

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 333**

51 Int. Cl.:

**C22C 19/05** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2009 PCT/EP2009/007345**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2010 WO10043375**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2009 E 09744619 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2350329**

54 Título: **Aleación de níquel-cromo**

30 Prioridad:

**13.10.2008 DE 102008051014**

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

**28.03.2018**

73 Titular/es:

**SCHMIDT + CLEMENS GMBH + CO. KG (100.0%)  
Edelstahlwerk Kaiserau  
51779 Lindlar, DE**

72 Inventor/es:

**JAKOBI, DIETLINDE;  
KARDUCK, PETER y  
FREIHERR VON RICHTHOFEN, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 2 661 333 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 de níquel-cromo

- 5 [0001] La industria petroquímica exige, para métodos a altas temperaturas, materiales que sean resistentes tanto a la temperatura como a la corrosión y, particularmente, que resistan los gases de producto calientes y, por otro lado, los gases de combustión, también calientes, por ejemplo, de las máquinas de craqueo con vapor. Los serpentines de estas máquinas están sometidos, por fuera, a gases de combustión nitrurantes oxidantes con temperaturas de hasta 1100 °C y más, así como, por dentro, a una atmósfera cementante y oxidante a temperaturas de hasta, aproximadamente, 900 °C y, dado el caso, también a alta presión.
- 10 [0002] Por este motivo, debido al contacto con los gases de combustión calientes, tiene lugar una nitruración del material de los tubos y una aparición de una capa de cascarilla que comienza por la superficie exterior de los tubos.
- 15 [0003] La atmósfera de hidrocarburos cementante en el interior de los tubos conlleva el peligro de que el carbono se difunda desde allí hasta el material de los tubos, aumenten los carburos en el material y, con una cementación cada vez mayor, se forme el carburo  $M_7C_6$ , más rico en carbono, a partir del carburo  $M_{23}C_9$  presente en los mismos. En consecuencia, se producen tensiones internas debido al aumento de volumen de los carburos asociado a la formación o transformación de los carburos, así como una reducción de la resistencia y la tenacidad del material de los tubos. Además, en la superficie interna tiene lugar la aparición de una capa adherente de coque de hasta varios milímetros de grosor. Además, las cargas de temperatura cíclicas, como las que aparecen por una desconexión de la planta, provocan que los tubos se contraigan en la capa de coque como consecuencia de los distintos coeficientes de dilatación térmica del tubo metálico y de la capa de coque. Esto provoca altas tensiones en el tubo, las cuales
- 20 provocan la aparición de fisuras en la superficie interna de los tubos. A través de estas fisuras puede llegar más hidrógeno de carbono al material de los tubos.
- [0004] De la patente US 5 306 358 se conoce una aleación de níquel-cromo-hierro que se puede soldar según el método TIG con hasta un 0,5 % de carbono, de 8 a 22 % de cromo, hasta un 36 % de hierro, hasta un 8 % de manganeso, silicio y niobio, hasta un 6 % de aluminio, hasta un 1 % de titanio, hasta un 0,3 % de circonio, hasta un
- 25 40 % de cobalto, hasta un 20 % de molibdeno y tungsteno, así como hasta un 0,1 % de itrio, siendo el resto de níquel.
- [0005] Además, la patente DE 103 02 989 describe una aleación de níquel-cromo de fundición también adecuada como material para serpentines de hornos de craqueo y reformadores con hasta un 0,8 % de carbono, de 15 a 40 % de cromo, de 0,5 a 13 % de hierro, de 1,5 a 7 % de aluminio, hasta un 0,2 % de silicio, hasta un 0,2 % de manganeso, de 0,1 a 2,5 % de niobio, hasta un 11 % de tungsteno y molibdeno, hasta un 1,5 % de titanio, de 0,1 a 0,4 % de circonio y de 0,01 a 0,1 % de itrio, siendo el resto de níquel. Esta aleación ha demostrado su validez, particularmente, en su utilización como material para tubos, si bien, en la práctica, siguen siendo necesarios
- 30 materiales para tubos con una durabilidad prolongada.
- [0006] Por último, la patente japonesa abierta a la inspección pública JP 2004 052 036 describe una aleación de cromo-níquel-hierro adecuada como material para hornos a altas temperaturas con 0,1 a 0,6 % de carbono, 20 a 40 % de cromo, 1,5 a 4 % de aluminio, hasta un 3 % de silicio, hasta un 3 % de manganeso, 0,5 a 2 % de niobio, 0,5 a 5 % de tungsteno, 0,01 a 0,5 % de titanio, 0,01 a 0,5 % de circonio, 0,5 a 5 % de molibdeno y 20 a 65 % de níquel; siendo el resto de hierro.
- 35
- [0007] Por ello, la invención se dirige a una aleación de níquel-cromo con una resistencia mejorada en condiciones como las que se producen, por ejemplo, al craquear y reformar hidrocarburos.
- 40
- [0008] Esta tarea se resuelve mediante una aleación de níquel-cromo según la reivindicación 1, un método según la reivindicación 2 o los usos según las reivindicaciones 11 a 14 de la aleación de níquel-cromo según la reivindicación 1.
- [0009] La aleación según la invención se caracteriza particularmente por sus contenidos relativamente altos de
- 45 cromo y níquel, así como por un contenido de carbono necesariamente dentro de un intervalo relativamente reducido.

[0010] De los componentes de la aleación, el silicio mejora la resistencia a la oxidación y a la cementación. El manganeso tiene igualmente efectos positivos en la resistencia a la oxidación y, además, tiene efectos favorables para la soldabilidad, desoxida la masa fundida y elimina de forma estable el azufre.

5 [0011] El niobio mejora la resistencia a la rotura por fluencia y forma carburos y carbonitruros estables; además, sirve como endurecedor de la solución sólida. El titanio y el tantalio mejoran la resistencia a la rotura por fluencia. Se pueden formar carburos y carbonitruros bien distribuidos con unos contenidos muy bajos. En contenidos más altos, el titanio y el tantalio actúan como endurecedores de la solución sólida del mineral.

10 [0012] El tungsteno mejora la resistencia a la rotura por fluencia. Particularmente, a altas temperaturas, el tungsteno mejora la resistencia mediante un endurecimiento de la solución sólida del mineral, puesto que los carburos se disuelven en parte a temperaturas más altas.

[0013] El cobalto mejora igualmente la resistencia a la rotura por fluencia mediante un endurecimiento de la solución sólida del mineral, el circonio, formando carburos, particularmente, cuando actúa junto con el titanio y el tantalio.

15 [0014] El itrio y el cerio mejoran claramente no solo la resistencia a la oxidación y, particularmente, la adherencia, sino también el crecimiento de la capa de cobertura de  $Al_2O_3$ . Además, el itrio y el cerio son capaces de mejorar la resistencia a la fluencia ya en contenidos muy bajos, puesto que eliminan de forma estable el azufre libre que sigue presente. Contenidos bajos de boro mejoran igualmente la resistencia a la rotura por fluencia, evitan una segregación del azufre y retrasan el envejecimiento mediante un aumento de los carburos  $M_{23}C_6$ .

20 [0015] El molibdeno también mejora la resistencia a la rotura por fluencia, particularmente, a temperaturas altas mediante un endurecimiento de la solución sólida del mineral. Particularmente, debido a que los carburos se disuelven parcialmente a altas temperaturas. El nitrógeno mejora la resistencia a la rotura por fluencia mediante una formación de carbonitruros, mientras que el hafnio es capaz de mejorar, ya en contenidos bajos, la resistencia a la oxidación mediante una adherencia mejorada de la capa de cubierta y tiene efectos positivos en la resistencia a la rotura por fluencia.

