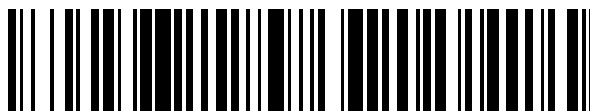


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 652**

51 Int. Cl.:

B23K 101/34	(2006.01)	C22C 38/50	(2006.01)
B23K 103/06	(2006.01)	C22C 38/54	(2006.01)
C22C 30/00	(2006.01)	C22C 38/58	(2006.01)
C22F 1/10	(2006.01)	C21D 6/00	(2006.01)
C22C 38/02	(2006.01)	C21D 9/08	(2006.01)
C22C 38/04	(2006.01)	B22D 13/02	(2006.01)
C22C 38/06	(2006.01)	C22C 19/05	(2006.01)
C22C 38/40	(2006.01)	C23C 8/00	(2006.01)
C22C 38/44	(2006.01)	B22D 29/00	(2006.01)
C22C 38/48	(2006.01)	B22D 21/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2013 PCT/JP2013/056240**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2013 WO13141030**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2013 E 13764409 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 2829628**

54 Título: **Producto colado que tiene capa de barrera de alúmina y método para fabricar el mismo**

30 Prioridad:

23.03.2012 JP 2012067827
23.03.2012 JP 2012067828
30.03.2012 JP 2012078851
24.01.2013 JP 2013010883

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ENJO, YOUHEI;
HINENO, MAKOTO;
URAMARU, SHINICHI y
HASHIMOTO, KUNIHIDE

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 784 652 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producto colado que tiene capa de barrera de alúmina y método para fabricar el mismo

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

- 5 La presente invención se refiere a un producto colado que tiene una capa de barrera de alúmina, y a un método para producir el mismo.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 En los productos de acero colado resistentes al calor, como los tubos de reacción y los tubos de descomposición para la producción de etileno, rodillos de solera, tubos radiantes y piezas de empolvado resistentes de metal, se usan aleaciones resistentes al calor a base de austenita que son excelentes en cuanto a la resistencia a alta temperatura porque están expuestos a una atmósfera a alta temperatura.

En estas aleaciones resistentes al calor a base de austenita, se forma una capa de óxido de metal sobre la superficie durante el uso en una atmósfera a alta temperatura, y esta capa de óxido sirve como barrera para proteger el material de base en la atmósfera a alta temperatura.

- 15 Por otro lado, cuando se forman óxidos de Cr (que se componen principalmente de Cr_2O_3) como tales óxidos de metal, la función de impedir la entrada de oxígeno o carbono es insuficiente debido a su escasa estanqueidad, y se produce oxidación interna en una atmósfera a alta temperatura y, por tanto, la película de óxido se hincha. Además, es fácil que se desprendan estos óxidos de Cr durante ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento, e incluso cuando no se desprenden eventualmente, el oxígeno o el carbono de la atmósfera externa puede pasar a través de la película para conducir de manera desventajosa a oxidación interna o cementación en el material de base porque la función de impedir la entrada de oxígeno o carbono es insuficiente.

- 20 Para abordar este problema, se propone formar, sobre la superficie de un material de base, una capa de óxido que se compone principalmente de alúmina (Al_2O_3) que sea estanca y menos permeable al oxígeno y al carbono, al contener una mayor cantidad de Al en comparación con la de las aleaciones resistentes al calor a base de austenita generales (véase, por ejemplo, la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 52-78612 y la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 57-39159).

Sin embargo, puesto que el Al es un elemento de generación de ferrita, deteriorará la ductilidad del material y disminuirá la resistencia a alta temperatura cuando el contenido sea demasiado grande. Esta tendencia de disminución de la ductilidad se observa, en particular, cuando el contenido de Al supera el 4%.

- 30 Por tanto, las aleaciones resistentes al calor a base de austenita en los documentos de patente anteriores tienen la desventaja de provocar un deterioro de la ductilidad de un material de base, aunque se espera que mejoren la función de barrera por el Al_2O_3 .

