

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 302**

51 Int. Cl.:

F16L 9/02 (2006.01)

F28F 19/06 (2006.01)

B32B 15/01 (2006.01)

C22C 19/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2005 E 05745278 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 1756458**

54 Título: **Aleación exterior resistente a la corrosión para tubos compuestos**

30 Prioridad:

20.05.2004 US 572491 P

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

17.11.2015

73 Titular/es:

**FPINNOVATIONS (100.0%)
570 BOUL. ST-JEAN
POINTE-CLAIRE, QC H9R 3J9, CA**

72 Inventor/es:

**SINGBEIL, DOUGLAS LLOYD y
KISH, JOSEPH RALPH**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 551 302 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 exterior resistente a la corrosión para tubos compuestos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una caldera de recuperación de kraft que tiene tubos compuestos.

Antecedentes en la técnica

10

Una caldera de recuperación de kraft es un reactor químico que alberga un gran lecho de sal fundida. Un combustible, que consiste en residuo orgánico procedente del proceso de fabricación de pasta y productos químicos de cocción inorgánicos agotados, se incinera en la caldera en forma de suspensión acuosa con entre el 70 y el 80 % de contenido de sólidos. La corrosión de la pared de los tubos de agua en las calderas de recuperación de kraft representa un riesgo significativo para el funcionamiento seguro de la caldera, puesto que el contacto entre el lecho de sal fundida y el agua o vapor de agua que se escapa por las fisuras en los tubos de la caldera puede producir una explosión del colado-agua capaz de destruir la caldera. Una de las medidas más habituales adoptadas para prevenir la corrosión es la instalación de tubos compuestos que forman las paredes y el suelo de la caldera.

15

20

En este contexto, un tubo compuesto consta de dos capas tubulares de diferentes materiales, una dentro de la otra, unidas mediante una unión metalúrgica en la interfase entre las dos. Normalmente, la capa interna estará fabricada de un acero al carbono tal como ASTM A-210 o similar. La capa externa del tubo resistente a la corrosión con mucha frecuencia está fabricada de UNS S30403 (18-20 de Cr, 8-10,5 de Ni), el resto de Fe o, en algunos casos, variantes de cualquiera de UNS N08825 (38-46 de Ni, 19,5- 23,5 de Cr, 2,5-3,5 de Mo), el resto de Fe o UNS N06625 (20-23 de Cr, Fe de 0-5, 8-10 de Mo, el resto de Ni). Además de los principales elementos de aleación, todas estas aleaciones contienen pequeñas cantidades de otros elementos de aleación e impurezas. Las capas se pueden unir metalúrgicamente mediante coextrusión de los dos materiales con una boquilla y un mandril, soldando la capa externa resistente a la corrosión sobre la capa interna, o depositando sobre la superficie del tubo interno un pulverizador fundido de material que comprende la composición de la capa externa y dejando que solidifique en su lugar para formar la capa externa.

25

30

Los tubos compuestos fabricados con UNS S30403 como capa externa han sustituido a los tubos de acero al carbono en las calderas de recuperación de kraft debido a que poseen una resistencia a la corrosión intrínsecamente mejor, pero han demostrado ser susceptibles a fallos de diferentes formas, incluyendo, pero no limitado a, corrosión general, fatiga térmica, fatiga por corrosión y fractura por corrosión bajo tensión. Lo más grave es que se han formado fisuras en la capa externa de estos tubos en torno a las aberturas primarias de entrada de aire, y en localizaciones en las que están, o pueden estar, en contacto con el lecho colado en la parte inferior de la caldera. El mecanismo específico de fractura ha sido objeto de muchas investigaciones, y se ha llegado a la conclusión general de que el mecanismo probablemente varía según la localización precisa en la que se produce la fisura en la caldera.

35

40

Se introdujeron tubos de repuesto fabricados de variantes de las aleaciones UNS N08825 y UNS N06625 en una caldera de recuperación en servicio para aliviar tanto la fractura como la corrosión experimentadas por los tubos compuestos fabricados con UNS S30403. En particular, la aplicación de UNS N08825 para prevenir el agrietamiento de los tubos de la parte inferior de la caldera fue objeto de la patente de Estados Unidos 5.324.595. Aunque en algunas aplicaciones se han apreciado mejoras en la resistencia a la fractura y a la corrosión para cada una de estas aleaciones, ambas son propensas a la corrosión y a la fractura en servicio. De hecho, ninguno de los materiales alternativos usados hasta ahora representa una solución universal a las diversas fracturas y corrosiones encontradas en la sección inferior del horno de una caldera de recuperación de kraft

45

50

La presente invención se basa en el descubrimiento de una aleación que ofrece una resistencia significativamente superior frente a la combinación de los mecanismos de fractura y corrosión que operan en una caldera de recuperación de kraft.

55

Descripción de la invención

Un objeto de la invención es proporcionar una caldera de recuperación de kraft que emplea tubos compuestos de la invención en una pared o suelo de la caldera.