25 [0016] El fósforo, el azufre, el cinc, el plomo, el arsénico, el bismuto, el estaño y el telurio se consideran impurezas, por lo que sus contenidos deberían ser lo más bajos posible.

30 [0017] En estas circunstancias, la aleación es particularmente adecuada como material de fundición para componentes de plantas petroquímicas, por ejemplo, para fabricar serpentines para hornos de craqueo y reformadores, tubos reformadores, y también como material para plantas de reducción directa de mineral de hierro, así como para componentes sometidos a esfuerzos similares. Entre ellos se encuentran piezas de hornos, lanzas para calentar hornos, rodillos para hornos de recocido, piezas de plantas de fundición por colada continua y por colada continua sin lingotera, cubiertas y acoplamientos para hornos de recocido, piezas de motores diésel grandes y cuerpos moldeados para rellenos de catalizadores.

35 [0018] En su conjunto, la aleación se caracteriza por una alta resistencia a la oxidación y a la cementación, así como por una buena resistencia a la rotura por fluencia y una buena resistencia a la fluencia. La superficie interna de los tubos de craqueo o reformadores se caracteriza, además, por una capa de óxido catalíticamente inerte que contiene aluminio y previene de esta forma la aparición de filamentos de coque catalíticos, los denominados nanotubos de carbono. Las características por las que se distingue el material se mantienen incluso con la combustión múltiple del coque que se desprende inevitablemente en la pared interna de los tubos en el craqueo.

40 [0019] El uso de la aleación es especialmente ventajoso para fabricar tubos de fundición rotacional cuando estos se avellan a una presión de contacto de 10 a 40 MPa, por ejemplo, de 10 a 25 MPa. En un avellanado de este tipo, debido a la presión de contacto se produce una deformación en frío o solidificación en frío del material de los tubos, en una zona próxima a la superficie, con profundidades de, por ejemplo, 0,1 a 0,5 mm. Al calentar el tubo se recrystaliza la zona deformada en frío, en donde se produce una estructura de grano muy fino. La estructura de recrystalización mejora la difusión de los elementos aluminio y cromo que forman óxido, la cual promueve la aparición de una capa cerrada, formada principalmente por óxido de aluminio, con una alta densidad y estabilidad.

45

[0020] El óxido adherente que contiene aluminio que aparece de esta manera forma una capa de protección cerrada de la pared interna de los tubos, la cual, en su mayoría, está exenta de centros activos catalíticos, por ejemplo, de

5 níquel o hierro, y sigue siendo estable incluso después de un esfuerzo térmico cíclico prolongado. A diferencia de otros materiales para tubos que no tienen una capa de cubierta de este tipo, esta capa de óxido que contiene aluminio evita la entrada de oxígeno en el material base y, de esta forma, una oxidación interna del material para tubos. Además, la capa de cubierta no solo impide la cementación del material para tubos, sino también una  
 5 corrosión por las impurezas en el gas de proceso. La capa de cubierta está formada principalmente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el óxido mixto  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ , y es, en su mayoría, inerte frente a una formación de coque catalítico. Es pobre en elementos que, como el hierro y el níquel, catalizan la formación de coque.

10 [0021] Para la formación de una capa de protección oxidica duradera, resulta especialmente ventajoso el tratamiento térmico, que, de forma muy económica, también puede tener lugar in situ; este sirve para acondicionar, por ejemplo, la superficie interna de los tubos de las máquinas de craqueo con vapor después de su instalación cuando el horno en cuestión se calienta hasta su temperatura de funcionamiento.

15 [0022] Este acondicionamiento se puede llevar a cabo como calentamiento con tratamientos térmicos isotérmicos intercalados en una atmósfera de horno, la cual se ajuste durante el calentamiento según la invención, por ejemplo, en una atmósfera muy ligeramente oxidante que contenga vapor de agua con una presión parcial de oxígeno de, como máximo, 10 a 20, preferiblemente, como máximo 10 a 30 bar.

[0023] Es especialmente adecuada una atmósfera gaseosa protectora de 0,1 a 10 mol % de vapor de agua, de 7 a 99,9 mol % de hidrógeno e hidrocarburos separados o combinados, así como de 0 a 88 mol % de gases nobles.

20 [0024] En el acondicionamiento, la atmósfera está formada, preferiblemente, por una mezcla muy ligeramente oxidante de vapor de agua, hidrógeno, hidrocarburos y gases nobles en una proporción que permita que la presión parcial del oxígeno de la mezcla sea más baja que 10-20 bar, preferiblemente, más baja que 10-30 bar, a una temperatura de 600 °C.

25 [0025] El calentamiento inicial del interior de los tubos después de una retirada mecánica anterior de una capa superficial, es decir, el calentamiento separado de la zona superficial deformada en frío que aparece de esta forma, tiene lugar, preferiblemente, con un gas protector muy ligeramente oxidante, en varias fases, cada una a una velocidad de 10 a 100 °C/h, primero hasta 400 a 750 °C, preferiblemente, hasta aproximadamente 550 °C en la superficie interna del tubo. A esta fase de calentamiento le sigue un mantenimiento de una a cinco horas dentro del intervalo de temperatura mencionado. El calentamiento tiene lugar en presencia de una atmósfera de vapor de agua, siempre y cuando la temperatura haya alcanzado un valor que impida la aparición de agua condensada. Después de este mantenimiento, el tubo se lleva a la temperatura de funcionamiento, por ejemplo a los 800 a 900 °C, y, de esta  
 30 forma, está listo para la operación.

35 [0026] Sin embargo, la temperatura de los tubos sigue aumentando gradualmente en la operación de craqueo como consecuencia del desprendimiento del coque pirolítico, y, por último, alcanza aproximadamente los 1.000 °C o 1.050 °C en la superficie interna. A esta temperatura, la capa interna formada esencialmente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y, en menor medida, por  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  se convierte de un óxido de transición, como  $\gamma$ ,  $\delta$ - o  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en un óxido de  $\alpha$ -aluminio estable.

[0027] De esta forma, el tubo, con su capa interna retirada mecánicamente, alcanza su estado operativo en un método de varias etapas, pero preferiblemente, en un solo ciclo.

40 [0028] No obstante, el método no se tiene que desarrollarse necesariamente en una etapa, sino que puede empezar con una etapa previa separada. Esta etapa previa comprende el calentamiento inicial después de retirar la superficie interna hasta el mantenimiento a entre 400 y 750 °C.

[0029] Entonces, el tubo pretratado de esta manera se puede seguir tratando in situ de la forma descrita anteriormente en otra planta de fabricación partiendo de su estado frío, es decir, llevándolo a la temperatura de funcionamiento en el estado instalado.

45 [0030] No obstante, el tratamiento previo separado mencionado no se limita a los tubos, sino que también es adecuado para un acondicionamiento parcial o también completo de las zonas superficiales de otras piezas de trabajo, las cuales se siguen tratando después en función de su naturaleza y utilización de la forma según la invención, o bien según otros métodos, pero con un estado de partida definido.

