la rotura por termofluencia a temperatura elevada, de modo que el límite superior debe ser del 50%. El contenido de Cr debe ser, más preferentemente, del 23 al 35%.

Ni: 18-70%

40 El Ni es un elemento necesario para la resistencia a la oxidación cíclica y una estructura metálica estable. Si está presente una cantidad insuficiente de Ni, resultará un contenido de Fe relativamente incrementado, de modo que un óxido de Cr-Fe-Mn se forma más fácilmente en una superficie del cuerpo colado, inhibiendo por consiguiente la formación de la capa de Al_2O_3 . Por consiguiente, al menos el 18% de Ni debe estar presente. Dado que el contenido de Ni por encima del 70% no producirá un efecto correspondiente al incremento, el límite superior debe ser del 70%. El contenido de Ni es, más preferentemente, del 28 al 45%.

Al: 2-4%

45 El Al es un elemento eficaz para mejoras de resistencia a la carburización y propiedades anticoquización. También de acuerdo con la presente invención, este elemento es esencial para producir una capa de Al_2O_3 sobre la superficie del cuerpo colado. Por estas razones, al menos el 2% de Al debe estar presente. Sin embargo, dado que más del 4% de Al, si está presente, producirá una menor ductilidad, tal como se ha indicado anteriormente, el límite superior debe ser del 4% de acuerdo con la invención. Más preferentemente, el contenido de Al es del 2,5 al 3,8%.

Elementos de las tierras raras: 0,005-0,4%

La expresión "elementos de las tierras raras" significa 17 elementos incluyendo 15 elementos de la serie de los lantánidos que van de La a Lu en la tabla periódica, y Y y Sc. Los elementos de las tierras raras que se incorporarán en la aleación termorresistente de la presente invención son principalmente Ce, La y Nd. En cuanto a los elementos de las tierras raras que se incorporarán en la presente aleación, estos tres elementos preferentemente ocupan, en una cantidad combinada, al menos aproximadamente el 80%, más preferentemente al menos aproximadamente el 90%, de la cantidad total de los elementos de las tierras raras. Estos elementos de las tierras raras contribuyen a promover la formación de la capa de Al_2O_3 y a una estabilización más eficaz de la misma.

En el caso en el que la capa de Al_2O_3 se forma mediante tratamiento térmico en una atmósfera oxidante que tiene una temperatura más elevada de al menos 1050°C, la aleación de la invención se prepara para que tenga un contenido de elementos de las tierras raras de al menos el 0,005%. Esto contribuye eficazmente a la formación de la capa de Al_2O_3 . Dado que la precipitación de carburos de Cr se acelera a temperaturas elevadas, a la capa se le adhieren partículas a base de Cr provistas en la interfaz entre Al_2O_3 y el cuerpo colado, mientras se hace a la capa resistente a la descamación, de modo que incluso una pequeña cantidad de elementos de las tierras raras funciona eficazmente.

A propósito, cuando la capa de Al_2O_3 se forma mediante tratamiento térmico en una atmósfera oxidante que tiene una temperatura por debajo de 1050°C (pero preferentemente de al menos 900°C), se producirá un efecto insuficiente para formar la capa de Al_2O_3 , si el contenido de elementos de las tierras raras es menor del 0,06%, de modo que el contenido debe ser al menos del 0,06%.

Por otro lado, una cantidad excesiva de elementos de las tierras raras altera la ductilidad y la tenacidad. El límite superior debe ser, por lo tanto, del 0,4%.

W: 0,5-10% y/o Mo: 0,1-5%

El W y el Mo forman una solución sólida en la matriz, reforzando la fase austenítica de la matriz y proporcionando de este modo una resistencia a la rotura por termofluencia mejorada. Para obtener este efecto, la aleación debe contener al menos uno de W y Mo. El W debe estar presente en una cantidad de al menos el 0,5%, y el Mo en una cantidad de al menos el 0,1%.

Sin embargo, si el W y el Mo están presentes en una cantidad excesiva, se producirá una menor ductilidad o resistencia a la carburización alterada. Además, como es el caso con la presencia de un exceso, se formará $(\text{Cr}, \text{W}, \text{Mo})_7\text{C}_3$ en mayor medida, causando un suministro insuficiente de Al a la parte superficial del cuerpo colado, produciendo una capa de Al_2O_3 dividida localmente y conllevando la probabilidad de alterar la continuidad de la capa de Al_2O_3 . El W y el Mo tienen un radio atómico grande, de modo que cuando forman una solución sólida en la matriz, estos elementos actúan para obstaculizar el movimiento de Al o Cr e inhibir la formación de la capa de Al_2O_3 .

Por consiguiente, el contenido de W debe ser de hasta el 10%, o el contenido de Mo hasta el 5%. Cuando ambos de estos elementos están presentes, se desea que el contenido combinado sea de hasta el 10%.

