

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 349**

51 Int. Cl.:

C23C 8/14	(2006.01)	C22C 38/50	(2006.01)
C23C 8/80	(2006.01)	C22C 38/54	(2006.01)
C21D 9/14	(2006.01)	C22C 19/05	(2006.01)
C22C 30/00	(2006.01)		
C22C 38/00	(2006.01)		
C22C 38/02	(2006.01)		
C22C 38/04	(2006.01)		
C22C 38/06	(2006.01)		
C22C 38/44	(2006.01)		
C22C 38/48	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2014 PCT/JP2014/083417**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15145896**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14887198 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3124645**

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

30 Prioridad:

28.03.2014 JP 2014067836

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

08.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HASHIMOTO KUNIHIDE y
URAMARU SHINICHI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 765 349 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 de fundición que tiene una capa barrera de alúmina

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un producto fundido que tiene una capa barrera de alúmina, y más específicamente, a un producto fundido que tiene una capa barrera de alúmina con una estructura estable.

Descripción de la Técnica Relacionada

- 10 Las piezas de fundición de acero resistente al calor tal como tubos de reacción y tubos de descomposición para producir etileno, y rodillos de solera, tubos radiantes y materiales metálicos resistentes al polvo para su uso en hornos de tratamiento térmico de cementación están expuestos a una atmósfera de alta temperatura, y por lo tanto, están hechos de una aleación resistente al calor a base de austenita que tiene una resistencia superior a altas temperaturas.

En la superficie de este tipo de aleación resistente al calor a base de austenita se forma una capa de óxido metálico durante el uso en una atmósfera de alta temperatura. Esta capa de óxido sirve como barrera, y por lo tanto protege el material base bajo una atmósfera de alta temperatura.

- 15 Por otra parte, cuando los óxidos de Cr (constituidos principalmente por Cr_2O_3) se forman como el óxido metálico, la capa de óxido de Cr tiene una función insuficiente para evitar la entrada de oxígeno y carbono debido a su baja densidad, lo que provoca la oxidación interna en una atmósfera de alta temperatura y el engrosamiento de la película de óxido. Además, es probable que la capa de óxido de Cr se desprenda durante ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento. Incluso si la capa de óxido de Cr no se desprende, la capa de óxido de Cr tiene una función insuficiente para evitar la entrada de oxígeno y carbono desde una atmósfera exterior, y por lo tanto, existe una situación desventajosa en la que el oxígeno y el carbono pasan a través de la película y causan la oxidación interna o la carburación del material base.

- 20 Para abordar esto, se propone la formación de una capa de óxido que incluya alúmina (Al_2O_3) como componente principal con una alta densidad y que dificulta el paso del oxígeno y el carbono en la superficie del material base mediante el aumento del contenido de Al en comparación con el de una aleación común resistente al calor a base de austenita (ver Documentos de patentes 1 y 2, por ejemplo).

Sin embargo, el Al es un elemento que forma ferrita, y por lo tanto, cuando el contenido de Al aumenta, la ductilidad de los materiales se deteriora y la resistencia a altas temperaturas se reduce. Esta tendencia de reducción de la ductilidad se observa particularmente cuando el contenido de Al excede el 5 %

- 30 Por esta razón, se puede esperar que la aleación resistente al calor a base de austenita de los Documentos de Patente 1 y 2 tenga una función de barrera mejorada debido al Al_2O_3 , pero tiene la desventaja de causar una reducción de la ductilidad del material base.

- 35 Por lo tanto, para proporcionar un producto fundido que pueda asegurar la estabilidad a altas temperaturas del Al_2O_3 y pueda lograr una función de barrera superior en una atmósfera de alta temperatura sin reducir la ductilidad de los materiales, el Documento de Patente 3 propone un producto fundido en el que una capa barrera de alúmina que incluye Al_2O_3 se forma en la superficie interna de un cuerpo fundido y las partículas a base de Cr que contienen Cr a una concentración más alta que la de una matriz del material base se dispersan en una interfaz entre la capa barrera de alúmina y el cuerpo fundido al realizar un tratamiento térmico bajo una atmósfera oxidante después de procesar la superficie interna de manera que la rugosidad de la superficie (Ra) del cuerpo fundido sea de 0,05 a 2,5 μm (ver el Documento de Patente 3, por ejemplo).

Debido a la presencia de una capa barrera de alúmina estable, la resistencia superior a la oxidación, la resistencia a la carburación, la resistencia a la nitruración, la resistencia a la corrosión y similares del producto fundido del Documento de Patente 3 se pueden mantener durante un largo período de uso bajo una atmósfera de alta temperatura.

Documentos de la técnica anterior

- 45 **Documentos de Patente**

Documento de Patente 1: JP S52-78612A

Documento de Patente 2: JP S57-39159A

Documento de Patente 3: WO 2010/113830

- 50 El documento US 2011/318593 A1 (Takahashi Makoto [JP] y otros) se refiere a un producto fundido que comprende un cuerpo fundido de una aleación resistente al calor que comprende, en porcentaje en masa, de 0,05 a 0,7 % de C,

5 más de 0 % hasta 2,5 % de Si, más de 0 % hasta 3,0 % de Mn, 15 a 50 % de Cr, 18 a 70 % de Ni, 2 a 4 % de Al, 0,005 a 0,4 % de elementos de tierras raras, y 0,5 a 10 % de W y/o 0,1 a 5 % de Mo, el resto es Fe e impurezas inevitables, y una capa barrera formada en una superficie del cuerpo fundido para poner en contacto con dicha atmósfera de alta temperatura, dicha capa barrera comprende una capa de óxido de Al_2O_3 que tiene un grosor de 0,5 μm o más en la que al menos 80 % del área de la superficie más externa de la misma es Al_2O_3 .

El documento JP 2007 119 802 A (Central Res Inst Elect) se refiere a un material metálico resistente al calor compuesto de una aleación a base de níquel que contiene aluminio en el que el material metálico resistente se obtiene mediante un tratamiento térmico en una atmósfera de baja presión de oxígeno parcial.

10 Es un objeto de la presente invención proporcionar un producto fundido que pueda mejorar aún más la estabilidad de la capa barrera de alúmina y pueda exhibir una resistencia superior a la oxidación, resistencia a la carburación, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión, y similares cuando se usa bajo una atmósfera de alta temperatura.

Sumario de la invención

15 El producto fundido como se describe en la presente memoria es un producto fundido que tiene una capa barrera de alúmina que incluye un óxido de aluminio en una superficie de una matriz, en el que el óxido de aluminio es $(Al_{(1-x)}M_{(x)})_2O_3$, en el que m es al menos uno de Cr, Ni, Si y Fe, y x satisface una relación $0 < x < 0,5$.