- 5 [0031] A continuación se explican, a modo de ejemplo, cinco aleaciones de níquel en comparación con otras diez aleaciones de níquel cuya composición se deduce de la Tabla I y que se diferencian de las primeras cinco aleaciones de níquel-cromo-hierro, particularmente, en cuanto a sus contenidos de carbono (aleaciones 5 y 6), cromo (aleaciones 4, 13 y 14), aluminio (aleaciones 12, 13), cobalto (aleaciones 1, 2) y hierro (aleaciones 3, 12, 14, 15).
- [0032] Como se deduce del diagrama según la Figura 1, en la aleación 9 no se produce ningún tipo de oxidación interna después de un recocido de cuarenta y cinco minutos en aire a 1.150 °C en más de 200 ciclos, mientras que las dos aleaciones 12 y 13 de comparación, ya después de unos pocos ciclos, sufren una pérdida de peso creciente debido a una oxidación catastrófica.
- 10 [0033] Además, la aleación 9 también se caracteriza por una alta resistencia a la cementación, puesto que, según el diagrama de la Figura 2, debido al bajo aumento de peso, tiene el aumento de peso más bajo en comparación con las aleaciones 12 y 13 convencionales después de los tres tratamientos de cementación.
- 15 [0034] Además, los diagramas de las Figuras 3a y 3b muestran que la resistencia a la rotura por fluencia de la aleación de níquel 11 en una zona esencial es aún mejor que en las dos aleaciones 12 y 13 de comparación. Una excepción la constituye en este caso la aleación 15, no incluida en el alcance de la invención por su contenido demasiado bajo en hierro, que, sin embargo, tiene una resistencia a la oxidación, cementación y coquización esencialmente peor.
- [0035] Por último, del diagrama de la Figura 4 se deduce que la resistencia a la fluencia de la aleación 11 es mucho mejor que la de la aleación 12 de comparación.
- 20 [0036] Además, en la serie de simulación de una operación de craqueo se introdujeron varias porciones de tubo de una aleación de níquel en un equipo de laboratorio para llevar a cabo ensayos de calentamiento con distintas atmósferas gaseosas y distintas condiciones de calentamiento, a los cuales les siguió una fase de craqueo de treinta minutos a una temperatura de 900 °C para examinar la fase inicial de la formación de coque catalítico o evaluar la tendencia a la formación de coque catalítico.
- 25 [0037] En la Tabla II se recogen los datos y los resultados de estos ensayos con muestras de la aleación 11 según la Tabla I. Estos muestran que la atmósfera gaseosa en cuestión junto con un control de la temperatura según la invención están relacionados con una reducción significativa de la formación de coque catalítico, que ya es baja de por sí.
- 30 [0038] En las Figuras 5 y 6 se observan ejemplos del estado superficial del interior de los tubos de horno con la composición de la aleación 8. La Figura 6 (Ensayo 7 según la Tabla II) muestra la superioridad de una superficie después de un acondicionamiento según la invención en comparación con la Figura 5, que se refiere a una superficie acondicionada de forma distinta a la invención (Tabla II, Ensayo 2).
- 35 [0039] En las Figuras 7 (aleación 14) y 8 se representan zonas próximas a la superficie en una muestra metalográfica transversal. Las muestras se calentaron a 950 °C y, después, se sometieron a 10 ciclos de craqueo de 10 horas cada uno en una atmósfera de vapor de agua, hidrógeno e hidrocarburos. Después de cada ciclo se quemaron los tubos de muestra durante una hora para eliminar los depósitos de coque. A este respecto, la imagen de la estructura de la Figura 7 muestra, en forma de zonas oscuras, la oxidación interna de gran superficie y, con ello, también de gran volumen originada en el interior de un tubo en una aleación de níquel-cromo convencional en comparación con la imagen de la estructura de la Figura 8 de la aleación 9, que no se sometió prácticamente a ninguna oxidación interna, si bien ambas muestras se sometieron del mismo modo a un tratamiento cíclico múltiple de craqueo, por un lado, y a una eliminación de los depósitos de carbono, por el otro.
- 40 [0040] Los ensayos muestran que, en las muestras de las aleaciones convencionales, tiene lugar una fuerte oxidación interna en el interior de los tubos que comienza con defectos superficiales. A causa de ello, en la superficie interna de los tubos surgen pequeños centros metálicos con una alta proporción de níquel, en los cuales se forma carbono esencialmente en forma de nanotubos de carbono (Figura 11).
- 45 [0041] Por el contrario, la muestra 9 no presenta nanotubos de carbono después de hacer diez veces el mismo craqueo cíclico con la posterior retirada de los depósitos en una atmósfera de coquización, lo que se atribuye a una

capa de óxido catalíticamente inerte, esencialmente de una densidad continua, que contiene aluminio. Por su parte, la Figura 11 se refiere a una vista desde arriba de una imagen tomada por MEB de la muestra convencional representada de forma metalográfica en la Figura 7; debido a que falta la capa de cubierta, muestra una oxidación catastrófica y, por consiguiente, una aparición catastrófica de coque catalítico en forma de nanotubos de carbono.

5 [0042] Comparando los diagramas según la Figura 9 y 10, se muestra de forma especialmente clara la estabilidad de la capa de óxido en una aleación por la evolución de la concentración de aluminio a lo largo de la profundidad de la zona de borde después de diez fases de craqueo, con una eliminación respectiva de los depósitos de coque por una combustión en una fase intermedia. Si bien, según el diagrama de la Figura 9, se encuentra poco aluminio en la zona próxima a la superficie debido al fallo local de la capa de cubierta protectora y a la fuerte oxidación interna de aluminio del material que se produce, la concentración del aluminio se mueve aproximadamente en el nivel de partida del material de fundición en el diagrama de la Figura 10. En este caso se muestra claramente la importancia de una capa de óxido interna, que contiene aluminio, continua, densa y, especialmente, adherente en los tubos según la invención.

15 [0043] La estabilidad de la capa de óxido que contiene aluminio se analizó igualmente en condiciones similares a las del proceso mediante ensayos prolongados en un equipo de laboratorio. Las muestras de las aleaciones 9 y 11 se calentaron hasta llegar a los 950 °C en vapor de agua y, después, se sometieron tres veces cada una a un craqueo de 72 horas a esta temperatura; después, se sometieron cuatro horas cada una a una combustión a 900 °C. La imagen de la Figura 12 muestra la capa de óxido cerrada que contiene aluminio después de los tres ciclos de craqueo y, además, cómo la propia capa de óxido que contiene aluminio cubre el material mediante carburos de cromo en la superficie. Se puede reconocer que los carburos de cromo presentes en la superficie están completamente cubiertos por la capa de óxido que contiene aluminio.

20 [0044] Incluso en las zonas superficiales afectadas, en las cuales se encuentran presentes carburos primarios acumulados del material base y que, por ello, son especialmente susceptibles a una oxidación interna, el material está protegido por una capa de óxido homogénea que contiene aluminio, como se ve claramente en la imagen de la estructura de la Figura 13. Se puede reconocer cómo el entonces carburo MC oxidado está cubierto por óxido que contiene aluminio y, de esta forma, encapsulado.

25 [0045] Las imágenes de la estructura de la zona próxima a la superficie según las Figuras 14 y 15 muestran que, incluso después de los ensayos cíclicos prolongados, no aparece ninguna oxidación interna, lo cual se debe a la capa de óxido estable y continua que contiene aluminio. En estos ensayos se utilizaron muestras de las aleaciones 8 a 11.

30 [0046] En general, la aleación de níquel-cromo-hierro según la invención, por ejemplo, como material para tubos, se caracteriza por una alta resistencia a la oxidación, corrosión y, particularmente, por una alta resistencia a la rotura por fluencia y una alta resistencia a la fluencia después de una eliminación de la superficie interna bajo presión mecánica y un posterior tratamiento térmico in situ para acondicionar la superficie interna.

35 [0047] Sin embargo, cabe destacar sobre todo la extraordinaria resistencia a la cementación del material, la cual se debe a una rápida formación de una capa de óxido o de  $Al_2O_3$  esencialmente cerrada y estable. Principalmente, esta capa también impide esencialmente la aparición de centros catalíticamente activos en los tubos de las máquinas de craqueo con vapor y los tubos reformadores en los que existe el riesgo de una formación de coque catalítico. Estas propiedades materiales tampoco se pierden después de varios ciclos de craqueo respectivamente prolongados, los cuales se asocian, respectivamente, a una combustión del coque depositado.