El Al y el Cr se mueven más activamente con un aumento de la temperatura. En el caso en el que la capa de Al_2O_3 está formada a una temperatura más elevada de al menos 1050°C, por lo tanto, es menor probable que el W o el Mo ejerzan influencia sobre la formación de la capa de Al_2O_3 , y no se produce ningún problema en el intervalo mencionado anteriormente, mientras que si la capa se forma a una temperatura inferior a 1050°C, es deseable reducir el contenido de W o Mo. Por consiguiente, en el caso en el que la capa de Al_2O_3 se forma a una temperatura de menos de 1050°C, hasta el 6% de W o hasta el 5% de Mo debe estar presente. Cuando ambos elementos están presentes, se desea que estos elementos estén presentes en una cantidad combinada de hasta el 6%.

Al menos uno de Ti: 0,01-0,6%, Zr: 0,01-0,6% y Nb: 0,1-1,8%

Ti, Zr y Nb son elementos que forman carburos fácilmente y cuya función es dar una resistencia a la rotura por termofluencia mejorada. Dado que estos elementos no forman una solución sólida en la matriz tan fácilmente como W o Mo, no es probable que muestren ninguna acción particular en la formación de la capa de Al_2O_3 . Por lo tanto, al menos uno de Ti, Zr y Nb puede incorporarse en la aleación cuando se requiera. La cantidad es al menos el 0,01% para Ti y Zr, y al menos el 0,1% para Nb.

Sin embargo, una adición excesiva de estos elementos conlleva una ductilidad reducida. Además, un uso excesivo de Nb rebaja la resistencia a la descamación de la capa de Al_2O_3 . De este modo, el límite superior de estos elementos debe ser del 0,6% para Ti y Zr, y del 1,8% para Nb.

B: hasta el 0,1%

El B, que actúa para reforzar las fronteras de grano del cuerpo colado, puede incorporarse en la aleación según se desee. Dado que un exceso de B conlleva resistencia a la rotura por termofluencia alterada, la cantidad de B debe ser de hasta el 0,1 % cuando se va a usar.

La aleación termorresistente para proporcionar productos colados de la presente invención contiene los componentes de aleación anteriores, siendo el resto Fe, mientras que P, S y otras impurezas que son incorporadas inevitablemente en la aleación cuando el material se prepara por fundición pueden estar presentes si acaso, dado tales impurezas están en cantidades de intervalos habitualmente permisibles para aleaciones del tipo mencionado.

5 <Capa de Al_2O_3 >

La capa de Al_2O_3 es muy densa y sirve como barrera para impedir que el oxígeno, el carbono y el nitrógeno penetren en la aleación desde el exterior. De acuerdo con la presente invención, por lo tanto, un cuerpo colado es maquinado o amolado a una forma que se ajuste al uso contemplado del producto colado y a continuación es tratado térmicamente en una atmósfera oxidante, con lo que una capa continua de Al_2O_3 como una capa barrera se forma en una superficie de la parte del cuerpo colado que se pondrá en contacto con la atmósfera a temperatura elevada durante el uso del producto colado.

La capa de Al_2O_3 tiene al menos $0,5\ \mu\text{m}$ de grosor para realizar eficazmente la función de barrera. Aunque no es necesario definir específicamente el límite superior del grosor, no es necesario que el grosor sea mayor de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ desde el punto de vista de reducir el coste operativo de la formación de la capa de Al_2O_3 .

15 La atmósfera oxidante es un entorno oxidante que tiene como componente de mezcla un gas oxidante que contiene el 20% en volumen de oxígeno, o vapor o CO_2 .

El tratamiento térmico se realiza a una temperatura de al menos 900°C , preferentemente al menos 1050°C , y el tiempo de calentamiento es de al menos 1 hora.

20 Cuando el cuerpo colado que tiene una composición de la presente aleación termorresistente de Cr-Ni-Al es tratado térmicamente en una atmósfera oxidante, una costra de óxido de Cr constituida principalmente de Cr_2O_3 típicamente se deposita y se dispersa sobre la superficie de la capa de Al_2O_3 . Dado que la costra de óxido de Cr se descama fácilmente tal como se ha indicado anteriormente y se separa junto con la capa de Al_2O_3 subyacente, se desea disminuir la formación de costra de óxido de Cr en la mayor medida posible.

25 Los inventores han realizado una investigación exhaustiva y han descubierto consecuentemente que la rugosidad superficial del cuerpo colado, antes de que la capa de Al_2O_3 esté formada sobre él, se refiere a la formación de la costra de óxido de Cr sobre la superficie de la capa de Al_2O_3 . Se ha encontrado preferible proporcionar rugosidad superficial de 0,05 a 2,5 (Ra) para disminuir la formación de la costra de óxido de Cr sobre la capa de Al_2O_3 .

30 En base a estos descubrimientos, el producto colado de la presente invención para disminuir costras de óxido de Cr se dispersará sobre la capa de Al_2O_3 , hasta menos del 20% del área en la superficie del producto de aleación, para que la capa de Al_2O_3 ocupe al menos el 80% del área en la superficie de el producto de aleación, cuando dicha superficie se observa mediante MEB/EDX.