- 35 Para abordar este problema, el documento WO 2010/113830 propone un producto colado en el que se forma una capa de barrera de alúmina que contiene Al_2O_3 sobre la superficie interior del cuerpo colado, y se dispersan partículas a base de Cr que tienen una concentración de Cr mayor que la matriz del material de base en el límite entre la capa de barrera de alúmina y el cuerpo colado, realizando un procedimiento de superficie interior de modo que la rugosidad de superficie (Ra) del cuerpo colado es de 0,05 a 2,5 μm , seguido de un tratamiento térmico en una atmósfera oxidante, para proporcionar un producto colado que puede garantizar la estabilidad a alta temperatura de una capa de barrera de alúmina sin hacer que el contenido de Al supere el 4%, y que puede ejercer una excelente función de barrera en una atmósfera a alta temperatura sin deteriorar la ductilidad del material.

El producto colado en el documento WO 2010/113830 puede mantener las excelentes resistencia a la oxidación, resistencia a la cementación, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión, etc. a largo plazo en uso en una atmósfera a alta temperatura debido a la presencia de la capa de barrera de alúmina estable.

- 45 Como resultado del estudio por parte de los presentes inventores, se demostró que cuando los productos colados que tienen excelentes resistencia a la oxidación, resistencia a la cementación, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión, etc. dados a conocer en el documento WO 2010/113830 se exponen a mayor temperatura, la ductilidad en tracción se deterioró en algunos de los productos colados.

- 50 Por consiguiente, es un primer objeto de la presente invención hallar el factor de deterioro de la ductilidad en tracción a alta temperatura y proporcionar un producto colado a base de austenita que tenga una capa de barrera de alúmina que sea excelente en cuanto a ductilidad en tracción a alta temperatura.

Además, cuando se realiza el procedimiento de superficie interior a un cuerpo colado mediante un procedimiento de mecanizado que es un procedimiento de acabado general, pueden surgir arañazos sobre la superficie del cuerpo colado. Tal parte con arañazos tiene una propiedad de superficie diferente de la de la parte restante del material de

base porque se añade una deformación de procesamiento en exceso y la rugosidad de superficie se vuelve rugosa. Como resultado, en la etapa de tratamiento térmico posterior, se forma óxido de Cr sobre la superficie superficial de la parte con arañazos, y se formará una masa de óxido de Al directamente debajo de la misma.

5 Tal como se describió anteriormente, puesto que no se forma una película uniforme de Al_2O_3 y la película de Cr_2O_3 se forma principalmente en la parte con arañazos, es más probable que se produzca corrosión a alta temperatura en la parte con arañazos cuando se expone a una alta temperatura de aproximadamente 1080°C o más durante un tiempo prolongado, porque el material de base no puede protegerse mediante la película de oxidación en la parte con arañazos en comparación con la parte del material de base en la que se forma de manera uniforme la película de Al_2O_3 .

10 Para abordar este problema, resulta concebible llevar a cabo un pulido tal como un procedimiento de rectificado para eliminar estos arañazos, sin embargo, provocará un aumento de los costes del procedimiento y la extensión del periodo de producción.

15 Además, cuando el producto colado es un tubo recto y, por tanto, tiene un diámetro pequeño o una longitud grande, el pulido, tal como el procedimiento de rectificado, no puede efectuarse por toda la longitud tal como se describió anteriormente, y puede dejarse una parte que tenga una gran rugosidad de superficie. Como resultado, en estas partes, puede no formarse la película de Al_2O_3 deseada en algunos casos.

20 Un tubo denominado en forma de U que tiene una porción curvada se produce curvando un tubo recto que se ha sometido previamente a un tratamiento de superficie y a un tratamiento térmico mediante procesamiento. Sin embargo, la capa de barrera de alúmina formada sobre la superficie del tubo recto puede desprenderse debido a la deformación o similar que se produce en la porción curvada en el momento de curvar el tubo recto. Este fenómeno se observa significativamente, en particular, en el lado ventral o en el lado interior de la porción curvada.

Por consiguiente, es un segundo objeto de la presente invención proporcionar un producto colado que pueda formar una capa de barrera de alúmina uniforme en toda la superficie, y un método para producir el mismo.