Tabla 1

Aleación	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe	W	Co	Nb	Al	Ti	Hf	Zr	Y	Ta	Ce
1	0,44	0,30	0,02	0,002	0,003	29,50	0,20	46,90	18,20	0,07	0,40	0,68	3,05	0,15	0,15	0,06	-	-	-
2	0,44	0,30	0,02	0,002	0,003	29,60	0,15	46,75	17,90	0,07	0,30	0,67	3,18	0,16	0,60	0,06	-	-	-
3	0,49	0,02	0,01	0,010	0,004	30,80	0,01	51,60	12,50	0,08	0,01	0,64	3,58	0,10	-	0,06	0,004	0,01	0,005
4	0,42	0,03	0,03	0,007	0,005	26,70	0,02	46,10	Resto	0,07	0,01	0,69	2,24	0,08	-	0,05	0,004	0,01	-
5	0,20	0,01	0,01	0,010	0,003	30,40	0,01	52,30	Resto	0,07	0,01	0,52	3,17	0,12	-	0,06	0,004	-	-
6	0,38	0,11	0,01	0,006	0,003	29,75	0,05	44,50	19,70	0,03	0,05	0,68	4,25	0,19	0,20	0,06	-	-	-
7	0,48	0,11	0,01	0,007	0,003	30,35	0,05	44,00	19,40	0,38	0,05	0,69	4,05	0,13	-	0,04	-	-	-
8	0,47	0,59	0,13	0,006	0,002	29,50	0,07	42,70	20,72	0,09	0,06	0,80	4,54	0,18	-	0,06	0,24	-	-
9	0,44	0,16	0,09	0,006	0,002	30,35	0,07	42,20	Resto	0,03	0,01	0,78	3,17	0,1	-	0,07	0,013	-	-
10	0,50	1,43	0,17	0,006	0,002	30,10	0,01	Resto	19,20	0,05	0,05	0,78	4,00	0,15	-	0,07	0,18	-	-
11	0,42	0,07	0,09	0,007	0,003	30,30	0,02	Resto	21,20	0,04	0,01	0,77	3,28	0,23	-	0,11	0,15	-	-
12	0,45	1,85	1,26	0,007	0,003	35,02	0,01	45,70	14,85	0,01	0,05	0,81	0,10	0,20	-	0,05	-	-	0,01
13	0,44	1,72	1,23	0,010	0,005	25,02	0,01	34,40	Resto	0,04	0,01	0,84	0,13	0,10	-	0,02	-	-	-
14	0,45	0,14	0,06	0,01	0,003	25,7	0,02	57,50	11,40	0,04	0,01	0,53	3,90	0,15	-	0,05	0,04	-	-
15	0,44	0,05	0,19	0,01	0,002	30,4	0,07	55,27	10,71	0,05	0,09	0,10	2,40	0,14	-	0,05	0,024	-	-

Tabla II:

<u>Ensayo</u>	<u>Composición gaseosa durante la fase de calentamiento:</u>	<u>Desarrollo de la temperatura durante la fase de calentamiento:</u>	<u>Cobertura relativa de la superficie con coque catalítico*:</u>
1	100 % de aire	De 150 °C a 875 °C, 50 °C/h; mantenimiento 40 h a 875 °C	1,4 %
2	100 % de vapor de agua		1,1 %
3	70 % de vapor de agua 30 % de metano	De 150 °C a 600 °C, 50 °C/h; mantenimiento 40 h a 600 °C; de 600 °C a 875 °C, 50 °C/h	1,2 %
4	3 % de vapor de agua 97 % de metano		0,37 %
5	3% de vapor de agua 97 % de metano (+tratamiento de choque con H <sub>2</sub> S <sup>**</sup> )		0,26 %
6	3 % de vapor de agua 97 % de etano (+tratamiento de choque con H <sub>2</sub> S <sup>**</sup> )		0,08 %
7	3 % de vapor de agua 97 % de etano		0,05 %
<p>*: Este valor se determinó contando los filamentos de coque en una superficie de tubo definida.            **: Una vez alcanzada la temperatura de funcionamiento, tratamiento de 1 h con 250 ppm de azufre (H<sub>2</sub>S) en vapor de agua.</p>			

**REIVINDICACIONES**

1. Aleación de níquel-cromo con una alta resistencia a la oxidación y a la cementación, una alta resistencia a la rotura por fluencia y una alta resistencia a la fluencia, de
- 5 0,4 a 0,6 % de carbono  
28 a 33 % de cromo  
17 a 22 % de hierro  
3 a 4,5 % de aluminio  
0,01 a 1 % de silicio  
0,01 a 0,5 % de manganeso
- 10 0,01 a 1,0 % de niobio  
0,01 a 0,5 % de tantalio  
0,01 a 0,6 % de tungsteno  
0,001 a 0,5 % de titanio  
0,001 a 0,3 % de circonio
- 15 0,001 a 0,3 % de itrio  
0,001 a 0,3 % de cerio  
0,01 a 0,5 % de molibdeno  
0,001 a 0,1 % de nitrógeno  
resto de níquel, incluidas impurezas debidas a la fundición.
- 20 2. Método para acondicionar, al menos parcialmente, objetos de una aleación de níquel-cromo con una alta resistencia a la oxidación y a la cementación, una alta resistencia a la rotura por fluencia y una alta resistencia a la fluencia, de
- 25 0,4 a 0,6 % de carbono  
28 a 33 % de cromo  
15 a 25 % de hierro  
2 a 6 % de aluminio  
hasta 2 % de silicio  
hasta 2 % de manganeso  
hasta 1,5 % de niobio
- 30 hasta 1,5 % de tantalio  
hasta 1,0 % de tungsteno  
hasta 1,0 % de titanio  
hasta 1,0 % de circonio  
hasta 0,5 % de itrio
- 35 hasta 0,5 % de cerio  
hasta 0,5 % de molibdeno  
hasta 0,1 % de nitrógeno  
resto de níquel, incluidas impurezas debidas a la fundición,
- 40 en una zona superficial mediante retirada mecánica a una presión de contacto de 10 a 40 MPa y un calentamiento posterior con una velocidad de calentamiento de 10 a 100 °C/h a una temperatura de 400 a 740 °C en la superficie a condiciones de oxidación ligera evitando una formación de condensado.
3. Método según la reivindicación 2, caracterizado por que la presión de contacto es de 15 a 30 MPa.
4. Método según la reivindicación 2 o 3, caracterizado por que el calentamiento tiene lugar en presencia de gas protector.
- 45 5. Método según la reivindicación 2 a 4, caracterizado por que, en la retirada, se deforma en frío una zona superficial de 0,1 a 0,5 mm de profundidad.