Además, el producto fundido según la presente invención es un producto fundido tal como se define en la reivindicación 1.

Efectos de la invención

20 Con el producto fundido de la presente invención, al menos uno de Cr, Ni, Si y Fe forma una solución sólida en una capa barrera de alúmina formada en una superficie de una matriz, permitiendo así que una fase de óxido de aluminio tenga una estructura estable. Con el óxido de aluminio, es posible suprimir el acoplamiento entre la matriz y el oxígeno y la formación de óxidos que contienen Cr, Ni, Si, Fe y similares como un componente principal en la superficie de la matriz.

25 Esto hace posible que el producto fundido de la presente invención exhiba resistencia superior adicional a la oxidación, resistencia a la carburación, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión y similares cuando se usa en una atmósfera de alta temperatura.

30 En consecuencia, cuando el producto fundido de la presente invención se usa para un tubo de reacción para producir etileno, por ejemplo, es posible suprimir la aparición de la coquización, para evitar que el rendimiento se reduzca mediante la reducción de la velocidad de intercambio de calor y la conductividad térmica debido a la aparición de la coquización, y para extender el tiempo de funcionamiento continuo. Además, dado que es poco probable que se produzca coquización, es posible reducir la frecuencia y el período de tiempo para la operación de eliminación de coquización y a la eficiencia de la operación.

Breve descripción de los dibujos

35 La Figura 1 es una vista en sección transversal de un producto fundido antes del tratamiento térmico.

La Figura 2 es una vista esquemática en sección transversal que ilustra un estado en el que se forma una capa diluida de Al mediante tratamiento térmico a baja temperatura.

La Figura 3 es una vista en sección transversal esquemática que ilustra un estado en el que se forma una capa concentrada de Al entre la capa diluida de Al y una matriz mediante tratamiento térmico a alta temperatura.

40 La Figura 4 muestra una fotografía TEM de una película del Ejemplo de trabajo 2 y gráficos que ilustran los resultados de un análisis EDX.

La Figura 5 muestra una fotografía TEM de una película del Ejemplo de Trabajo 7 y gráficos que ilustran los resultados de un análisis EDX.

Descripción de las realizaciones preferentes

45 De aquí en adelante las realizaciones de la presente invención serán descritas en detalle.

Un producto fundido de la presente invención tiene una capa barrera de alúmina que incluye un óxido de aluminio en la superficie de una matriz.

50 Además, al menos uno de Cr, Ni, Si y Fe forma una solución sólida en el óxido de aluminio en la capa barrera de alúmina, y al menos uno de Cr, Ni, Si y Fe forma una solución sólida con Al contenido para satisfacer la relación $Al/(Cr+Ni+Si+Fe) \geq 2,0$ en una relación en % atómico.

Explicación de las razones para limitar los componentes

- 5 Siempre que el producto fundido de la presente invención esté hecho de una aleación resistente al calor que contenga Cr en una cantidad de 15 % en masa o más, Ni en una cantidad de 18 % en masa o más, y Al en una cantidad de 1 a 5 % en masa, es posible obtener los efectos de la presente invención. El producto fundido de la presente invención está hecho de los siguientes componentes. Cabe señalar que en la siguiente descripción, el término "%" se refiere a "% en masa" a menos que se indique lo contrario.
- C: 0,05 a 0,7 %
- 10 C actúa para mejorar la capacidad de fundición y mejorar la resistencia a la ruptura por fluencia a alta temperatura. Por lo tanto, el contenido de C se fija en al menos 0,05 %. Sin embargo, si el contenido es demasiado grande, es probable que se forme ampliamente un carburo primario de Cr_7C_3 y se suprima el movimiento de Al para formar la capa barrera de alúmina. Como resultado, el Al se suministra insuficientemente a la porción de superficie de un cuerpo fundido y la capa barrera de alúmina se divide localmente, y por lo tanto se altera la continuidad de la capa barrera de alúmina. Además, un carburo secundario se deposita en exceso para reducir la ductilidad y la tenacidad. Por lo tanto, el límite superior se fija en 0,7 %. Cabe señalar que lo más deseable es que el contenido de C sea de 0,3 a 0,5 %.
- 15 Si: más de 0 % a 2,5 % o menos
- El Si está contenido para servir como un desoxidante para la aleación fundida y para mejorar la fluidez de la aleación fundida. Si el contenido es demasiado grande, se reduce la resistencia a la ruptura por fluencia a alta temperatura y, por lo tanto, el límite superior se fija en 2,5 %. Cabe señalar que lo más deseable es que el contenido de Si sea de 2,0 % o menos.
- 20 Mn: más del 0 % al 3,0 % o menos
- El Mn está contenido para servir como un desoxidante para la aleación fundida y para fijar S en la aleación fundida. Si el contenido es demasiado grande, la resistencia a la ruptura por fluencia a alta temperatura se reduce, y por lo tanto, el límite superior se fija en 3,0 %. Cabe señalar que lo más deseable es que el contenido de Mn sea de 1,6 % o menos.
- Cr: 15,0 a 50,0 %
- 25 El Cr está contenido en una cantidad de 15,0 % o más para contribuir a mejorar la resistencia a altas temperaturas y la resistencia a la oxidación cíclica. Sin embargo, si el contenido es demasiado grande, la resistencia a la ruptura por fluencia a alta temperatura se reduce, y por lo tanto, el límite superior se fija en 50,0 %. Cabe señalar que lo más deseable es que el contenido de Cr sea de 23,0 a 35,0 %.
- Ni: 18,0 a 70,0 %
- 30 El Ni es un elemento necesario para asegurar la resistencia a la oxidación cíclica y la estabilidad de una estructura metálica. Si el contenido de Ni es pequeño, el contenido de Fe se vuelve relativamente grande. Como resultado, es probable que se forme un óxido de Cr-Fe-Mn en la superficie del cuerpo fundido, y por lo tanto se inhibe la formación de la capa barrera de alúmina. Por lo tanto, el contenido de Ni se fija en al menos 18,0 %. Incluso si el contenido de Ni supera el 70,0 %, es imposible obtener la eficacia correspondiente a la cantidad creciente, y por lo tanto, el límite superior se fija en 70,0 %. Cabe señalar que lo más deseable es que el contenido de Ni sea de 28,0 a 45,0 %.
- 35 Al: 1,0 a 5,0 %
- El Al es un elemento eficaz para mejorar la resistencia a la carburación y la resistencia a la coquización. Además, en la presente invención, el Al es un elemento que es esencial para formar la capa barrera de alúmina en la superficie del cuerpo fundido. Por lo tanto, el contenido de Al se fija en al menos 1,0 %. Sin embargo, si el contenido de Al excede el 5 %, la ductilidad se deteriora, y por lo tanto, el límite superior se fija en 5,0 % en la presente invención. Cabe señalar que lo más deseable es que el contenido de Al sea de 2,5 a 3,8 %.
- 40 Elementos de tierras raras: 0,005 a 0,4 %
- El término "elementos de tierras raras" significa 17 elementos que incluyen 15 elementos de la serie de lantánidos que van desde La a Lu en la tabla periódica, y Y y Sc. Se prefiere que los elementos de tierras raras que estén contenidos en la aleación resistente al calor de la presente invención incluyan al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ce, La y Nd. Los elementos de tierras raras contribuyen a la formación de la capa barrera de alúmina y a la mejora de la estabilidad de la misma.
- 45 Cuando la capa barrera de alúmina se forma por tratamiento térmico bajo una atmósfera oxidante a alta temperatura, los elementos de tierras raras que están contenidos en una cantidad de 0,005 % o más contribuyen efectivamente a la formación de la capa barrera de alúmina.
- 50 Por otra parte, si el contenido es demasiado grande, la ductilidad y la tenacidad se deterioran, y por lo tanto, el límite superior se fija en 0,4 %.