35 Presumiblemente, la relación entre la rugosidad superficial y la formación de una costra de óxido de Cr será tal que la deformación superficial producida por el maquinado ejerce influencia sobre la formación de la costra de óxido de Cr. Se cree que en el caso de gran rugosidad superficial, se produce una gran deformación por maquinado en las muescas, y el calor proporcionado se suministra a la línea de deformación, permitiendo que el Cr se mueva fácilmente a la superficie para formar la costra de óxido de Cr con facilidad. Si la rugosidad superficial es muy pequeña, por otro lado, la superficie de maquinado se vuelve activa para formar fácilmente una capa de pasividad de Cr, de modo que los óxidos de Cr estarán formados preferentemente en la capa de Al_2O_3 cuando la capa de pasividad de Cr se calienta.

40 <Partículas a base de Cr>

Las partículas a base de Cr son partículas que tienen una mayor concentración de Cr que la matriz de la aleación. Estas partículas se forman debajo de la capa de Al_2O_3 simultáneamente con la formación de esta capa durante el tratamiento térmico y están presentes en forma dispersa entre la capa de Al_2O_3 y la matriz del cuerpo colado.

45 Las partículas de Cr contienen Cr, Ni, Fe y W y/o Mo, y tienen preferentemente más del 50% de contenido de Cr. Aunque no definido, el contenido de Cr máximo puede ser de aproximadamente el 80%. Estas partículas pueden contener Si, O (oxígeno), etc.

50 Cuando las partículas a base de Cr tienen de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 80% de contenido de Cr, estas partículas tienen a 1000°C un coeficiente de expansión térmica de aproximadamente 12×10^{-6} , que es un valor intermedio entre el valor correspondiente, aproximadamente 8×10^{-6} , de Al_2O_3 y el valor correspondiente, aproximadamente 17×10^{-6} , de la matriz de la aleación. Se piensa, por lo tanto, que incluso si el producto es sometido repetidamente a un ascenso de temperatura y una caída de temperatura, las partículas a base de Cr sirven como colchón intermedio entre la capa de Al_2O_3 y el cuerpo colado, dando resistencia a la descamación a la capa de Al_2O_3 .

Las partículas a base de Cr son de sección transversal circular o elíptica, y de hasta aproximadamente 5 μm de tamaño medio de partícula. Para que las partículas de Cr realicen la función de una barrera entre la capa de Al_2O_3 y el cuerpo colado, se desea que al menos dos de dichas partículas estén presentes en el intervalo de una longitud seccional de 20 μm en la unión entre la capa de Al_2O_3 y la matriz de aleación.

5 [Ejemplos]

10 Tubos de muestra (146 mm de diámetro externo, 22 mm de grosor de la pared y 270 mm de longitud) que tienen diversas composiciones se colaron preparando aleaciones fundidas mediante fundición atmosférica en un horno de fundición por inducción de alta frecuencia y mediante fundición en matriz de forma centrífuga de las aleaciones fundidas. Para la evaluación de la resistencia a la descamación, piezas de prueba (20 mm de ancho, 30 mm de longitud y 5 mm de grosor) se cortaron de los tubos de prueba. La tabla 1 muestra las composiciones de las piezas de prueba.

En primer lugar, cada una de las piezas de prueba se maquinó sobre la superficie. La tabla 2 muestra la rugosidad superficial resultante (Ra).

15 A continuación, la pieza de prueba como el cuerpo colado se calentó en la atmósfera (que contenía aproximadamente el 21% de oxígeno) a una temperatura enumerada en la tabla 2 durante 10 horas, y a continuación se trató mediante enfriamiento en el horno.

La pieza de prueba tratada mediante el procedimiento anterior se comprobó midiendo el grosor (μm) de la capa de Al_2O_3 resultante y la relación de área superficial (%) de Al_2O_3 en la pieza de prueba. La tabla 2 muestra las mediciones obtenidas.

20 El grosor de la capa de Al_2O_3 se midió en MEB. Las muestras en la tabla 2 indicadas mediante "N" (No) son aquellas que no tienen ninguna capa de Al_2O_3 formada, o aquellas en las que la capa de Al_2O_3 tenía localmente partes discretas que tenían un grosor de menos de 0,5 μm (incluyendo partes con grosor cero).

25 La relación de área de Al_2O_3 en la superficie de la pieza de prueba se calculó midiendo la distribución de Al en la región superficial de la pieza de prueba de 1,35 mm $\times$ 1 mm mediante análisis del área usando MEB/EDX, y convirtiendo la medición de distribución en una relación de área.

En cuando a las partículas a base de Cr, aquellas en las que dichas partículas se encontraron formadas como dispersas debajo de la capa de Al_2O_3 se indican mediante "S" (Si), y aquellas que no tienen ninguna de dichas partículas se indican mediante "N" (No).