6. Método según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por un recocido final, un mantenimiento de una a cincuenta horas a 400 a 750 °C, así como un calentamiento final con una velocidad de 10 a 100 °C/h a la temperatura de funcionamiento.
7. Método según la reivindicación 6, caracterizado por que la temperatura de mantenimiento es de 550 a 650 °C.
- 5 8. Método según una de las reivindicaciones 6 a 7, caracterizado por que la atmósfera de recocido está formada por una mezcla de oxidación ligera de vapor de agua, hidrógeno, hidrocarburos y gases nobles con una presión parcial de oxígeno por debajo de 10 a 20 bar a 600 °C.
9. Método según la reivindicación 8, caracterizado por una presión parcial de oxígeno por debajo de 10 a 30 bar.
- 10 10. Método según una de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado por que la atmósfera de recocido está formada por 0,1 a 10 mol % de vapor de agua, 7 a 99,9 mol % de hidrógeno e hidrocarburos separados o combinados, así como 0 a 88 mol % de gases nobles separados o combinados.
11. Uso de una aleación según la reivindicación 1 como material para fabricar piezas de fundición.
12. Uso de una aleación según la reivindicación 1 como material para plantas petroquímicas.
13. Uso de una aleación según la reivindicación 1 como material para serpentines de hornos de craqueo y reformadores, precalentadores, tubos reformadores, así como equipos de reducción directa de hierro.
- 15 14. Uso de una aleación según la reivindicación 1 como material para fabricar piezas de hornos, lanzas para calentar hornos, rodillos para hornos de recocido, piezas de plantas de fundición por colada continua y por colada continua sin lingotera, cubiertas y acoplamientos para hornos de recocido, piezas de motores diésel grandes y moldes para rellenos de catalizadores.