ES 2 765 349 T3

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

W y Mo mejoran la resistencia a la ruptura por deformación formando una solución sólida en una matriz y fortaleciendo una fase de austenita. Al menos uno de W y Mo está contenido para lograr esta eficacia. El contenido de W se fija en 0,5 % o más, y el contenido de Mo se fija en 0,1 % o más.

- 5 Sin embargo, si los contenidos de W y Mo son demasiado grandes, la ductilidad se reduce y la resistencia a la carburación se deteriora. Además, como en el caso donde el contenido de C es grande, es probable que se forme ampliamente un carburo primario de $(Cr, W, Mo)_7C_3$ y se suprima el movimiento de Al para formar la capa barrera de alúmina. Como resultado, el Al se suministra de manera insuficiente a la porción de superficie del cuerpo fundido y la capa barrera de alúmina se divide localmente, y por lo tanto es probable que la continuidad de la capa barrera de alúmina se vea afectada. Además, dado que W y Mo tienen un radio atómico grande, suprimen el movimiento de Al y Cr e inhiben la formación de la capa barrera de alúmina debido a la formación de una solución sólida en la matriz.

10 Por lo tanto, el contenido de W se fija en 10,0 % o menos, y el contenido de Mo se fija en 5,0 % o menos. Cabe señalar que cuando ambos elementos están contenidos, el contenido total se fija preferiblemente en 10,0 % o menos.

Además, los siguientes componentes están contenidos.

- 15 Al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ti en una cantidad de 0,01 a 0,6 %, Zr en una cantidad de 0,01 a 0,6 % y Nb en una cantidad de 0,1 a 1,8 %

El Ti, Zr y Nb son elementos que probablemente forman carburos, y forman soluciones menos sólidas en la matriz que W y Mo. Por lo tanto, el Ti, Zr y Nb no exhiben ninguna acción particular de formación de la capa barrera de alúmina, pero mejoran la resistencia a la ruptura por fluencia. Al menos uno de Ti, Zr y Nb puede estar contenido según sea necesario. El contenido de Ti o Zr se fija en 0,01 % o más y el contenido de Nb se fija en 0,1 % o más.

20 Sin embargo, si se añaden en exceso, se reduce la ductilidad. Además, el Nb reduce la resistencia al desprendimiento de la capa barrera de alúmina. Por lo tanto, el límite superior del contenido de Ti o Zr se fija en 0,6 %, y el límite superior del contenido de Nb se fija en 1,8 %.

B: 0 % a 0,1 %

- 25 Dado que B exhibe una acción de refuerzo de los límites de partículas del cuerpo fundido, B puede estar contenido según sea necesario. Cabe señalar que si el contenido de B es grande, la resistencia a la ruptura por fluencia se reduce, y por lo tanto, el contenido de B se fija en 0,1 % o menos incluso en el caso en que se añade B.

La aleación resistente al calor que forma el cuerpo fundido de la presente invención incluye los componentes descritos anteriormente y Fe como resto. P, S y otras impurezas que se mezclan inevitablemente en la aleación cuando se funde la aleación pueden estar contenidas siempre que tales impurezas estén contenidas en una cantidad dentro de un intervalo que generalmente sea permitido para este tipo de material de aleación.

Producto fundido

El metal fundido que tiene una composición que incluye los componentes descritos anteriormente se produce y funde por fundición centrífuga, fundición estática o similar en el producto fundido de la presente invención que tiene la composición anterior.

El producto fundido obtenido puede conformarse en dependencia de la aplicación prevista.

Un ejemplo del producto fundido es un tubo, en particular, un tubo de reacción usado en un entorno de alta temperatura.

40 Se prefiere particularmente producir el producto fundido de la presente invención por fundición centrífuga. Esto se debe a que cuando se usa la fundición centrífuga, crece una estructura metálica fina en la dirección radial con orientación debido al progreso del enfriamiento por un molde de metal y por lo tanto se puede obtener una estructura de aleación en la que el Al se mueve fácilmente.

El tratamiento térmico, que se describirá más adelante, se realiza en el producto fundido. La capa barrera de alúmina que tiene una estructura de fase estable se forma mediante el tratamiento térmico.

Tratamiento térmico

El tratamiento térmico se realiza en el producto fundido de la presente invención bajo una atmósfera oxidante. El tratamiento térmico se divide en tratamiento térmico a baja temperatura y tratamiento térmico a alta temperatura. Debe observarse que el tratamiento térmico a baja temperatura y el tratamiento térmico a alta temperatura pueden realizarse en etapas separadas o el tratamiento térmico a alta temperatura puede realizarse posteriormente al tratamiento térmico a baja temperatura.

Tratamiento térmico a baja temperatura

El tratamiento térmico a baja temperatura es un tratamiento en el que se forma una capa de óxido de aluminio en la superficie de la matriz bajo una atmósfera oxidante. La temperatura baja es de 600 a 900 °C. El tratamiento térmico a baja temperatura se realiza durante 5 a 15 horas.