25 Cuando se prepara un producto colado formado con una capa de barrera de alúmina, y el producto colado obtenido se une mediante soldadura, se producen tensiones y deformaciones residuales en una parte denominada influida por el calor que es susceptible al calor en el momento de la soldadura. Como resultado, la capa de barrera de alúmina formada de manera preliminar puede desprenderse parcialmente.

30 Para abordar este problema, resulta concebible formar una capa de barrera de alúmina realizando un tratamiento térmico después de unir los productos colados que se han sometido a un tratamiento de superficie mediante soldadura, sin embargo, en este caso, se forman óxidos de metal que se componen principalmente de óxidos Cr, en particular, en la parte soldada, y puede no formarse una capa de barrera de alúmina que tenga suficiente resistencia a la cementación.

35 En las técnicas convencionales, a diferencia del cuerpo colado formado con una capa de barrera de alúmina, una parte soldada no formada con una capa de barrera de alúmina permite la entrada de oxígeno, carbono, nitrógeno y similares desde la atmósfera externa y no puede impedir la oxidación, carbonización y nitruración a largo plazo

Por consiguiente, es un tercer objeto de la presente invención proporcionar un producto colado en el que no se forman óxidos de metal que se componen principalmente de óxidos de Cr en una parte soldada, y se forma una capa de barrera de alúmina en toda la superficie, y un método para producir el mismo.

40 El documento US 2011/318593 A1 describe un producto colado para uso en una atmósfera a alta temperatura que comprende un cuerpo colado de una aleación resistente al calor que comprende, en porcentaje en masa, del 0,05 al 0,7% de C, de más del 0% hasta el 2,5% de Si, de más del 0% a más del 3,0% de Mn, del 15 al 50% de Cr, del 18 al 70% de Ni, del 2 al 4% de Al, del 0,005 al 0,4% de elementos de tierras raras, y del 0,5 al 10% de W y/o del 0,1 al 5% de Mo, siendo el resto Fe e impurezas inevitables, y una capa de barrera formada en una superficie del cuerpo colado que va a ponerse en contacto con dicha atmósfera a alta temperatura, comprendiendo dicha capa de barrera una capa de Al_2O_3 que tiene un grosor de 0,5 μm o más en el que al menos el 80% de área de la superficie más exterior de la misma es Al_2O_3 , y teniendo dicho producto colado partículas a base de Cr dispersas en una superficie de contacto entre la capa de Al_2O_3 y el cuerpo colado a una concentración de Cr mayor que la de una matriz de la aleación.

50 El documento US 4 204 862 se refiere a un acero austenítico resistente al calor que forma una película de óxido que se compone principalmente de Al_2O_3 en una atmósfera oxidante de alta temperatura.

Sumario de la invención

Para resolver el primer objeto mencionado anteriormente, se proporciona un producto colado según la reivindicación 1.

Además, para resolver el segundo objeto mencionado anteriormente, se proporciona un método para producir un

producto colado que tiene una capa de barrera de alúmina sobre la superficie según la reivindicación 2.

Además, para resolver el tercer objeto mencionado anteriormente, se proporciona un método para producir un producto colado según la reivindicación 4.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La figura 1 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 201 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento con ácido y antes del tratamiento térmico;
- la figura 2 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 202 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento con ácido y antes del tratamiento térmico;
- 10 la figura 3 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 203 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento con ácido y antes del tratamiento térmico;
- la figura 4 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 204 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento con ácido y antes del tratamiento térmico;
- la figura 5 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 205 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento con ácido y antes del tratamiento térmico;
- 15 la figura 6 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 206 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento con ácido y antes del tratamiento térmico;
- la figura 7 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 207 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento con ácido y antes del tratamiento térmico;
- 20 la figura 8 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 311 que es un ejemplo de referencia en el ejemplo 2 después del tratamiento con ácido y antes del tratamiento térmico;
- la figura 9 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 312 que es un ejemplo de referencia en el ejemplo 2 después del tratamiento con ácido y antes del tratamiento térmico;
- la figura 10 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 421 que es un ejemplo comparativo en el ejemplo 2 antes del tratamiento térmico (sin tratamiento con ácido);
- 25 la figura 11 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 201 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento térmico;
- la figura 12 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 202 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento térmico;
- 30 la figura 13 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 203 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento térmico;
- la figura 14 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 204 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento térmico;
- la figura 15 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 205 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento térmico;
- 35 la figura 16 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 206 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento térmico;
- la figura 17 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 207 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2 después del tratamiento térmico;
- 40 la figura 18 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 311 que es un ejemplo de referencia en el ejemplo 2 después del tratamiento térmico;
- la figura 19 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 312 que es un ejemplo de referencia en el ejemplo 2 después del tratamiento térmico;
- la figura 20 es una fotografía de superficie de la muestra n.º 421 que es un ejemplo comparativo en el ejemplo 2 después del tratamiento térmico;
- 45 la figura 21 es una fotografía de SEM de sección de la muestra n.º 201 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2;