<Prueba de resistencia a la descamación>

30 Esta prueba es para comprobar y ver la resistencia a la oxidación cíclica del producto colado.

La pieza de prueba se calentó en la atmósfera a 1050°C durante 10 horas y a continuación se sometió a un tratamiento de enfriamiento en el horno, y este procedimiento se repitió cinco veces. Se comprobó la pieza de prueba para ver el peso antes del comienzo del calentamiento y después de las cinco repeticiones para la evaluación de la resistencia a la descamación en términos de un incremento o una reducción del peso. La pieza de prueba se evaluó como satisfactoria en resistencia a la descamación cuando las cinco repeticiones dieron como resultado un incremento de peso de al menos 0,2 mg/cm², y se indica mediante "S" (Si). Como alternativa, cuando muestran un incremento de peso de menos de 0,2 mg/cm² o una reducción de peso, la pieza de prueba se evaluó como inferior en resistencia a la descamación y se indica mediante "N" (No).

<Prueba de ductilidad>

40 Se prepararon piezas de prueba de tracción de acuerdo con el documento JIS Z2201 a partir de los tubos de prueba. Las piezas de pruebas tenían, cada una, una parte paralela de 10 mm de diámetro y 50 mm de longitud.

Se realizó una prueba de ductilidad de acuerdo con el documento JIS Z2241, *Method of Tensile Test for Metal Materials*. La prueba se realizó a temperatura ambiente, dado que las diferencias aparecen de forma más evidente que a una temperatura alta.

45 Las tablas 1 y 2 se dan a continuación.

"ETR" en la tabla 1 representa "elementos de las tierras raras". La marca "--" en la tabla 2 muestra que la pieza de prueba no se comprobó para la medición o no se sometió a la prueba.

ES 2 438 183 T3

Tabla 1

Nº de muestra	Composición de la aleación (el resto es Fe e inevitables impurezas) (% en masa)												
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	ETR	W	Mo	Ti	Zr	Nb	B
1	0,42	1,5	1,1	24,9	34,9	2,9	0,21	3,2	--	--	--	--	--
2	0,45	1,4	1,0	24,6	34,5	3,3	0,26	--	3,1	--	--	--	--
3	0,44	1,4	1,2	25,5	35,0	2,7	0,24	3,0	--	--	0,23	--	--
4	0,42	1,2	1,1	25,1	34,7	2,9	0,28	2,8	--	0,16	--	--	--
5	0,45	1,3	1,2	25,4	34,8	2,7	0,23	2,7	--	--	--	--	0,05
6	0,06	1,4	0,9	25,1	35,0	3,8	0,33	3,2	--	--	--	--	--
7	0,31	1,5	1,3	24,7	35,4	3,4	0,35	3,3	--	--	--	--	--
8	0,67	1,3	1,2	24,9	34,6	3,4	0,27	3,3	--	--	--	--	--
9	0,42	1,3	1,2	24,7	34,9	2,1	0,29	3,4	--	--	--	--	--
10	0,37	1,6	1,2	24,8	34,8	3,5	0,07	2,7	--	--	--	--	--
11	0,39	1,4	1,1	24,9	34,6	3,5	0,39	3,0	--	--	--	--	--
12	0,38	1,5	1,1	24,8	20,0	3,1	0,34	3,2	--	--	--	--	--
13	0,44	1,2	1,2	17,5	69,0	3,4	0,33	3,5	--	--	--	--	--
14	0,44	1,3	1,0	25,1	33,7	3,3	0,28	1,4	--	--	--	--	--
15	0,41	1,4	1,1	25,2	34,8	3,5	0,27	5,6	--	--	--	--	--
16	0,39	1,3	1,2	25,3	35,5	3,2	0,24	2,3	1,2	--	--	--	--
17	0,40	1,5	1,2	25,2	35,0	3,1	0,22	3,0	--	0,10	0,11	--	--
21	0,40	0,4	0,1	22,9	34,7	3,6	0,01	2,9	--	--	--	--	--
22	0,42	0,3	0,2	23,5	34,8	3,5	0,03	3,0	--	--	--	--	--
23	0,15	0,4	0,2	23,6	34,5	3,4	0,27	6,4	--	--	--	--	--
24	0,12	0,4	0,2	24,0	34,2	3,4	0,27	9,7	--	--	--	--	--
31	0,43	0,3	0,1	24,2	34,1	3,2	0,24	2,8	--	0,15	--	--	--
32	0,40	0,5	0,2	23,7	34,5	3,4	0,06	2,9	--	--	--	--	--
33	0,43	0,4	0,2	23,6	33,8	3,4	0,28	2,1	--	--	--	--	--
34	0,36	0,3	0,2	24,0	34,0	3,1	0,22	2,7	--	--	--	--	--
35	0,41	1,5	1,1	23,9	33,4	2,9	0,19	--	2,9	0,12	---	---	--
36	0,38	1,3	0,9	23,7	33,7	3,8	6	2,5	--	--	0,18	--	--
37	0,33	0,3	0,2	24,4	45,3	3,6	0,18	2,8	--	0,08	--	0,2	--
38	0,26	0,4	0,2	23,8	44,4	3,5	0,13	--	2,1	--	--	1,6	--
101	0,43	1,4	1,0	25,0	35,1	3,2	---	---	--	--	--	--	--
102	0,40	1,4	0,9	24,7	34,8	2,8	0,22	---	--	--	--	--	--
103	0,37	1,1	1,3	24,7	35,1	3,3	0,11	0,3	--	--	--	--	--
104	0,44	1,5	1,2	25,4	34,6	3,2	0,24	6,6	--	--	--	--	--