60

Otro objeto adicional de la invención proporcionar un método para reacondicionar una caldera de recuperación de kraft.

Otro objeto más de la invención es proporcionar una mejora en un método de ensamblaje de una caldera de recuperación de kraft.

65

Otro objeto adicional de la invención es proporcionar un método de ensamblaje de un gasificador de licor negro.

5 La presente invención usa un tubo compuesto, que tiene una resistencia mejorada a la fractura y a la corrosión cuando se compara con los considerados en la técnica anterior, para su uso como material de construcción para la sección inferior del horno de una caldera de recuperación de kraft. Este ensamblaje de tubo mejorado está comprendido de una porción interna de acero, y en particular acero al carbono convencional y una porción externa de una aleación austenítica de Ni-Cr-Fe, que está constituida, en porcentaje en peso:

Cr	25-35
Fe	5-15
Ni	50-70
El resto de cualquier elemento de aleación minoritario o impurezas normales igual que están presentes en aleaciones comerciales	

10 Este intervalo de composición incluye, como intervalo de composición preferido, el correspondiente a la aleación comercial de Ni-Cr-Fe 690 (UNS N06690), que está constituida en porcentaje en peso:

Cr	27-31
Fe	7-11
Ni	58 min
C	0,05
Si	0,50
Mn	0,50
S	0,015
Cu	0,50

15 En resumen, el intervalo de aleaciones englobadas por esta invención se describe de aquí en adelante como 30Cr60Ni.

Esta invención es particularmente útil en la protección de aquellos tubos compuestos que se deben doblar para formar los puertos de tolva y las entradas de aire en una caldera de recuperación de kraft. Es un objetivo específico de la presente invención evitar o aliviar los problemas de fractura y corrosión de la técnica anterior y proporcionar una seguridad y una longevidad mejoradas de los tubos compuestos en la sección inferior de un horno de calderas de recuperación de kraft.

25 Así, en un aspecto de la invención, se proporciona un tubo compuesto que comprende una capa interna y una capa externa, la capa interna que es de acero, en especial de acero al carbono, por ejemplo de ASTM A-210; y la capa externa que está comprendida de la composición de Cr, Fe y Ni indicada anteriormente, con niveles inevitables o controlados de impurezas y elementos de aleación tales como, pero no restringidos a, C, Si, Mn, S y Cu.

30 Dichas impurezas y elementos de aleación inevitables normalmente se encuentran en una cantidad total no superior a un pequeño porcentaje en peso, y son elementos e impurezas que resultan de las técnicas de fabricación normales o comerciales, y que están presentes de forma necesaria para cumplir los requisitos de propiedades físicas y de procesamiento de la aleación o no se pueden evitar en ausencia de etapas de procesamiento excepcionales.

35 Dichas pequeñas cantidades de impurezas y elementos de aleación inevitables son benignas y no tienen efectos deletéreos significativos sobre la aleación en su ámbito de uso previsto.

Un aspecto de la invención es proporcionar una caldera de recuperación de kraft que tiene tubos metálicos sometidos a fuerzas corrosivas y de fractura, en una pared o el suelo de la caldera, en el que la mejora de al menos parte de los tubos comprende tubos compuestos como se define en la reivindicación 1.

40 En otro aspecto más de la invención, se proporciona un método de reacondicionamiento de una caldera de recuperación de kraft que tiene tubos metálicos sometidos a fuerzas corrosivas y de fractura, en una pared o el suelo de la caldera, que comprende la retirada de dichos tubos metálicos y la instalación en su lugar de tubos compuestos como se define en la reivindicación 10.

45 En otro aspecto adicional de la invención, se proporciona un método de ensamblaje de una caldera de recuperación de kraft en el que se construye una pared o el suelo de la caldera sometida a fuerzas corrosivas y de fractura con tubos metálicos, en el que la mejora de dichos tubos metálicos es con tubos compuestos como se define en la reivindicación 11.

50 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra esquemáticamente un tubo de la invención;
la Figura 2 muestra un detalle de una pared de tubos en la caldera de la Figura 4;

la Figura 3 muestra un detalle de un tubo en la junta entre la pared y el suelo en la caldera de la Figura 4;

la Figura 4 ilustra esquemáticamente parte de una caldera de recuperación de kraft que emplea tubos de la invención;

la Figura 5 es una gráfica que muestra la velocidad de corrosión de aleaciones expuestas a sales hidratadas fundidas típicas de las que se pueden encontrar en la superficie expuesta al fuego de un tubo de la caldera de recuperación. Para cada aleación, se realizaron ensayos en condiciones desaireadas y aireadas. Las aleaciones mostradas en la gráfica son representativas de las clases de aleaciones expuestas al entorno expuesto al fuego en una caldera de recuperación; y

la Figura 6 es una gráfica que muestra la máxima profundidad de propagación de las fisuras medida en muestras dobladas en U de estas aleaciones cuando se exponen a las mismas sales fundidas hidratadas durante un período de tiempo fijo. La gráfica muestra la profundidad de la penetración de las fisuras después de que las aleaciones se hayan sometido a una reducción de espesor antes de doblarse (trabajado en frío al 50 %) y después de trabajar en frío, y recocido posterior liberando las tensiones.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas con referencia a los dibujos

Con referencia adicional a la Figura 1, un tubo compuesto 10 tiene una capa externa 12 de una aleación de Ni-Cr-Fe 690, sobre un tubo interno de acero al carbono que forma una capa interna 14. La capa interna 14 define un paso tubular 16 para el flujo de agua de refrigeración. La capa externa 12 define una superficie externa 18 que durante su uso puede estar expuesta a una masa fundida de sales.