- la figura 22 es una fotografía de SEM de sección de la muestra n.º 202 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2;
- la figura 23 es una fotografía de SEM de sección de la muestra n.º 203 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2;
- 5 la figura 24 es una fotografía de SEM de sección de la muestra n.º 204 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2;
- la figura 25 es una fotografía de SEM de sección de la muestra n.º 205 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2;
- 10 la figura 26 es una fotografía de SEM de sección de la muestra n.º 206 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2;
- la figura 27 es una fotografía de SEM de sección de la muestra n.º 207 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 2;
- la figura 28 es una fotografía de SEM de sección de la muestra n.º 311 que es un ejemplo de referencia en el ejemplo 2;
- 15 la figura 29 es una fotografía de SEM de sección de la muestra n.º 312 que es un ejemplo de referencia en el ejemplo 2;
- la figura 30 es una fotografía de SEM de sección de la muestra n.º 421 que es un ejemplo comparativo en el ejemplo 2;
- 20 la figura 31 es una fotografía de sección tomada cortando axialmente el tubo de muestra n.º 504 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 3;
- la figura 32 es una fotografía de sección tomada cortando axialmente el tubo de muestra n.º 613 que es un ejemplo comparativo en el ejemplo 3;
- la figura 33 es una fotografía de sección de una probeta de muestra obtenida del tubo de muestra n.º 504 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 3, tomada en perpendicular a una parte soldada;
- 25 la figura 34 es una fotografía de sección de una probeta de muestra obtenida del tubo de muestra n.º 613 que es un ejemplo comparativo en el ejemplo 3, tomada en perpendicular a una parte soldada;
- la figura 35 es una fotografía del tubo de muestra n.º 504 que es un ejemplo de la invención en el ejemplo 3 mediante análisis de SEM de sección; y
- 30 La figura 36 es una fotografía del tubo de muestra n.º 613 que es un ejemplo comparativo en el ejemplo 3 mediante análisis de SEM de sección.

Descripción detallada de la realización preferida

A continuación, se describirán específicamente tres realizaciones de la presente invención.

Primera realización

- 35 La primera realización según la presente invención proporciona un producto colado en el que se forma una capa de barrera de alúmina que contiene Al_2O_3 sobre una superficie de un cuerpo colado, y el cuerpo colado contiene C: del 0,3 al 0,7% en masa, Si: del 0,1 al 1,5% en masa, Mn: del 0,1 al 3% en masa, Cr: del 15 al 40% en masa, Ni: del 20 al 55% en masa, Al: del 2 al 4% en masa, elemento de tierras raras: del 0,005 al 0,4% en masa, W: del 0,5 al 5% en masa y/o Mo: del 0,1 al 3% en masa, y el 25% en masa o más de Fe en el resto y una impureza inevitable, y el 80% en masa o más del elemento de tierras raras está ocupado por La. En esta descripción, “%” es “% en masa” a menos que se especifique de otro modo.
- 40

<Descripción del motivo de la limitación de componentes>

C: del 0,3 al 0,7%

- 45 C tiene la función de mejorar la capacidad de colada y aumentar la resistencia a la rotura por fluencia a alta temperatura. Por tanto, el C está contenido en al menos el 0,3%. Sin embargo, cuando el contenido es demasiado grande, tiende a formarse ampliamente carburo primario de Cr_7C_3 , y se suprime la migración de Al que forma la capa de barrera de alúmina, de modo que el suministro de Al a la parte de superficie del cuerpo colado es insuficiente, y la capa de barrera de alúmina se fragmenta localmente y la continuidad de la alúmina capa de barrera se deteriora. Además, dado que precipita en exceso carburo secundario, la ductilidad y la tenacidad se deterioran. Por este motivo, el límite superior se establece en el 0,7%. El contenido de C es más preferiblemente del 0,4 al 0,5%.