5 Al realizar el tratamiento térmico a baja temperatura, el oxígeno entra en contacto con una matriz 10 como se muestra en la Figura 1 para oxidar el Al, Cr, Ni, Si y Fe que se han difundido desde la matriz 10 a la superficie de la matriz, y se forma una capa de óxido 22 como se muestra en la Figura 2. Dado que este tratamiento térmico se realiza a baja temperatura, el Al forma óxidos antes que Cr, Ni, Si y Fe. En consecuencia, una capa de óxido de aluminio 22 que contiene Al como componente principal y en la que al menos uno de Cr, Ni, Si y Fe, que se han difundido de manera similar desde la matriz, forma una solución sólida es la capa de óxido.

15 En el óxido de aluminio formado por el tratamiento térmico a baja temperatura, al menos uno de Cr, Ni, Si y Fe que forma una solución sólida con el Al está contenido para satisfacer la relación $Al/(Cr+Ni+Si+Fe) \geq 2,0$ en una relación en % atómico. Además, es conveniente que la composición sea $(Al_{(1-x)}M_{(x)})_2O_3$, en la que M es al menos uno de Cr, Ni, Si y Fe, y x satisface la relación $0 < x < 0,5$. Además, al menos el Cr forma una solución sólida en el óxido de aluminio, y el Cr que forma una solución sólida con el Al está más preferiblemente contenido para satisfacer la relación $Al/Cr \geq 10$ en la relación en % atómico, y aún más preferiblemente la relación $Al/Cr \geq 15$. Además, al menos uno de Ni, Si y Fe forma una solución sólida, y es más conveniente que el % atómico total de al menos uno de Ni, Si y Fe que forma una solución sólida con el Al sea 10 % atm o menos.

20 El óxido de aluminio formado por el tratamiento térmico a baja temperatura descrito anteriormente tiene una estructura de alúmina γ o θ metaestable, que es una estructura porosa. En consecuencia, la resistencia no es suficiente.

Tratamiento térmico a alta temperatura

25 El tratamiento térmico a alta temperatura es un tratamiento térmico que se realiza después del tratamiento térmico a baja temperatura, y en el que, como se describe más adelante, la fase del óxido de aluminio formado por el tratamiento térmico a baja temperatura se transforma en una estructura de alúmina α (estructura de corindón), y se forma una capa de óxido de aluminio que contiene Al a una alta concentración entre esa capa de óxido de aluminio y la matriz.

El tratamiento térmico a alta temperatura se realiza calentando el producto fundido sobre el que se ha realizado el tratamiento térmico a baja temperatura y se ha formado la capa barrera de alúmina que tiene una estructura de alúmina γ o θ , a una temperatura alta bajo una atmósfera oxidante. La temperatura alta es una temperatura de 1.050 °C o más. El tratamiento térmico se realiza a alta temperatura de 3 a 15 horas.

30 Cuando se realiza el tratamiento térmico a alta temperatura, la fase del óxido de aluminio que se formó primero y que tiene una estructura de alúmina γ o θ se transforma en una estructura de alúmina α estable (estructura de corindón). En la presente invención, al menos uno de Cr, Ni, Si y Fe forma una solución sólida en la capa de óxido de aluminio que tiene una estructura de alúmina γ o θ . Esto hace posible promover la transformación de fase de una estructura de alúmina γ o θ a una estructura de alúmina α (estructura de corindón) en comparación con el caso en el que la capa de óxido de aluminio contiene Al en una relación alta.

35 Luego, el tratamiento térmico a alta temperatura se realiza de manera continua sobre el producto fundido que tiene la capa de óxido de aluminio en la que la fase se ha transformado en una estructura de alúmina α (estructura de corindón), y por lo tanto el oxígeno pasa a través de la capa de óxido de aluminio 22 como se muestra en la Figura 3.

40 El oxígeno que ha pasado a través de la capa de óxido de aluminio 22 oxida el Al que se difunde desde la matriz, y se forma una capa de óxido de aluminio 24 que contiene Al a una alta concentración.

45 Aquí, como se muestra en la Figura 3, la capa de óxido de aluminio que se forma por el tratamiento térmico a baja temperatura y en la que al menos uno de Cr, Ni, Si y Fe forma una solución sólida se denomina "capa diluida de Al", y la capa de óxido de aluminio que se forma entre la capa diluida de Al y la superficie de la matriz y que contiene el Al a una concentración alta se denomina "capa concentrada de Al". Específicamente, en la capa concentrada de Al 24, la relación $Al/(Cr+Ni+Si+Fe)$ es más grande que la de la capa diluida de Al 22.

Se cree que la razón por la cual, en términos de la capa barrera de alúmina, la capa concentrada de Al formada entre la matriz y la capa diluida de Al contiene Al a una concentración más alta que la capa diluida de Al en la superficie es la siguiente.

50 La capa diluida de Al 22 formada permite que pase una pequeña cantidad de oxígeno a través de ella bajo una atmósfera oxidante.

El Al, Cr, Ni, Si y Fe se difunden desde el lado de la matriz 10 al lado de la superficie de la matriz como se muestra en la Figura 3. Sin embargo, dado que el Al necesita una cantidad menor de energía para unirse al oxígeno que el Cr, Ni, Si y Fe, el Al se une previamente al oxígeno y la capa de óxido de aluminio (capa concentrada de Al 24) que contiene óxido de aluminio a una concentración alta se forma entre la matriz 10 y la capa diluida de Al 22.

La capa concentrada de Al 24 se forma por tratamiento térmico a alta temperatura, y por lo tanto, tiene una estructura de alúmina α estable (estructura de corindón). Es conveniente que el 80 % en volumen o más de una estructura cristalina de cada una de la capa diluida de Al 22 y la capa concentrada de Al 24 sea una estructura de alúmina α (estructura de corindón).

- 5 Como la capa barrera de alúmina 20 está constituida por la capa diluida de Al 22 y la capa concentrada de Al 24 formada entre la matriz 10 y la capa diluida de Al 22, ambas tienen estructuras de alúmina α estables (estructuras de corindón), la capa barrera de alúmina 20 tiene una alta densidad, sirve como barrera para evitar que el oxígeno, el carbono y el nitrógeno ingresen al material base desde el exterior durante su uso bajo una atmósfera de alta temperatura en el producto fundido proporcionado con el mismo, y puede mantener superiores resistencia a la oxidación, resistencia a la carburación, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión y similares durante un largo período de tiempo.

Debe observarse que la capa concentrada de Al 24 se forma convenientemente de modo que sea más gruesa que la capa diluida de Al 22, y es conveniente formar la capa concentrada de Al 24 de manera que el grosor de la capa concentrada de Al 24 es una quinta parte o más de la capa barrera de alúmina 20.