Con referencia adicional a la Figura 4, una caldera de recuperación de kraft 20 tiene paredes de caldera 22, 24, 26 y 28 y un suelo 30 formado de tubos refrigerados por agua 32, al menos parte de los cuales son tubos compuestos 10 de la Figura 1.

Se muestran una serie de entradas de aire 34 en las paredes 22 y 24. Hay presentes entradas de aire similares (no mostrados) en las paredes 26 y 28.

Las paredes opuestas 22 y 26 y el suelo intermedio 30 están formados de una pluralidad de tubos 32, que se doblan en la junta de la pared 22 y del suelo 30, y la pared 26 y el suelo 30 como se ilustra con detalle en la Figura 3.

Los tubos 32 también están doblados, deformados o conformados, en la región de las entradas de aire 34 como se ilustra con detalle en la Figura 2.

La caldera 20 también puede incluir aberturas de tolvas de colado y otras aberturas de entrada de aire a diferentes niveles, no mostrado. La estructura de la caldera 20 es convencional, que difiere de las calderas previas únicamente en el empleo de al menos algunos tubos compuestos 10 de la invención como tubos 32. Con referencia a la Figura 2, se muestran tubos 32 de la pared 22 en la caldera de la Figura 2, tubos que están doblados, deformados o conformados en torno a las entradas de aire 34, en las regiones 36.

Con referencia adicional a la Figura 3, se muestra un tubo 32 que forma parte de la pared 22 y del suelo 30 de la caldera 20 en la Figura 2, habiendo un recodo 38 en el tubo 32 en la junta de la pared 22 y del suelo 30.

En general, las regiones 36 y los recodos 38 presentan problemas particulares como consecuencia de la corrosión bajo tensión, fractura y fatiga por corrosión.

Las Figuras 5 y 6 muestran los resultados mejorados conseguidos con un tubo compuesto de acuerdo con la invención en comparación con los tubos de la técnica anterior.

Descripción detallada de la invención

Los tubos compuestos en las calderas de recuperación de kraft son susceptibles de fallo de diferentes formas, incluyendo, pero no limitado a, corrosión general, fatiga por corrosión y fractura por corrosión bajo tensión. Todos los materiales utilizados actualmente para la fabricación de tubos compuestos son propensos a fallos por medio de uno o más de estos mecanismos. La presente invención se basa en el descubrimiento de que una aleación que contiene el 25-35 % en peso de cromo, el 5-15 % en peso de hierro y el 50-70 % en peso de níquel (30Cr60Ni), incluyendo la aleación comercial de Ni-Cr-Fe 690 (UNS N06690) puede satisfacer mejor toda una serie de requisitos para la resistencia a estos modos de corrosión por la capa exterior de tubos compuestos que los considerados en la técnica anterior.

A partir de la siguiente descripción de un proceso de selección que se ha realizado surgirán detalles y ventajas específicas de la presente invención. Un material de tubo que ofrezca una solución universal de resistencia a la

corrosión en calderas de recuperación de kraft debe satisfacer conjuntamente varios requisitos a la vez, incluyendo la resistencia a la fatiga térmica, fatiga por corrosión, fractura por corrosión bajo tensión y corrosión. Una de las claves para el proceso de selección es comprender la naturaleza de los mecanismos de fractura por corrosión bajo tensión y corrosión y así elaborar ensayos que simulan mejor las condiciones medioambientales reales dentro de la sección inferior del horno. Es en estos ensayos en los que se concretó el rendimiento sorprendente de los tubos compuestos de la presente invención.

La fatiga térmica, la fatiga por corrosión y la fractura por corrosión bajo tensión requieren que se imponga una fuente de esfuerzo de tracción sobre el componente del tubo que se ha fracturado. La tensión puede surgir de diferencias en la expansión térmica de los materiales del componente del tubo o de tensiones residuales o mecánicas impuestas sobre el tubo por su fabricación y funcionamiento. Para evitar esto último, es importante minimizar la diferencia en el coeficiente de expansión térmico entre los dos materiales que forman un tubo compuesto. De las aleaciones usadas habitualmente para preparar tubos compuestos, 18Cr-8Ni es menos compatible con el componente de acero al carbono del tubo. 20Cr-38Ni-1,6Mo tiene un coeficiente de expansión lineal similar al del acero al carbono, pero los coeficientes de expansión lineales para 30Cr-60Ni y 22Cr-63Ni-9Mo son incluso más similares al acero al carbono.