ES 2 438 183 T3

105	0,39	1,3	0,9	25,0	35,4	1,6	0,24	2,8	--	--	--	--	--
106	0,41	1,2	1,2	25,5	34,7	4,2	0,28	3,4	--	--	--	--	--
107	0,37	1,3	1,0	24,4	33,9	5,6	0,30	3,1	--	--	--	--	--
108	0,78	1,8	0,8	25,5	35,5	2,5	0,18	2,6	--	--	--	--	--
109	0,40	1,3	0,9	25,4	12,0	3,0	0,29	2,9	--	--	--	--	--
110	0,40	1,5	1,2	24,8	34,6	3,3	0,04	2,9	--	--	--	--	--
111	0,37	1,4	1,1	25,3	34,6	3,3	0,45	3,1	--	--	--	--	--
121	0,27	0,5	0,2	23,8	33,6	3,2	0,19	11,7	--	--	--	--	--
131	0,38	0,5	0,2	23,9	33,9	3,3	0,23	2,7	--	0,09	--	--	--
132	0,37	0,4	0,1	23,7	32,7	3,3	0,18	2,7	--	--	--	--	--
133	0,40	0,4	0,2	23,8	32,5	3,1	0,17	2,4	--	--	--	--	--
134	0,34	0,7	0,2	25,0	45,4	2,8	0,10	--	1,5	--	--	2,0	--

Tabla 2

Nº de muestra	Rugosidad superficial (Ra)	Temp. de calentamiento (°C)	Al ₂ O ₃		partículas a base de Cr	Resistencia a la descamación	Ductilidad a la tracción (%)
			Grosor de la capa (µm)	Relación de área en la superficie TP (%)			
1	0,11	1000	1,2	90	S	S	10,3
2	0,11	1000	1,2	93	S	S	9,6
3	0,12	1000	1,0	88	S	S	10,8
4	0,11	1000	1,0	90	S	S	10,5
5	0,14	1000	0,9	88	S	S	12,2
6	0,12	1000	1,1	97	S	S	47,6
7	0,10	1000	1,1	94	S	S	13,8
8	0,13	1000	1,0	95	S	S	8,0
9	0,12	1000	0,7	85	S	S	13,0
10	0,11	1000	0,9	91	S	S	11,1
11	0,12	1000	1,2	93	S	S	10,7
12	0,12	1000	1,2	86	S	S	13,5
13	0,13	1000	0,9	96	S	S	18,2
14	0,12	1000	1,2	91	S	S	13,3
15	0,14	1000	0,9	89	S	S	7,8
16	0,12	1000	1,1	94	S	S	9,8
17	0,15	1000	1,0	90	S	S	9,5

21	0,22	1050	1,6	86	S	S	12,6
22	0,20	1050	1,5	90	S	S	12,4
23	0,22	1050	1,0	94	S	S	15,8
24	0,24	1050	0,9	90	S	S	18,0
31	1,0	1050	1,7	90	S	S	12,3
32	0,9	1050	1,8	91	S	S	16,3
33	1,3	1050	1,7	93	S	S	10,4
34	2,4	1050	1,9	87	S	S	11,7
35	0,15	1050	1,7	94	S	S	12,5
36	0,18	1050	1,8	93	S	S	8,8
37	0,14	1050	1,5	92	S	S	18,8
38	0,13	1050	1,6	90	S	S	25,4
101	0,13	1000	N	<80	N	--	8,8
102	0,13	1000	N	<80	N	--	10,2
103	0,11	1000	1,1	<80	N	--	9,4
104	0,13	1000	N	<80	N	--	6,3
105	0,12	1000	N	<80	N	--	12,5
106	0,13	1000	1,6	95	S	S	2,8
107	0,11	1000	1,7	98	S	S	0,4
108	0,11	1000	N	--	N	--	3,2
109	0,12	1000	N	--	N	--	11,4
110	0,11	1000	N	--	N	--	13,0
111	0,13	1000	0,8	96	S	S	4,0
121	2,1	1050	N	<80	N	--	--
131	0,03	1050	N	<80	N	--	--
132	2,9	1050	N	<80	N	--	--
133	7,0	1050	N	<80	N	--	--
134	0,12	1050	N	<80	N	N	--

<Resultados de la prueba>

En referencia a las tablas 1 y 2, las muestras Nº 1 a Nº 17, Nº 21 a Nº 24 y Nº 31 a Nº 38 son ejemplos de la presente invención.