- 15 Es más conveniente que la capa diluida de Al 22 tenga un grosor de 0,04 a 8,0 μm y la capa concentrada de Al 24 tenga un grosor de 0,01 a 2,0 μm .

- 20 Es conveniente calentar el producto fundido mientras gira para formar preferiblemente la capa de óxido de aluminio en el tratamiento térmico a baja temperatura y el tratamiento térmico a alta temperatura descritos anteriormente. Esto hace posible calentar el producto fundido de manera uniforme y poner el producto fundido en contacto con el oxígeno en un buen estado. Como resultado, es posible reducir la rugosidad de la superficie (Ra) de la capa barrera de alúmina 20 formada.

Tratamiento superficial

- 25 Es posible realizar un tratamiento superficial en la capa barrera de alúmina del producto fundido según sea necesario. Un ejemplo del tratamiento superficial es el pulido. Por ejemplo, cuando el producto fundido se usa para un tubo de reacción, el Fe, Ni y similares del producto fundido entran en contacto con un hidrocarburo como materia prima y es probable que el coque (carbono) se adhiera a la superficie interna del tubo debido a la acción catalítica del Fe y Ni, pero es posible suprimir la adhesión de coque realizando el tratamiento superficial para reducir la rugosidad de la superficie (Ra) de la capa barrera de alúmina.

- 30 Es conveniente realizar el tratamiento superficial de manera que la rugosidad superficial (Ra) de la capa barrera de alúmina sea de 15 μm o menos. La rugosidad de la superficie (Ra) es más conveniente de 0,05 a 10 μm .

Ejemplo 1

- 35 El metal fundido se produjo mediante fusión atmosférica en un horno de fusión por inducción de alta frecuencia y se fundió mediante fundición centrífuga del molde de metal en cuerpos tubulares que tienen las composiciones químicas de aleación que se muestran en la Tabla 1 a continuación. El cuerpo tubular tiene un diámetro interno de 80 mm, un diámetro externo de 100 mm, y una longitud de 250 mm.

Tabla 1

No.	Composición química de la aleación (el resto incluye Fe e impurezas inevitables) (% en masa)												
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	REM	W	Mo	Ti	Zr	Nb	B
Ejemplo de trabajo 1	0,33	0,49	0,32	24,5	43,6	1,2	0,25	2,1		0,6		0,7	
Ejemplo de trabajo 2	0,45	0,49	0,9	24,3	34,6	1,0	0,16		1,5	0,13			
Ejemplo de trabajo 3	0,4	0,33	0,7	23,8	31,5	3,3	0,26		2,8				0,03
Ejemplo de trabajo 4	0,46	1,5	1,2	25,2	35,0	2,8	0,21	4,2		0,09	0,12		
Ejemplo de trabajo 5	0,26	0,41	0,5	23,5	34,6	3,1	0,07	0,9					0,07
Ejemplo de trabajo 6	0,31	0,4	0,2	18,3	67,1	4,7	0,01		0,4			1,6	
Ejemplo de trabajo 7	0,38	0,26	0,4	23,8	34,4	4,9	0,11	0,95				0,1	
Ejemplo de trabajo 8	0,67	1,5	1,1	23,9	40,1	4,9	0,19		2,9	0,03			
Ejemplo Comp. 1	0,33	1,78	0,17	25,0	33,4	0,0	0,11	0,83		0,12			
Ejemplo Comp. 2	0,40	1,3	0,9	25,4	15,0	0,9	0,29	2,9					
Ejemplo Comp. 3	0,27	1,02	0,2	23,8	33,6	1,1	0,19	11,7					
Ejemplo Comp. 4	0,34	0,6	0,2	25,0	45,4	2,9	0,09		1,5			1,3	
Ejemplo Comp. 5	0,45	1,43	1,3	22,9	34,7	3,2	0,24	3,15		0,23			
Ejemplo Comp. 6	0,45	0,54	0,7	23,8	29,7	5,1	0,15	1,5		0,21			

5 Se realizaron dos etapas de tratamiento térmico que diferían en una temperatura de calentamiento en cada uno de los Ejemplos de trabajo 1 a 8, que fueron ejemplos obtenidos de la presente invención, y los Ejemplos comparativos 1 a 6 bajo una atmósfera oxidante. Primero, se realizó el tratamiento térmico a baja temperatura y posteriormente se realizó el tratamiento térmico a alta temperatura. El tratamiento térmico a baja temperatura se realizó durante 5 horas y el tratamiento térmico a alta temperatura se realizó durante 5 horas.

Tabla 2

No.	Temperatura de tratamiento térmico a baja temperatura (°C)	Temperatura de tratamiento térmico a alta temperatura (°C)
Ejemplo de trabajo 1	700	1.050
Ejemplo de trabajo 2	900	1.100
Ejemplo de trabajo 3	800	1.050

No.	Temperatura de tratamiento térmico a baja temperatura (°C)	Temperatura de tratamiento térmico a alta temperatura (°C)
Ejemplo de trabajo 4	800	1.100
Ejemplo de trabajo 5	900	1.100
Ejemplo de trabajo 6	600	1.050
Ejemplo de trabajo 7	700	1.100
Ejemplo de trabajo 8	600	1.150
Ejemplo Comp. 1	800	900
Ejemplo Comp. 2	1.000	1.250
Ejemplo Comp. 3	1.200	1.300
Ejemplo Comp. 4	500	1.150
Ejemplo Comp. 5	900	1.000
Ejemplo Comp. 6	600	800

Los porcentajes atómicos de elementos (Al, Cr, Fe, Ni, Si, O) contenidos en la capa barrera de alúmina formada en la superficie de un tubo de muestra de cada uno de los Ejemplos de trabajo 1 a 8 y los Ejemplos comparativos 1 a 6 que habían sido sometidos al tratamiento térmico se midieron mediante un análisis EDX (espectrometría de rayos X de dispersión de energía). La Tabla 3 muestra los resultados.