Rosen (patente de Estados Unidos 5.324.595) enseña que un tubo compuesto que contiene 20Cr-38Ni-1,6Mo como componente externo es una mejora para su uso como tubos de suelo en una caldera de recuperación basándose en el proceso de selección que considera como criterios clave tanto la resistencia a la fatiga térmica como diferencias en los coeficientes de expansión térmicos. Los resultados para esta aleación fueron mucho mejores que para 18Cr-8Ni. En otros ejemplos de la técnica anterior, también se usaron como componentes externos de los tubos compuestos aleaciones incluso más resistentes a la fatiga térmica que 20Cr-38Ni-1,6Mo en calderas de recuperación, en particular los que contienen aproximadamente 22Cr-63Ni-9Mo.

Las aleaciones dentro del intervalo de composición que son objeto de esta invención también tienen una resistencia a la fatiga térmica mucho mejor que 18Cr-8Ni, y casi la misma que 20Cr-38Ni-1,6Mo.

Las ventajas de la presente invención se descubrieron cuando se emplearon ensayos específicos para la fractura por corrosión bajo tensión y mecanismos de corrosión en una caldera de recuperación de kraft. Por ejemplo, la corrosión de muchas aleaciones, incluyendo las de los grupos que contienen 20Cr-38Ni-1,6Mo y 22Cr-63Ni-9Mo se ha producido en los recodos de los tubos que forman las aberturas de entrada de aire, en donde se inyecta aire de combustión en la cavidad de la caldera. Como se observa en la Figura 5, una aleación de la presente invención es esencialmente más resistente a la corrosión que cualquiera de las demás, en particular en presencia de aire.

En otros ensayos relacionados, en primer lugar se trataron muestras de los grupos de aleación mediante reducción en frío al 50 % de su espesor original para simular las fuerzas impuestas sobre los tubos durante la fabricación cuando se doblan para formar las aberturas para las entradas de aire. A continuación estas muestras se doblaron artificialmente en forma de U para producir altos esfuerzos de tracción sobre la superficie externa, y se expusieron a una mezcla de sales fundidas, normalmente carbonato sódico, NaOH, Na₂S y vapor de agua, que se encuentran en las calderas de recuperación. El espesor de un segundo grupo de muestras se redujo como se ha descrito previamente, y a continuación la solución se recoció para eliminar los efectos del tratamiento mecánico. Estas muestras también se doblaron en forma de U y se expusieron a la misma mezcla de sales que las demás muestras. Como se observa en la Figura 6, en estos ensayos solo es resistente a la fractura una aleación de esta invención.

Se descubrió que las aleaciones que entran dentro del intervalo compositivo que es el objeto de esta invención poseen una resistencia a la corrosión y una fractura por corrosión bajo tensión únicas en un entorno que simula la exposición al interior de una caldera de recuperación de kraft. Puesto que también poseen las mismas características positivas de resistencia a la fatiga térmica y diferencia del coeficiente de expansión térmico de las otras aleaciones usadas en este servicio, esta invención ofrece ventajas significativas cuando se usa como componente externo de tubos compuestos para fabricar el horno inferior y los suelos de una caldera de recuperación de kraft. En particular, esta invención es superior con se aplica a tubos compuestos que se doblan para formar aberturas para el aire de combustión inyectado en el horno, o para fabricar aberturas de colado que permiten que las sales fundidas salgan del horno.

Además, los tubos compuestos fabricados con una capa externa compuesta de una aleación dentro del intervalo compositivo cubierto por esta invención, proporcionan un servicio superior en otras aplicaciones en las que se pueden aplicar los mismos mecanismos de corrosión y fractura. Estas incluyen, pero no están limitadas a, superficies refrigeradas o no refrigeradas expuestas a licores calientes y fundidos dentro de gasificadores de licor negro, por ejemplo, en forma de tubos de cribado refrigerados, soportes de anillos de inactivación o para la contención de licor verde.

Aunque una realización típica de esta invención sería fabricar un tubo compuesto mediante coextrusión con una capa externa de aleación que contiene entre 25-35 de Cr, 5-10 de Fe, y el resto de Ni (excepto para elementos de aleación secundarios e impurezas normales) y una capa interna de acero al carbono, la fabricación del tubo se puede realizar mediante cualquier método que deje una capa de la aleación de la invención sobre la superficie del

ES 2 551 302 T3

componente interno, por ejemplo, mediante la aplicación de la aleación de la invención sobre el tubo de acero al carbono mediante revestimiento de soldadura, o por pulverización de una mezcla fundida sobre la superficie del núcleo de acero al carbono.