- 5 Los ejemplos de la invención son satisfactorios en resistencia a la descamación y se ha descubierto que son excelentes en resistencia a la oxidación cíclica. Estos ejemplos también son altamente dúctiles en la prueba de ductilidad a la tracción.

10 La figura 1 es una fotografía de MEB de una sección de la pieza de prueba Nº 7 en las proximidades de su superficie, que muestra partículas a base de Cr formadas en la interfaz entre la capa de Al_2O_3 y el cuerpo colado. En la fotografía se observa una resina, dado que la pieza de prueba se fotografió incluida en la resina.

La figura 2 es una fotografía de MEB de la superficie de la pieza de prueba N° 10, que muestra Cr_2O_3 formado aunque en una pequeña cantidad.

La figura 3 es una fotografía de MEB de una sección de la pieza de prueba N° 14 en las proximidades de su superficie, que muestra una capa de Al_2O_3 formada de forma continua en forma de una capa y que tiene un grosor mínimo de al menos $0,5\ \mu\text{m}$, y también una sección transversal de partículas de Cr_2O_3 depositadas sobre la superficie de la capa de Al_2O_3 .

Las muestras N° 101 a N° 111, N° 121 y N° 131 a N° 134 son Ejemplos Comparativos.

La N° 101 es un ejemplo que no contiene ninguno de los elementos de las tierras raras, W y Mo. La N° 102 es un ejemplo que no contiene W ni Mo y que no consigue tener una capa continua de Al_2O_3 que tiene un grosor mínimo de al menos $0,5\ \mu\text{m}$. La figura 4 es una fotografía de MEB de una sección de la pieza de prueba N° 102 en las proximidades de su superficie.

La muestra N° 103 es un ejemplo que tiene un contenido de W menor del especificado por la presente invención. Aunque se formó una capa continua de Al_2O_3 de al menos $0,5\ \mu\text{m}$, las partículas a base de Cr no se formaban dispersas por debajo de la capa de Al_2O_3 , no consiguiendo ofrecer la suficiente resistencia a la descamación, mostrando, por lo tanto, una resistencia a la oxidación cíclica inferior.

La muestra N° 104 tiene un 6,6% de contenido de W, que no consigue tener una capa continua de Al_2O_3 de al menos $0,5\ \mu\text{m}$. Esto indica que el contenido de W es excesivo en vista de la temperatura de calentamiento de 1000°C para formar la capa de Al_2O_3 , con el resultado de que el movimiento de Al es obstaculizado para inhibir la formación de la capa de Al_2O_3 .

A propósito, los ejemplos de la invención N° 23 y N° 24 contienen el 6,4% y el 9,7% de W, respectivamente, pero la capa de Al_2O_3 contemplada se formaba en estas muestras. Esto confirma que, aunque una cantidad considerable de W formaba una solución sólida en la matriz, el Al es móvil si la temperatura de calentamiento es de 1050°C .

Por otro lado, si el contenido de W es de hasta el 11,7% como en el N° de muestra, 121, no se formaba ninguna capa de Al_2O_3 , aunque la temperatura de calentamiento fuera de 1050°C .

La N° 105 es un ejemplo que tiene un contenido de Al menor de lo especificado por la presente invención. Una capa continua de Al_2O_3 de al menos $0,5\ \mu\text{m}$ de grosor no se formó. La figura 5 es una fotografía de MEB de la N° 105.

Las muestras N° 106 y 107 son ejemplos que tienen un contenido de Al mayor del especificado por la presente invención, y la muestra N° 111 es un ejemplo que tiene un contenido de elementos de las tierras raras mayor del especificado por la invención. Aunque se formó una capa continua de Al_2O_3 de al menos $0,5\ \mu\text{m}$, con resistencia a la descamación satisfactoria ofrecida, se ve que las muestras eran inferiores en ductilidad a la tracción.

La muestra N° 108 es un ejemplo que tiene un contenido de C mayor del especificado por la invención. La muestra N° 109 es un ejemplo que tiene un contenido de Ni menor del especificado por la invención. Estas muestras no consiguieron proporcionar una capa continua de Al_2O_3 que tenía un grosor de al menos $0,5\ \mu\text{m}$.

La muestra N° 110 tiene un 0,04% de contenido de elemento de las tierras raras, sin conseguir proporcionar una capa continua de Al_2O_3 que tenga un grosor de al menos $0,5\ \mu\text{m}$. esto indica que la temperatura de calentamiento de 1000°C es insuficiente para que el elemento de las tierras raras forme una capa de Al_2O_3 .

Los ejemplos de la invención N° 21 y N° 22 tienen solamente el 0,01% y el 0,03%, respectivamente, de contenido de elementos de las tierras raras, mientras que una capa de Al_2O_3 especificada se formó en cada aleación tal como se especificó. Esto muestra que la temperatura de calentamiento de 1050°C es eficaz para formar la capa de Al_2O_3 a pesar de dicho pequeño contenido de elementos de las tierras raras.