5

Tabla 3

No.	Al (% atm)	Cr (% atm)	Fe (% atm)	Ni (% atm)	Si (% atm)	O (% atm)	Cr+ Fe + Ni + Si (% atm)	Al/(Cr+Fe+ Ni+Si)	Al/Cr	Fe+Ni +Si (% atm)	Grosor de capa concentrada de Al/grosor de capa barrera de Al
Ejemplo de trabajo 1	41,66	2,7	4,46	3,52		48,56	10,7	3,9	15,43	7,98	0,50
Ejemplo de trabajo 2	39,2	3,6	1,4	3,2		52,6	8,2	4,8	10,89	4,6	0,30
Ejemplo de trabajo 3	46,6	0,1	0,1			53,2	0,2	233,0	466,0	0,1	0,80
Ejemplo de trabajo 4	40,96	2,23	2,34	2,12		52,35	6,7	6,1	18,37	4,46	0,60
Ejemplo de trabajo 5	38,4	1,5	10,1	6,4	1,2	42,4	19,2	2,0	25,60	17,7	0,40
Ejemplo de trabajo 6	42,49	1,31	2,13	1,95		52,12	5,4	7,9	32,44	4,08	0,75
Ejemplo de trabajo 7	42,69	1,28				55,93	1,3	33,4	33,35	0	0,70
Ejemplo de trabajo 8	41,8	2,4	3,9	6,5		45,4	12,8	3,3	17,42	10,4	0,50
Ejemplo Comp. 1		4,61	10,25	7,09	31	47,05	53,0	0,0	0,00	48,34	0,00
Ejemplo Comp. 2	11,17	15,25	30,1	25,28	1,47	16,73	72,1	0,2	0,73	56,85	0,10
Ejemplo Comp. 3	6,7	35,46	1,65	1,8	1,64	52,75	40,6	0,2	0,19	5,09	0,05
Ejemplo Comp. 4	36,7	6,7	1,8	10,3		44,5	18,8	1,95	5,48	12,1	0,15
Ejemplo Comp. 5	9,77	21,54	11,34	9,51	1,02	46,82	43,4	0,2	0,45	21,87	0,10
Ejemplo Comp. 6	8,35	11	15,18	13,76		51,71	39,9	0,2	0,76	28,94	0,05

Todos los Ejemplos de trabajo 1 a 8, que son ejemplos de la presente invención, satisfacen la relación $Al/(Cr+Ni+Si+Fe) \geq 2,0$ en la relación en % atómico. Además, satisfacen la relación $Al/Cr \geq 10$. Por otra parte, el Ejemplo comparativo 1 no contiene Al en la matriz, y por lo tanto, no se forma óxido de aluminio y ambas relaciones $Al/(Cr+Ni+Si+Fe)$ y Al/Cr son cero.

5 Además, todos los Ejemplos comparativos 2 a 6 satisfacen las relaciones $Al/(Cr+Ni+Si+Fe) < 2,0$ y $Al/Cr < 10$.

Además, $Fe+Ni+Si$ es 10 % atm o menos en los Ejemplos de trabajo 1 a 4, y 6 y 7 y el Ejemplo comparativo 3 y más del 10 % atm en otros Ejemplos de trabajo y Ejemplos comparativos.

10 La relación del grosor de la capa concentrada de Al con respecto al grosor de la capa barrera de alúmina formada se midió en cada uno de los Ejemplos de trabajo obtenidos 1 a 8 y los Ejemplos comparativos 1 a 6. La Tabla 3 anterior muestra los resultados.

La Tabla 3 muestra que la relación del grosor de la capa concentrada de Al con respecto al grosor de la capa barrera de alúmina es 0,3 o más, es decir, un quinto o más en cada Ejemplo de trabajo, pero es de 0,15 como máximo en los Ejemplos comparativos. Debe observarse que, dado que el Ejemplo comparativo 1 no contiene Al, no se forma una capa barrera de alúmina.

15 Esto muestra que dado que el tratamiento térmico a baja temperatura se realizó en los Ejemplos de trabajo, que eran ejemplos de la presente invención, a una temperatura inferior a 1.050 °C y el tratamiento térmico a alta temperatura se realizó a una temperatura de 1.050 °C o más, la capa diluida de Al se formó en la superficie de la matriz mediante el tratamiento térmico a baja temperatura y luego la capa concentrada de Al se pudo formar entre la capa diluida de Al y la matriz mediante el tratamiento térmico a alta temperatura.

20 Por otro lado, se cree que la relación del grosor de la capa concentrada de Al con respecto al grosor de la capa barrera de alúmina fue de 0,15 como máximo en los Ejemplos comparativos 2 a 6 en los que se formó la capa barrera de alúmina por las siguientes razones.

25 En el Ejemplo comparativo 2, el cuerpo fundido contenía Al en una pequeña cantidad de 0,9 % y Al para formar una película en la superficie del cuerpo fundido era insuficiente. En el Ejemplo comparativo 3, dado que el tratamiento térmico a baja temperatura se realizó a una temperatura alta de 1200 °C, los óxidos que contenían Cr, Ni, Si, Fe y similares como componente principal se formaron antes de que se formara la capa barrera de alúmina con una estructura de alúmina γ o θ . En el Ejemplo comparativo 4, dado que el tratamiento térmico a baja temperatura se realizó a una temperatura baja de 500 °C, no se formó una capa barrera de alúmina con una estructura de alúmina γ o θ . En los Ejemplos comparativos 5 y 6, el tratamiento térmico a alta temperatura se realizó a una temperatura baja de 1000 °C. Como resultado, una pequeña cantidad de oxígeno pasó a través de la capa diluida de Al en el tratamiento térmico a alta temperatura después de que se formó la capa diluida de Al en el tratamiento térmico a baja temperatura, y el Al no obtuvo suficiente energía para unirse al oxígeno absorbido porque la temperatura era baja.

A continuación, se realizó una prueba de coquización en los tubos de muestra obtenidos.

35 La prueba de coquización se realizó colocando los tubos de muestra en un horno eléctrico, suministrando un hidrocarburo (etano) a los tubos de muestra y luego calentándolos a una temperatura alta (955 °C) durante un tiempo predeterminado (12 a 24 horas). Después de la prueba, se compararon los grados de carburación de las superficies internas de los tubos de muestra y se midió la relación en peso del coque (carbono) adherido a la superficie interna de cada tubo de muestra. La Tabla 4 muestra los resultados.