**Oxidación cíclica en aire**  
**45 minutos a 1150 °C - 15 minutos a temperatura ambiente**

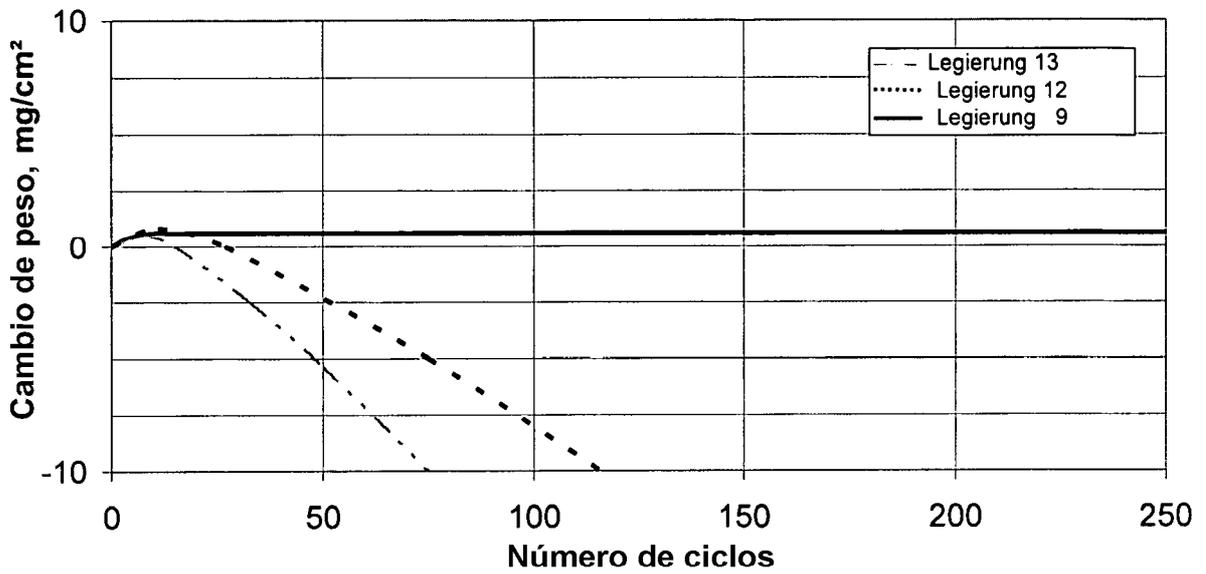


Figura 1

**Cementación isotérmica en CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>**

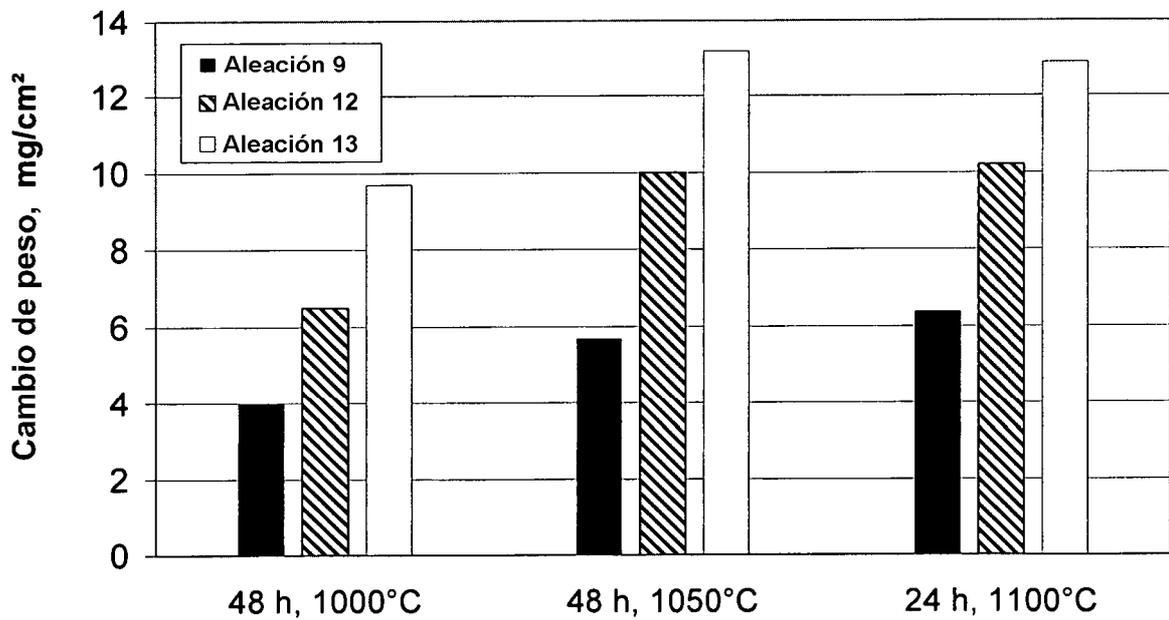


Figura 2

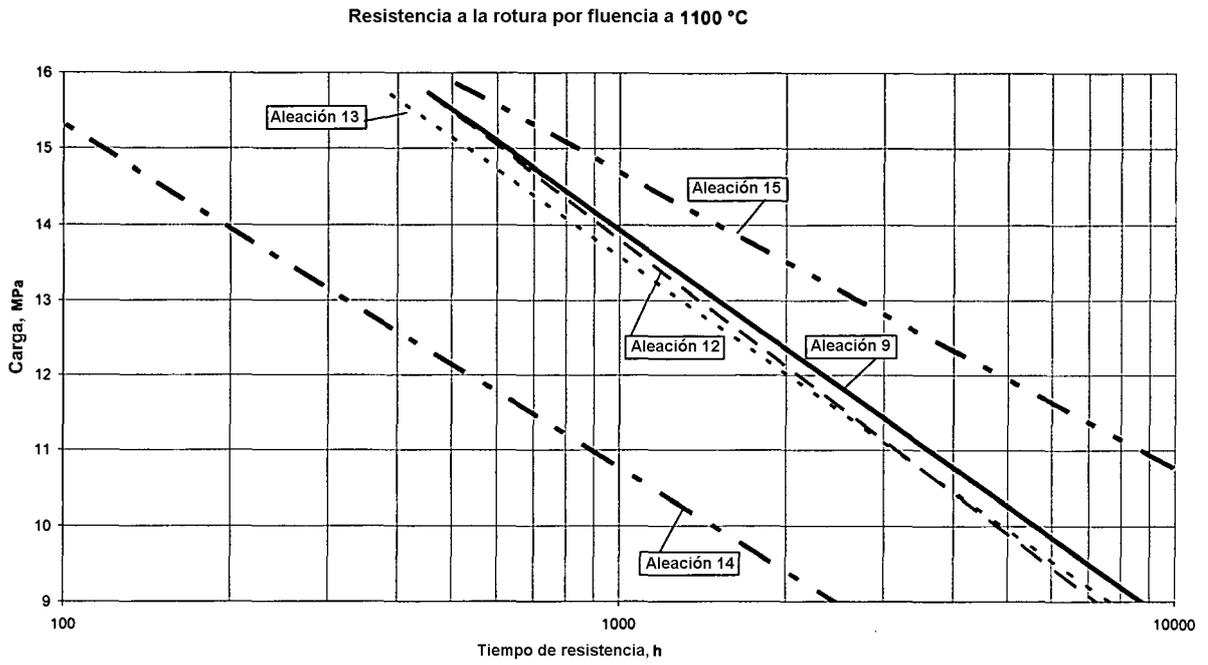