El ejemplo comparativo N° 131 es un ejemplo con una rugosidad superficial demasiado pequeña, mientras que los ejemplos comparativos N° 132 y N° 133 son ejemplos de rugosidad superficial excesivamente grande. Estos valores de rugosidad superficial no consiguen proporcionar capa continua de Al_2O_3 alguna que tenga un grosor de al menos $0,5\ \mu\text{m}$. Con estos ejemplos, la Al_2O_3 observada en la superficie de la pieza de prueba también era inferior al 80% en relación de área.

El ejemplo comparativo N° 134 contiene una cantidad excesiva de Nb e indica que la capa continua de Al_2O_3 que tiene un grosor de al menos $0,5\ \mu\text{m}$ no se formó.

Tal como será evidente a partir de los ejemplos de la invención que se han dado anteriormente, el producto colado de la presente invención tiene una elevada ductilidad, mientras que la capa de Al_2O_3 formada en su superficie es extraordinaria en resistencia a la descamación y no es probable que se rompa y descame incluso cuando se le somete a ciclos repetidos de calentamiento-enfriamiento. La capa de Al_2O_3 es densa y, por lo tanto, sirve para proporcionar una resistencia a la oxidación cíclica mejorada en uso en atmósfera a temperatura elevada, impidiendo de este modo eficazmente que el oxígeno, el carbono, el nitrógeno, etc., penetren en el producto desde la atmósfera

externa y dando al producto colado una alta resistencia a la oxidación cíclica sostenida, resistencia a la carburización, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión, etc., a temperaturas elevadas durante un periodo de tiempo prolongado.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- 5 El producto colado de la invención es extraordinario en resistencia a la oxidación cíclica, ductilidad y tenacidad en uso en entorno de temperatura elevada. Los ejemplos de dichos productos pueden ser tubos de reactancia para producir etileno, rodillos de vidrio, rodillos de solera, rodillos conductores, tubos de intercambio de calor para su uso en temperaturas ambiente elevadas, tubos de deposición de polvo metálico para GTL (Gas a Líquidos), tubos resistentes a la corrosión para usarlos en una atmósfera de alto contenido de azufre a temperaturas elevadas y
- 10 tubos radiantes para hornos de carburización.

REIVINDICACIONES

1. Un producto colado para su uso en atmósfera a temperatura elevada, comprendiendo dicho producto colado:
5 un cuerpo colado de una aleación termorresistente constituida por, en porcentaje en masa, del 0,05 al 0,7% de C, de más del 0% hasta el 2,5% de Si, de más del 0% hasta el 3,0% de Mn, del 15 al 50% de Cr, del 18 al 70% de Ni, del 2 al 4% de Al, del 0,005 al 0,4% de elementos de las tierras raras, y del 0,5 al 10% de W y/o del 0,1 al 5% de Mo,
conteniendo opcionalmente al menos un elemento seleccionado entre el grupo constituido por del 0,01 al 0,6% de Ti, del 0,01 al 0,6% de Zr y del 0,1 al 1,8% de Nb,
conteniendo opcionalmente de más del 0% hasta el 0,1% de B,
10 siendo el resto Fe e inevitables impurezas;
una capa barrera formada en una superficie del cuerpo colado que se pondrá en contacto con dicha atmósfera a temperatura elevada;
comprendiendo dicha capa barrera una capa de Al_2O_3 que tiene un grosor de 0,5 μm o más, en la que al menos el 80% del área de la superficie más externa de la misma es Al_2O_3 ; y
15 teniendo dicho producto colado partículas a base de Cr dispersas en una interfaz entre la capa de Al_2O_3 y el cuerpo colado a una mayor concentración de Cr que la de una matriz de la aleación.
2. El producto colado termorresistente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que a dicha capa barrera se le permite que costras de óxido de Cr constituidas principalmente por Cr_2O_3 se depositen y se dispersen sobre la capa de Al_2O_3 , hasta menos del 20% del área de la superficie más externa de la capa barrera.
- 20 3. El producto colado termorresistente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dichas partículas a base de Cr contienen, en porcentaje en masa, Cr, Ni, Fe y W y/o Mo, teniendo las partículas a base de Cr un contenido de Cr de más del 50%.
4. El producto colado termorresistente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la capa de Al_2O_3 se forma maquinando la superficie del cuerpo colado a una rugosidad (Ra) de 0,05 a 2,5 y a continuación tratando térmicamente el cuerpo colado en una atmósfera oxidante que tiene una temperatura de al menos 1050°C.
- 25 5. El producto colado termorresistente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la aleación termorresistente, en porcentaje en masa, contiene del 0,06 al 0,4% de los elementos de las tierras raras y del 0,5 al 6% de W, y la capa de Al_2O_3 se forma maquinando la superficie del cuerpo colado a una rugosidad (Ra) de 0,05 a 2,5 y a continuación tratando térmicamente el cuerpo colado en una atmósfera oxidante que tiene una temperatura de al menos 900°C.
- 30