Tabla 4

No.	Resistencia a la carburación	Relación en peso de coque formado	Rugosidad de la superficie (Ra)
Ejemplo de trabajo 1	Bueno	0,4	0,13
Ejemplo de trabajo 2	Razonable	0,6	5,51
Ejemplo de trabajo 3	Bueno	0,8	7,63
Ejemplo de trabajo 4	Bueno	0,6	1,53
Ejemplo de trabajo 5	Razonable	1,0	11,7
Ejemplo de trabajo 6	Bueno	0,6	1,54
Ejemplo de trabajo 7	Bueno	0,7	2,02
Ejemplo de trabajo 8	Bueno	1,1	13,8
Ejemplo Comp. 1	Mala	0,9	9,17

No.	Resistencia a la carburación	Relación en peso de coque formado	Rugosidad de la superficie (Ra)
Ejemplo Comp. 2	Mala	0,7	4,5
Ejemplo Comp. 3	Mala	1,5	18,1
Ejemplo Comp. 4	Mala	0,7	8,32
Ejemplo Comp. 5	Mala	0,8	6,27
Ejemplo Comp. 6	Mala	1,4	16,47

La Tabla 4 muestra que todos los Ejemplos de trabajo 1 a 8, que eran ejemplos de la presente invención, tenían una resistencia favorable a la carburación. Por otra parte, todos los Ejemplos comparativos fueron carburados en el interior del tubo de muestra.

- 5 Debido a que la capa barrera de alúmina que tiene una estructura de alúmina α estable (estructura de corindón) que estaba constituida por la capa concentrada de Al y la capa diluida de Al se formó preferiblemente en la superficie de la matriz, los Ejemplos de trabajo 1 a 8 tuvieron una resistencia superior a la carburación. En particular, los Ejemplos de trabajo 1, 3, 4 y 6 a 8 tenían una resistencia a la carburación extremadamente superior en comparación con los otros Ejemplos de trabajo. Se cree que esto se debe a que se formó una cantidad menor de la capa concentrada de Al en los Ejemplos de trabajo 2 y 5 que en los otros Ejemplos de trabajo.

Además, se midió la rugosidad de la superficie (Ra) de cada tubo de muestra. La Tabla 4 muestra los resultados también. La Tabla 4 muestra que la relación en peso del coque formado y la rugosidad de la superficie (Ra) fueron sustancialmente proporcionales entre sí. En consecuencia, la rugosidad de la superficie (Ra) es preferiblemente de 15 μm o menos, y más preferiblemente de 10 μm o menos.

- 15 Es posible ajustar la rugosidad de la superficie (Ra) realizando el tratamiento térmico mientras gira el producto fundido. Se cree que es debido a que el tratamiento térmico para formar una película no se realizó correctamente y la rugosidad de la superficie se incrementó debido al desprendimiento y restauración de la película que la rugosidad de la superficie de los Ejemplos comparativos 3 y 6 excedió los 15 μm .

Ejemplo 2

- 20 Las capas de barrera de alúmina de los Ejemplos de la invención 2 y 7 se observan usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Además, el análisis EDX se realizó en la capa diluida de Al y la capa concentrada de Al de cada ejemplo de la invención. La Figura 4 muestra los resultados del Ejemplo de la invención 2, y la Figura 5 muestra los resultados del Ejemplo de la invención 7.

- 25 La Figura 4 muestra que en el Ejemplo de la invención 2, se detectaron pequeñas cantidades de Cr, Fe y Ni en la capa diluida de Al 22 formada en el lado de la superficie, que contenía óxidos de Al como componente principal. Por otra parte, no se detectaron Cr, Fe, Ni y similares en la capa concentrada de Al 24 sino Al. Por consiguiente, se encuentra que la capa concentrada de Al 24 estaba hecha de óxido de aluminio con una pureza muy alta.

- 30 La Figura 5 muestra que en el Ejemplo de la invención 7, se detectó una pequeña cantidad de Cr en la capa diluida de Al 22 formada en el lado de la superficie, que incluía principalmente óxidos de Al. Por otra parte, solamente Al se detectó en la capa concentrada de Al 24. Por consiguiente, se encuentra que la capa concentrada de Al 24 estaba hecha de óxido de aluminio con una pureza muy alta.

REIVINDICACIONES

1. Un producto fundido que tiene una capa barrera de alúmina que incluye un óxido de aluminio en una superficie de una matriz,
- 5 en el que el óxido de aluminio tiene una solución sólida formada por al menos uno de Cr, Ni, Si y Fe en una relación $Al/(Cr+Ni+Si+Fe) \geq 2,0$ en una relación en % atómico, y tiene una estructura de corindón que es 80 % en volumen o más de una estructura cristalina, y
- 10 en el que la matriz incluye C en una cantidad de 0,05 a 0,7 % en masa, Si en una cantidad de más de 0 % en masa a 2,5 % en masa o menos, Mn en una cantidad de más de 0 % en masa a 3,0 % en masa o menos, Cr en una cantidad de 15,0 a 50,0 % en masa, Ni en una cantidad de 18,0 a 70,0 % en masa, Al en una cantidad de 1,0 a 5,0 % en masa, elementos de tierras raras en una cantidad de 0,005 a 0,4 % en masa, y W en una cantidad de 0,5 a 10,0 % en masa y/o Mo en una cantidad de 0,1 a 5,0 % en masa, y el resto incluye Fe e impurezas inevitables,
- incluyendo al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ti en una cantidad de 0,01 a 0,6 % en masa, Zr en una cantidad de 0,01 a 0,6 % en masa y Nb en una cantidad de 0,1 a 1,8 % en masa, e incluyendo B en una cantidad de 0 % en masa a 0,1 % en masa.
- 15 2. El producto fundido de acuerdo con la reivindicación 1,
- en el que al menos Cr forma una solución sólida en el óxido de aluminio, y el Cr que forma la solución sólida con Al está contenido para satisfacer una relación $Al/Cr \geq 10$ en una relación en % atómico.
3. El producto fundido de acuerdo con la reivindicación 1 o 2,
- 20 en el que al menos uno de Ni, Si y Fe forma una solución sólida en el óxido de aluminio, y un % atómico total de al menos uno de Ni, Si y Fe que forman la solución sólida con Al es 10 % atómico o menos.
4. El producto fundido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
- en el que el óxido de aluminio tiene una capa rica en Al en la que la relación $Al/(Cr+Ni+Si+Fe)$ en el lado de la matriz es más grande que en el lado de la superficie.
5. El producto fundido de acuerdo con la reivindicación 4,
- 25 en el que un grosor de la capa rica en Al es un quinto o más de un grosor de la capa barrera de alúmina.
6. El producto fundido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
- en el que la capa barrera de alúmina tiene una rugosidad superficial (Ra) de 15 μm o menos.
7. Un tubo de reacción hecho del producto fundido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
- 30 estando la capa barrera de alúmina formada en una superficie interna del tubo a través de la cual fluye gas hidrocarbonado como materia prima.
8. Un procedimiento para producir el producto fundido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, estando el procedimiento caracterizado porque incluye un proceso de tratamiento térmico de dos etapas después de la fundición, en el que se realiza un primer tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de 600 a 900 °C durante 5 a 15 horas bajo una atmósfera oxidante y se forma óxido de aluminio con una estructura de alúmina γ o θ metaestable en el primer tratamiento térmico, y se realiza un segundo tratamiento térmico a una temperatura de al menos 1.050 °C durante 3 a 15 horas bajo una atmósfera oxidante, el óxido de alúmina que tiene una estructura de alúmina γ o θ metaestable formada por el primer tratamiento térmico se transforma en fase en una estructura de alúmina α en el segundo tratamiento térmico y el segundo tratamiento térmico se lleva a cabo hasta que el oxígeno pase a través de la capa de óxido de aluminio.
- 40