- 5 Se pueden usar diversos espesores de las capas interna y externa del tubo compuesto de la invención, que dependen del método de fabricación y del espesor demandado de la capa interna de acero al carbono. En general, la capa externa tendrá un espesor de entre 0,5 mm (0,020 pulgadas) y 2,5 mm (0,10 pulgadas), y preferentemente entre 1,2 mm (0,050 pulgadas) y 2,0 mm (0,080 pulgadas). El tubo de acero al carbono que forma la capa interna normalmente tendrá un diámetro externo de 63,5-76,2 mm (2,5 a 3,0 pulgadas) aproximadamente, y un espesor de
10 entre 4,5-6,3 mm (0,18 y 0,25 pulgadas) aproximadamente.

El empleo de miembros tubulares en calderas de recuperación de kraft es muy conocido por los expertos en la materia, y para su ilustración se hace referencia a la Figura 1 del documento de Estados Unidos 5.324.595 y la descripción de la Figura 1 del mismo que muestra un tipo de caldera relacionada, es decir, una caldera de
15 recuperación de sosa.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una caldera de recuperación de kraft que tiene tubos metálicos compuestos sometidos a fuerzas corrosivas y de fractura, en una pared o el suelo de la caldera, caracterizado por que al menos parte de los tubos comprenden tubos compuestos que tienen una capa interna y una capa externa, dicha capa interna que es de acero y dicha capa externa que está constituida en porcentaje en peso del: 25 al 35 % de Cr, del 5 al 15 % de Fe y del 50-70 % de Ni, con pequeñas cantidades de otras impurezas y elementos de aleación inevitables.
- 10 2. La caldera de recuperación de kraft de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el contenido de Cr de dicha capa externa es del 27 al 31 %, el contenido de Fe de dicha capa externa es del 7 al 11 %, y el contenido de Ni es de al menos el 58 %.
- 15 3. La caldera de recuperación de kraft de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que dicha capa interna es de acero al carbono.
- 20 4. La caldera de recuperación de kraft de acuerdo con la reivindicación 3, en la que dicho acero al carbono es ASTM A-210.
- 25 5. La caldera de recuperación de kraft de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicha capa externa es de una aleación de Ni-Cr-Fe 690 (UNS N06690).
- 30 6. La caldera de recuperación de kraft de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dichos tubos compuestos se encuentran en una parte inferior de la caldera expuesta durante su uso a sales fundidas.
- 35 7. La caldera de recuperación de kraft de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dichos tubos compuestos definen aberturas en dicha caldera.
- 40 8. La caldera de recuperación de kraft de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dichas aberturas son aberturas de entrada de aire.
- 45 9. La caldera de recuperación de kraft de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dichas aberturas son aberturas de tolvas de colado.
- 50 10. Un método de reacondicionamiento de una caldera de recuperación de kraft que tiene tubos metálicos sometidos a fuerzas corrosivas y de fractura, en una pared de la caldera, que comprende la retirada de dichos tubos metálicos y la instalación en su lugar de tubos compuestos que tienen una capa interna y una capa externa, siendo dicha capa interna de acero y estando comprendida dicha capa externa en porcentaje en peso del: 25 al 35 % de Cr, del 5 al 15 % de Fe y del 50-70 % de Ni, con pequeñas cantidades de otras impurezas y elementos de aleación inevitables.
- 55 11. En un método de ensamblaje de una caldera de recuperación de kraft en el que se construye una pared o el suelo de una caldera sometida a fuerzas corrosivas y de fractura, la mejora en la que dichos tubos metálicos son tubos compuestos que tienen una capa interna y una capa externa, siendo dicha capa interna de acero y estando comprendida dicha capa externa en porcentaje en peso del: 25 al 35 % de Cr, del 5 al 15 % de Fe y del 50-70 % de Ni, con pequeñas cantidades de otras impurezas y elementos de aleación inevitables.
- 60 12. En un método de ensamblaje de un gasificador de licor negro en el que la pared de un gasificador sometido a fuerzas corrosivas y de fractura se construye con tubos metálicos, la mejora en la que dichos tubos metálicos son tubos compuestos que tienen una capa interna y una capa externa, siendo dicha capa interna de acero y estando comprendida dicha capa externa en porcentaje en peso del: 25 al 35 % de Cr, del 5 al 15 % de Fe y del 50-70 % de Ni, con pequeñas cantidades de otras impurezas y elementos de aleación inevitables.
- 65 13. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, 11 o 12, en el que el contenido de Cr de dicha capa externa es del 27 al 31 %, el contenido de Fe de dicha capa externa es del 7 al 11 %, y el contenido de Ni es de al menos el 58 %.
- 70 14. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que dicha capa interna es de acero al carbono.
- 75 15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho acero al carbono es ASTM A-210.
- 80 16. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en el que dicha capa externa es de una aleación de Ni-Cr-Fe 690 (UNS N06690).