Figura 3a

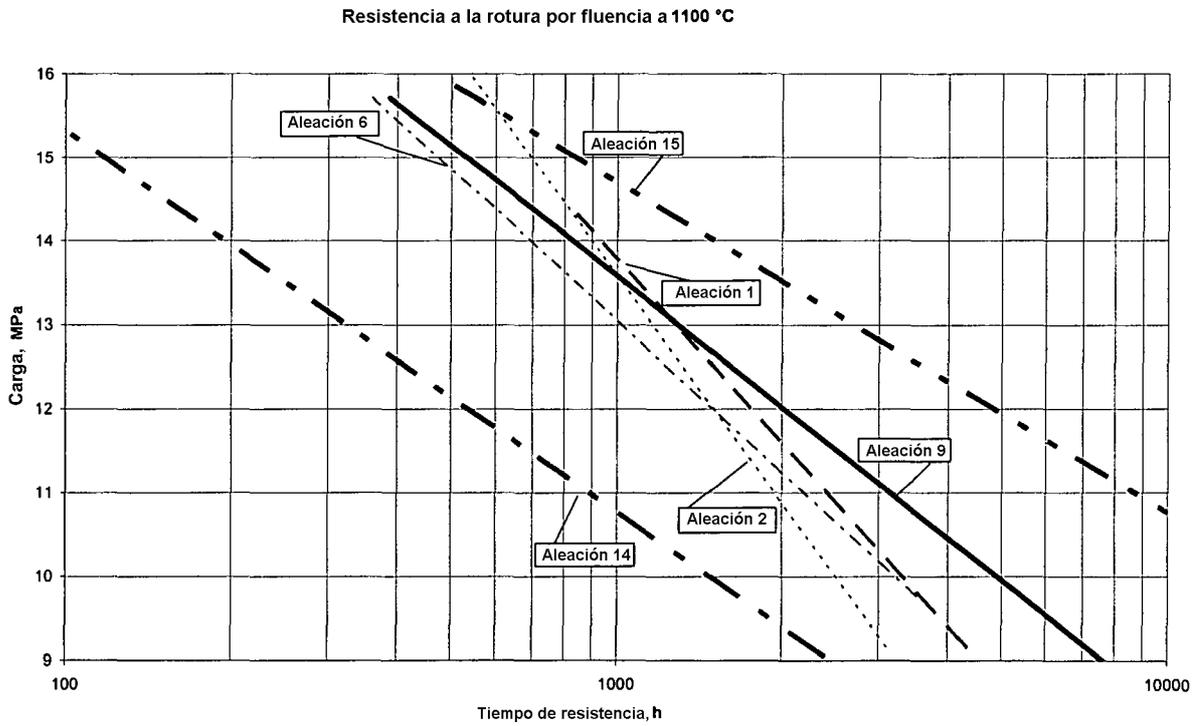


Figura 3b

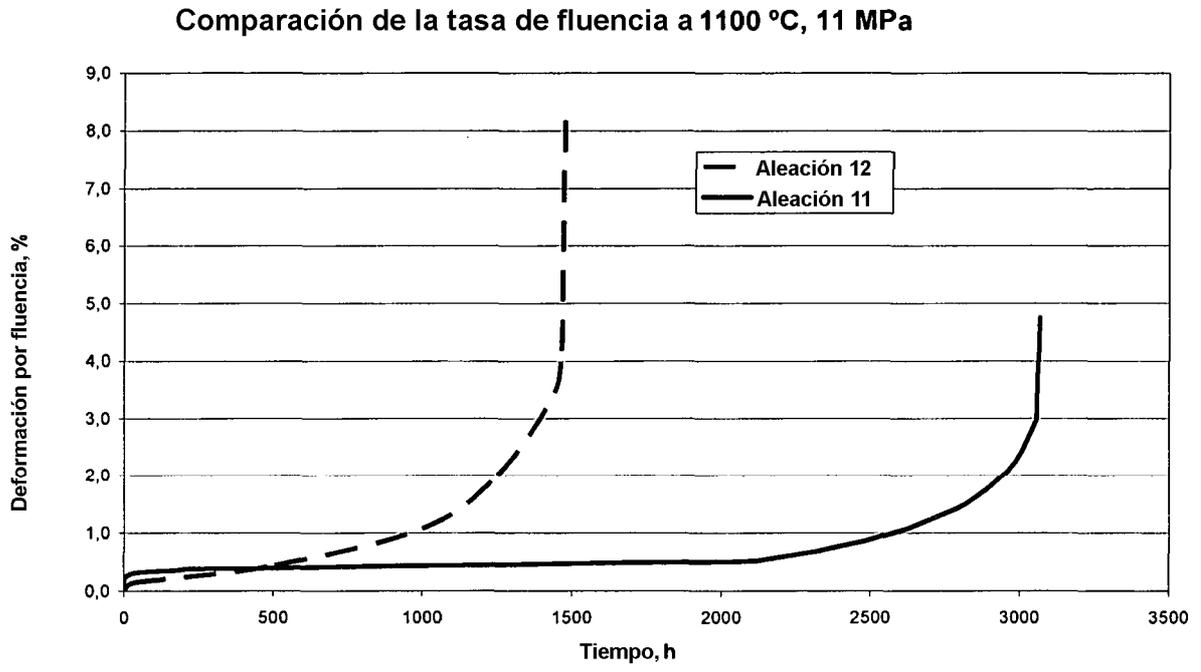


Figura 4

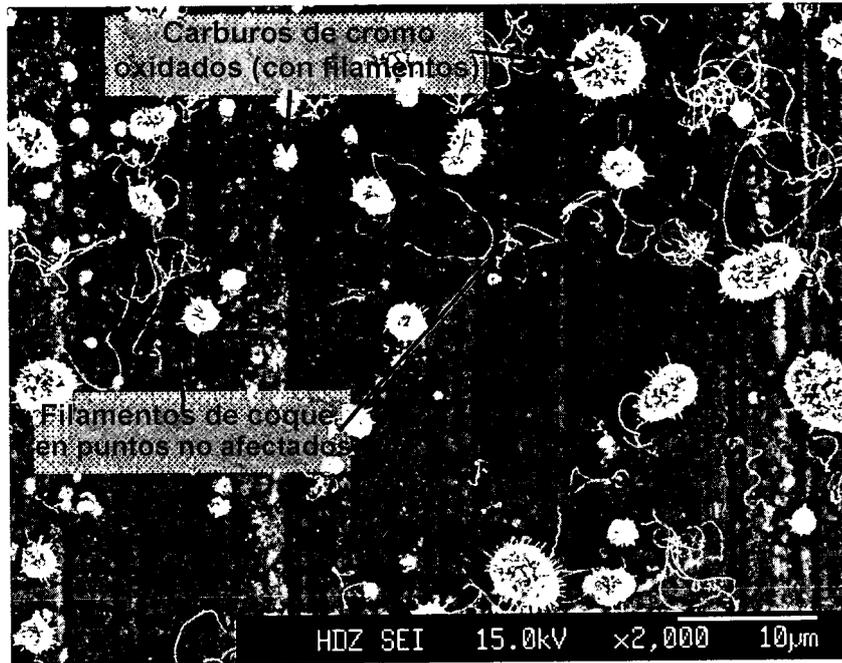


Figura 5

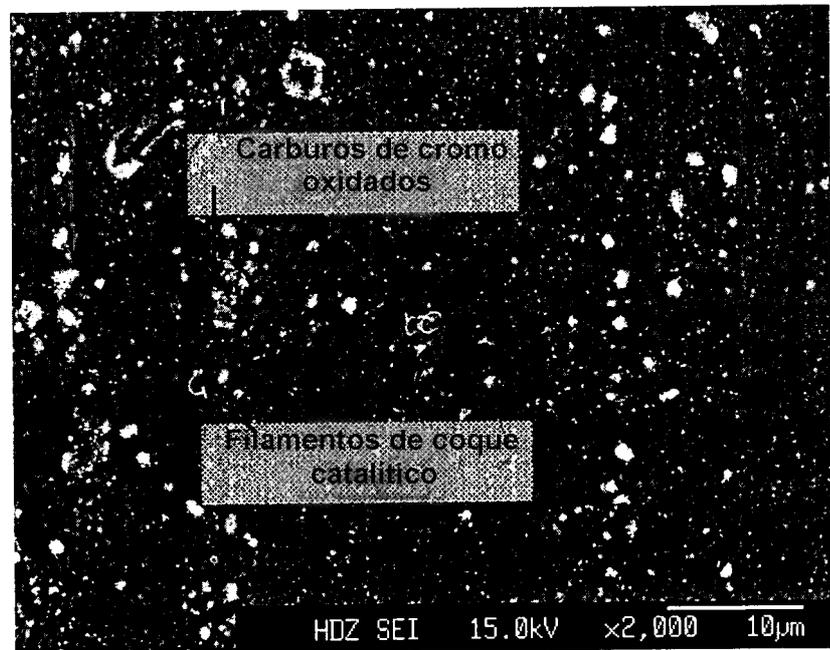


Figura 6

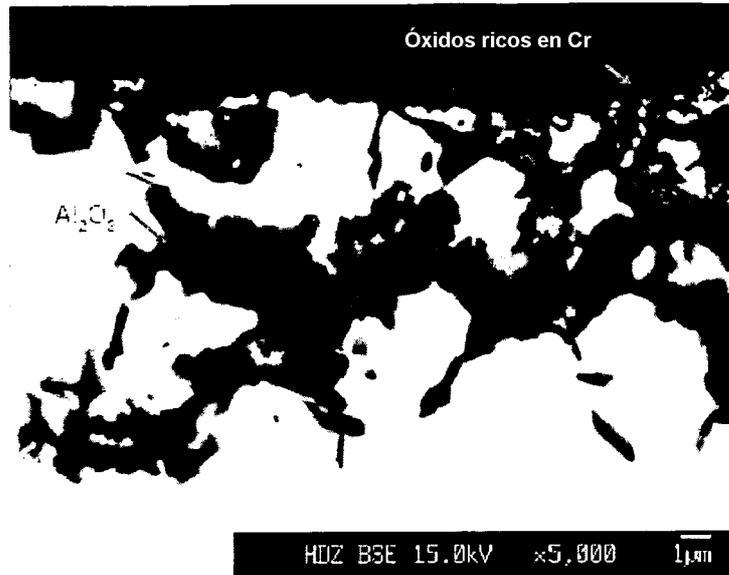


Figura 7

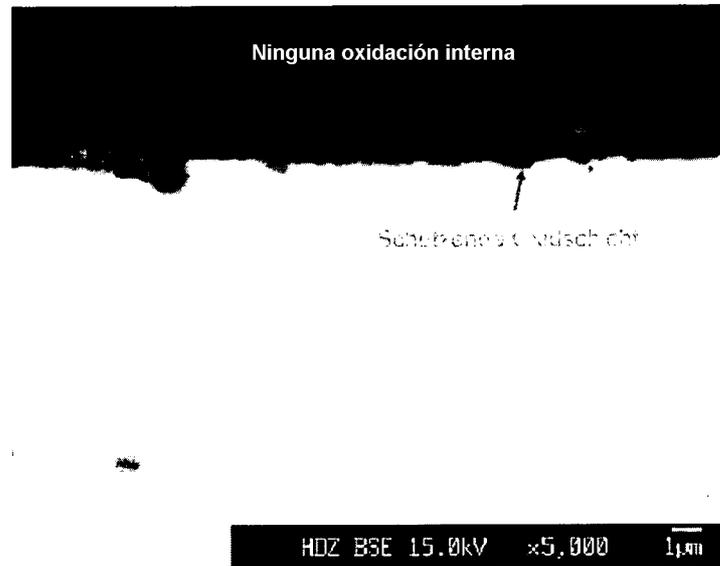


Figura 8