FIG. 1

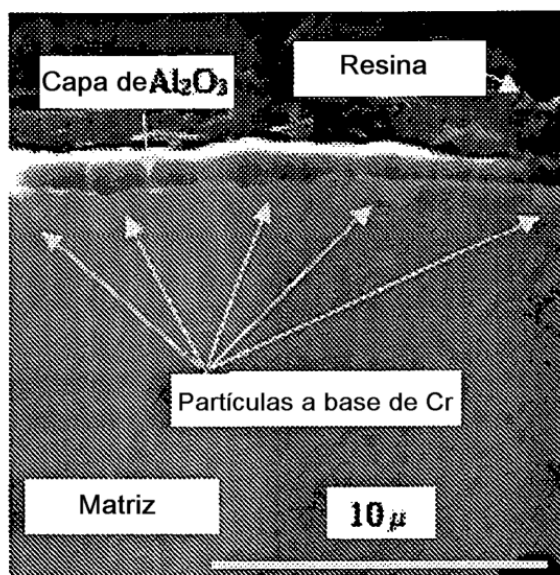


FIG. 2

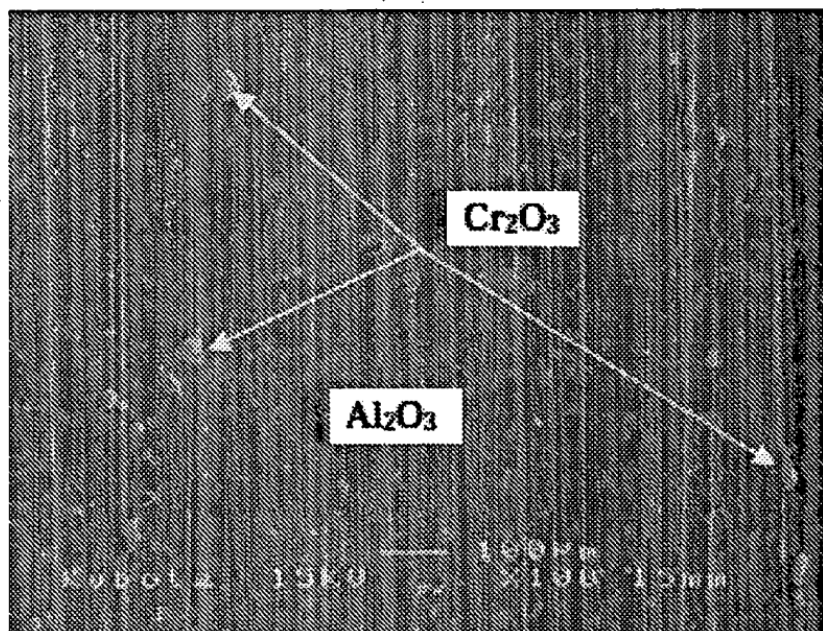


FIG. 3

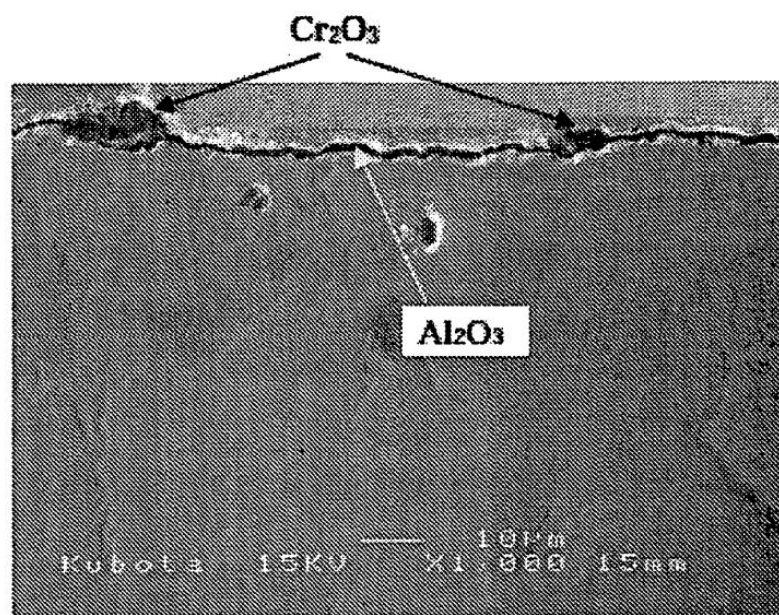


FIG. 4

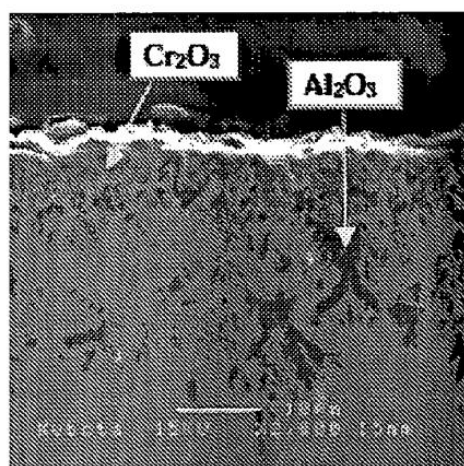


FIG. 5