Figura 1



Figura 2

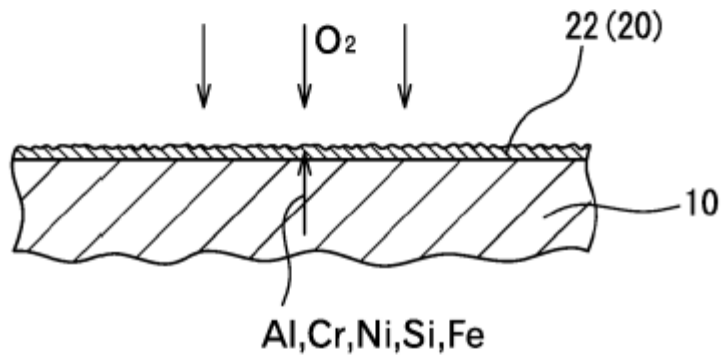


Figura 3

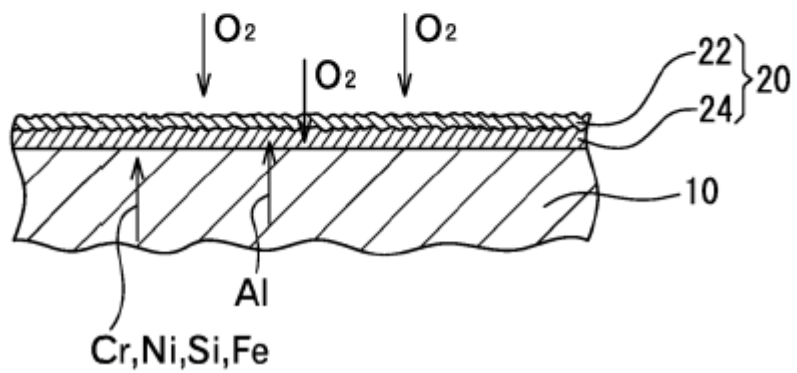


Figura 4

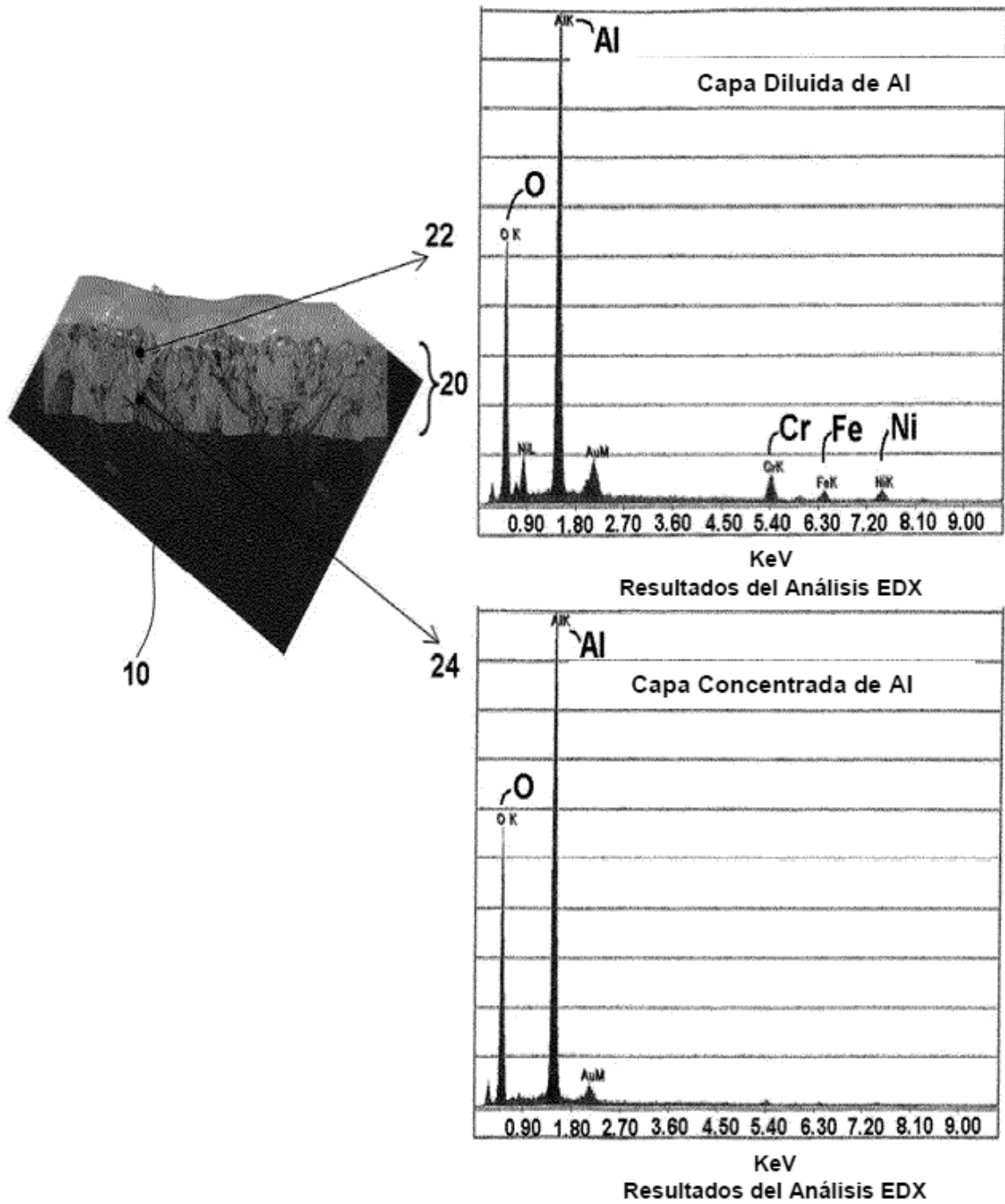


Figura 5