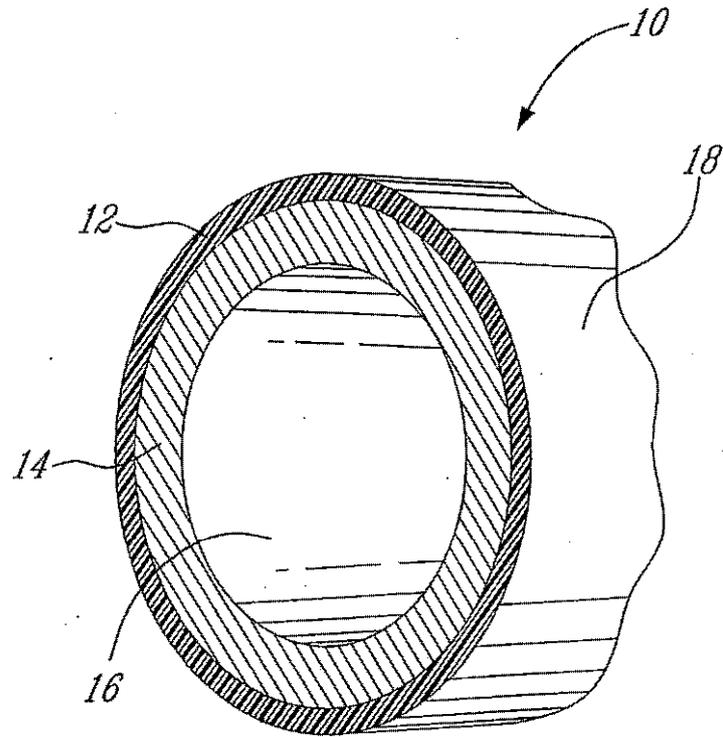


Fig. 1

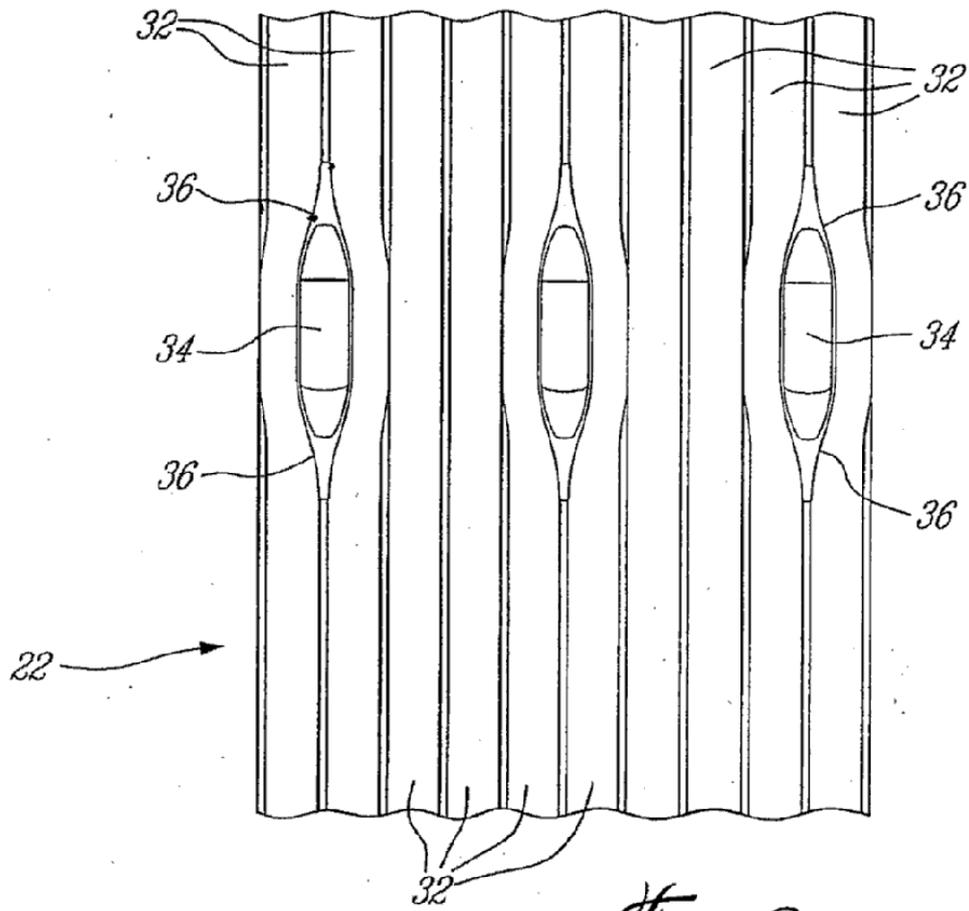


Fig. 2