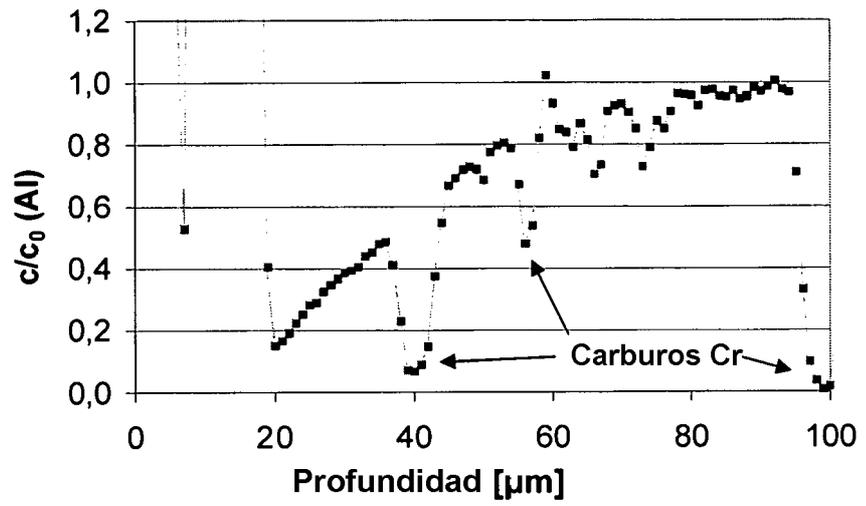


Figura 9

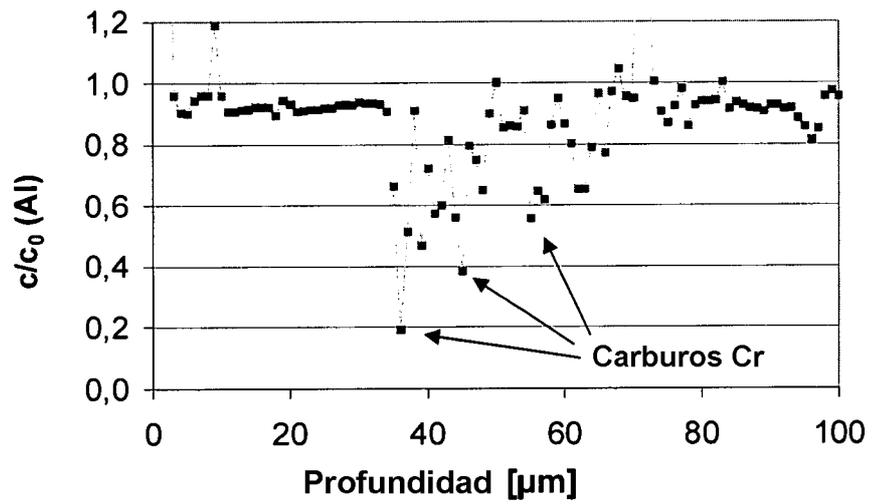


Figura 10

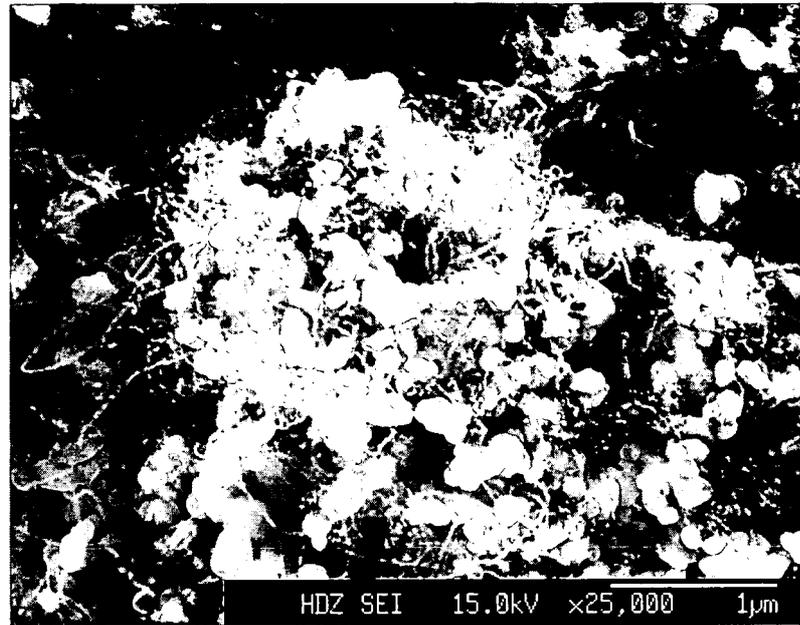


Figura 11

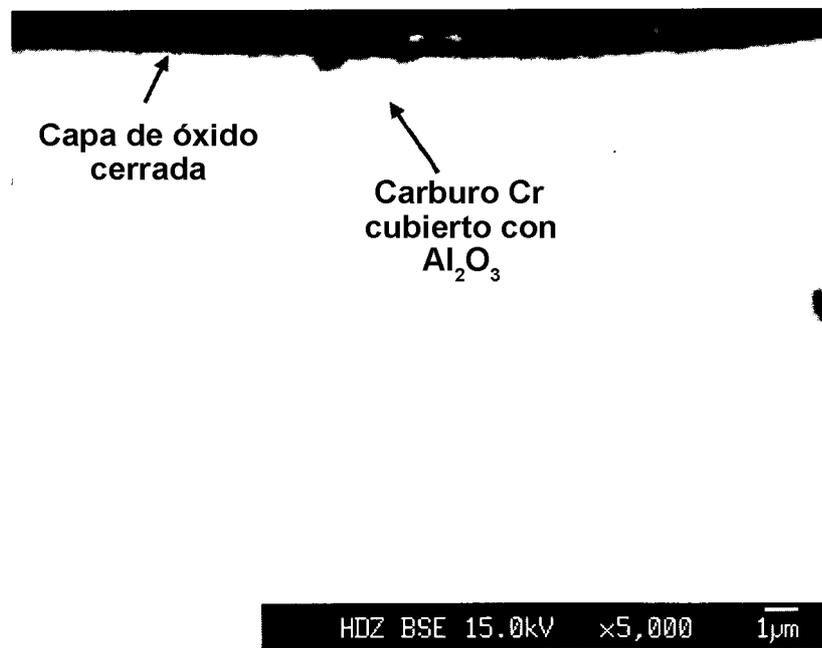


Figura 12



Figura 13

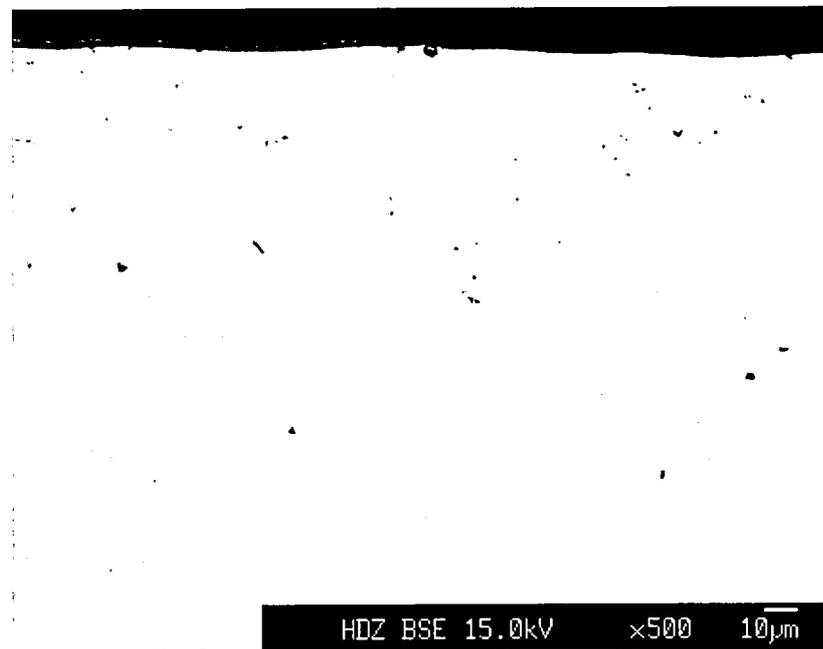


Figura 14

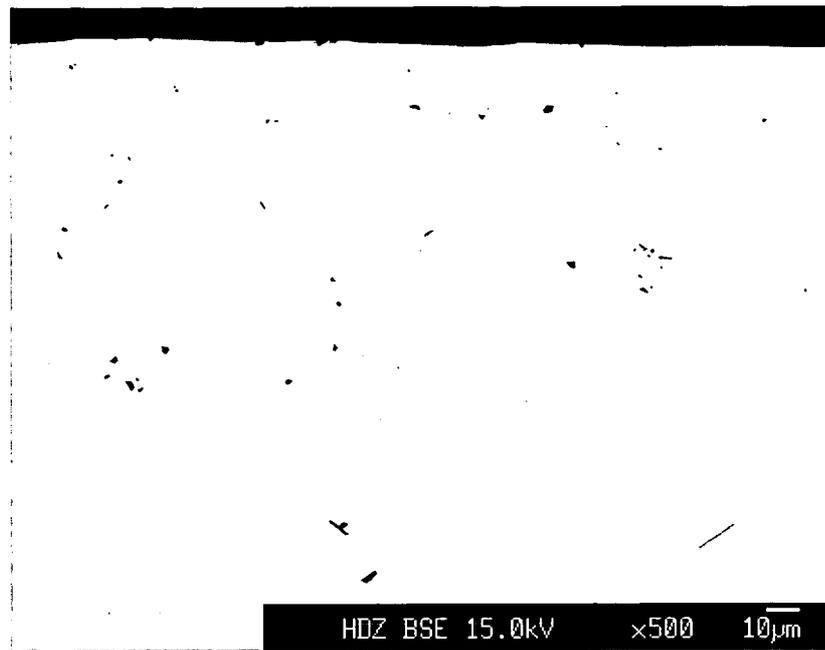


Figura 15