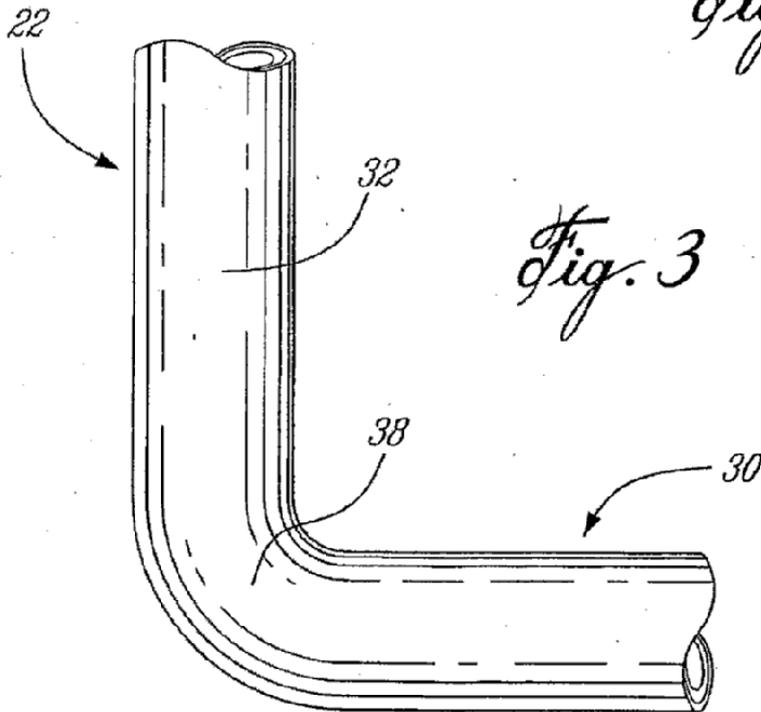


Fig. 3

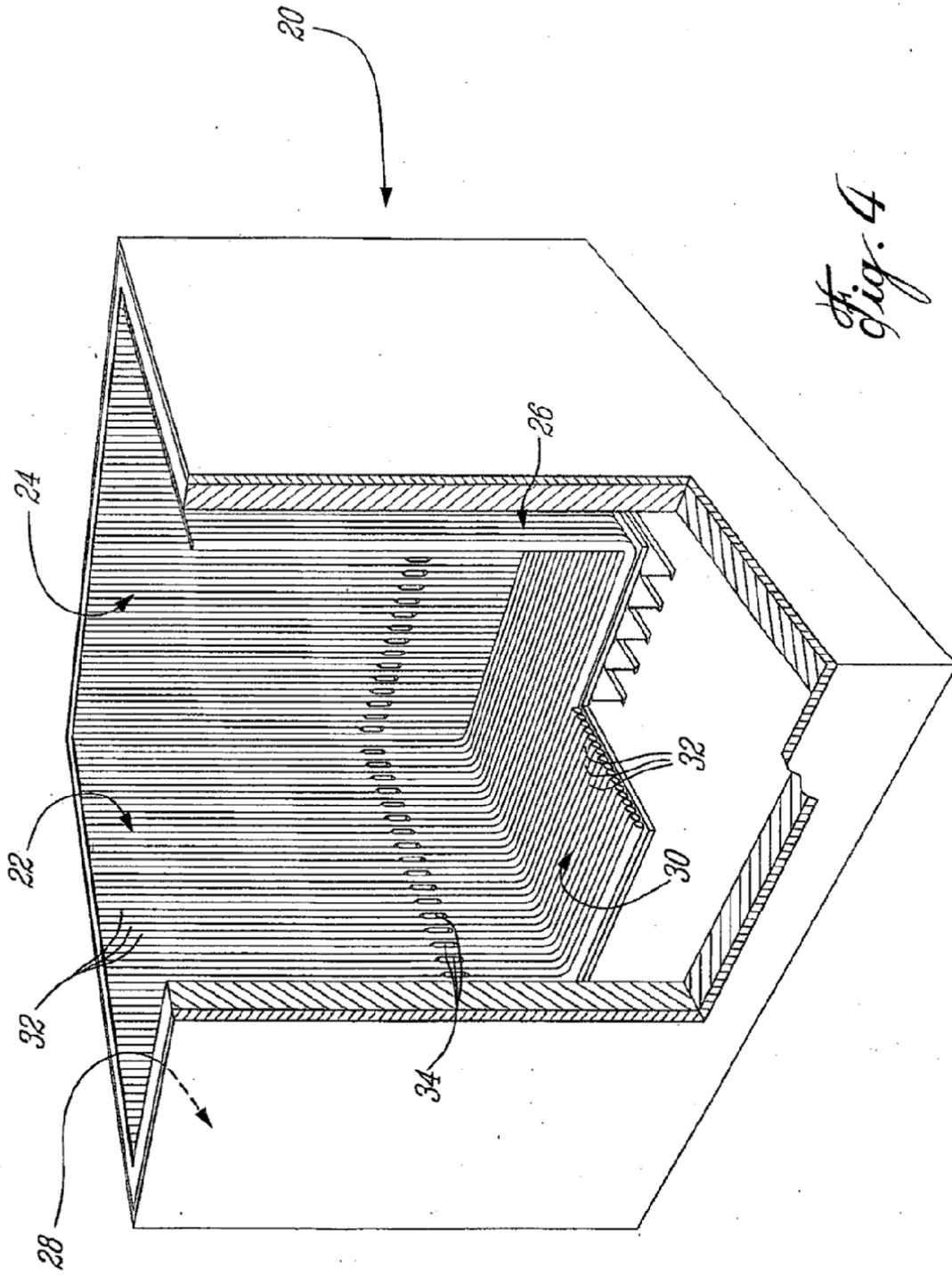


Fig. 4

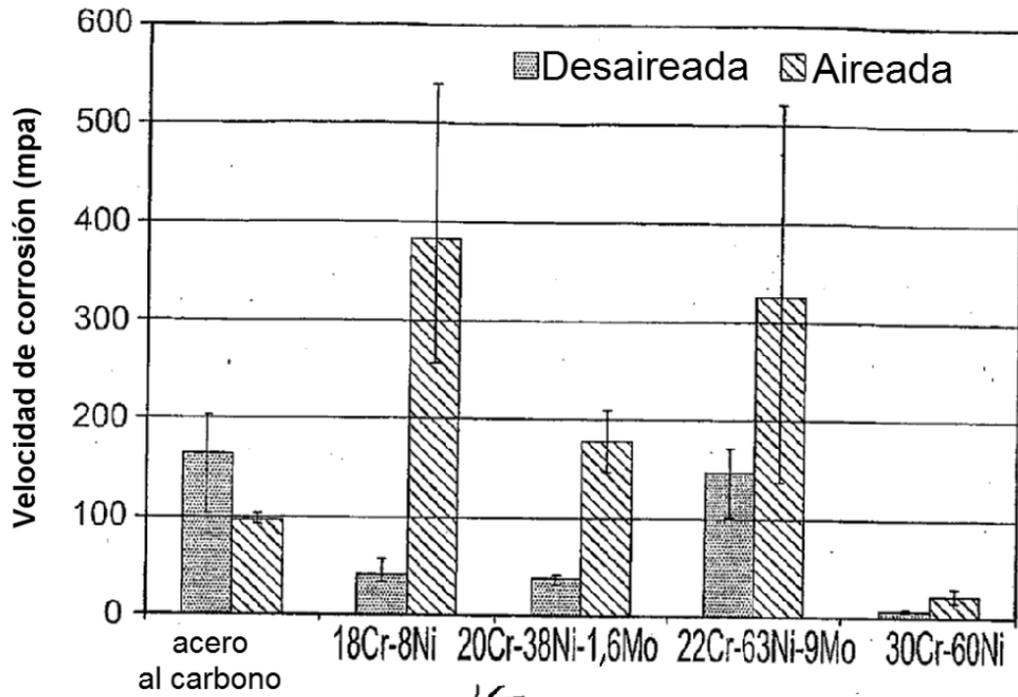


Fig. 5

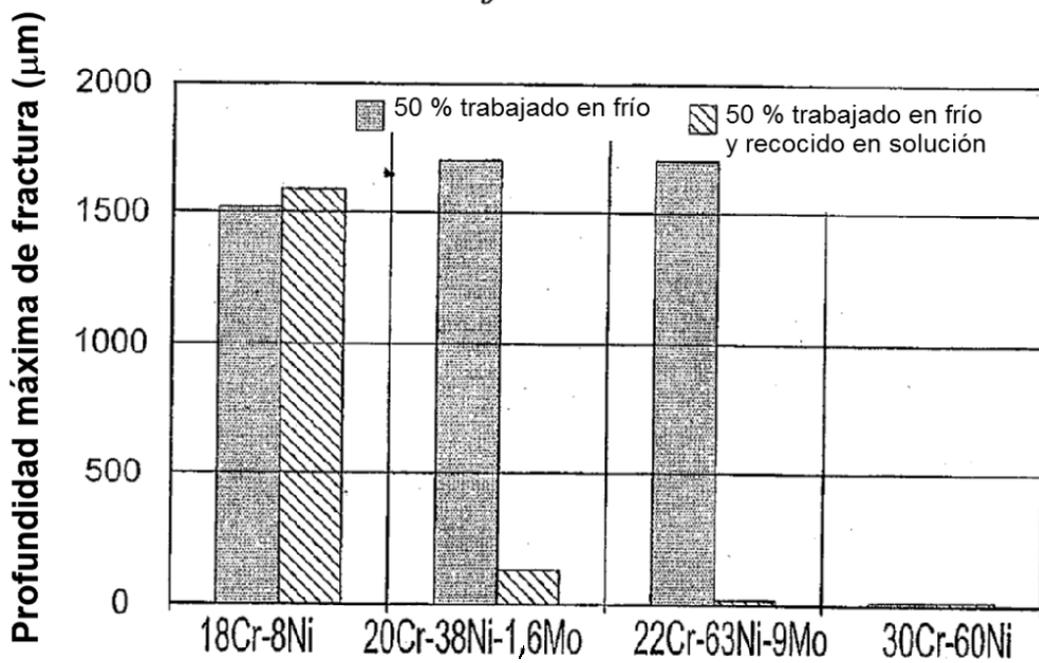


Fig. 6