Si: del 0,1 al 1,5%

El Si está contenido en al menos el 0,1% como desoxidante para la aleación fundida, para aumentar la fluidez de la aleación fundida, y el límite superior es del 1,5% porque un contenido demasiado grande conducirá a deterioro de la resistencia a la rotura por fluencia a alta temperatura. El límite superior de Si es más preferiblemente del 1,0%.

5 Mn: del 0,1 al 3%

El Mn está contenido en al menos el 0,1% como desoxidante para la aleación fundida, para inmovilizar el S en metal fundido, y el límite superior es del 3% porque un contenido demasiado grande conducirá a deterioro de la resistencia a la rotura por fluencia a alta temperatura. El límite superior de Mn es preferiblemente del 1,6%.

Cr: del 15 al 40%

10 El Cr está contenido en el 15% o más con el propósito de contribuir a la mejora en la resistencia a alta temperatura y la resistencia a la oxidación repetida. Sin embargo, el límite superior es del 40% porque un contenido demasiado grande provocará un deterioro de la resistencia a la rotura por fluencia a alta temperatura. El Cr ocupa más preferiblemente del 20 al 30%.

Ni: del 20% al 55%

15 El Ni es un elemento requerido para garantizar la resistencia a la oxidación repetida y la estabilidad del tejido de metal. Cuando el contenido de Ni es pequeño, el contenido de Fe es relativamente grande, de modo que es más probable que se genere óxido de Cr-Fe-Mn sobre la superficie del cuerpo colado y, por tanto, se inhibe la generación de una capa de barrera de alúmina. Por este motivo, el Ni está contenido en el 20% o más. Sin embargo, puesto que el efecto de aumentar la cantidad ya no se obtiene al superar el contenido de Ni el 55%, el límite superior es del 55%. El Ni está contenido más preferiblemente en del 28 al 45%.

20 Al: del 2 al 4%

25 El Al es un elemento que es eficaz para mejorar la resistencia a la cementación y la resistencia al calafateo. En la presente invención, es un elemento esencial para generar una capa de barrera de alúmina sobre la superficie de un cuerpo colado. Por tanto, el Al está contenido en al menos el 2% o más. Sin embargo, cuando el contenido supera el 4%, la ductilidad se deteriorará tal como se describió anteriormente y, así, el límite superior se especifica en el 4% en la primera realización de la presente invención. El contenido de Al es más preferiblemente del 2,5 al 3,8%.

Elemento de tierras raras: del 0,005 al 0,4%, en el que el 80% o más del mismo es La.

30 Los elementos de tierras raras significan diecisiete elementos que incluyen quince elementos en la serie del lantano de La a Lu en la tabla periódica, así como Y y Sc, y el 80% o más del elemento de tierras raras contenido en la aleación resistente al calor en la primera realización de la presente invención es La. Al contener La en el 80% o más, es posible aumentar la cantidad de generación de compuestos de Ni-La tales como Ni₂La y Ni₃La que tienen excelente ductilidad en tracción a alta temperatura, y en particular, ductilidad en tracción a alta temperatura a 1100°C o más.

35 Los elementos de tierras raras tienen la capacidad de inmovilizar el S y la capacidad de inmovilizar la película de óxido por óxido de tierras raras, y están contenidos en el 0,005% o más para contribuir a facilitar la generación y estabilización de una capa de barrera de alúmina. El límite superior es del 0,4% porque una cantidad demasiado grande deteriorará la ductilidad y la tenacidad.

40 Además, el contenido de Ce en el elemento de tierras raras es del 0,1% o menos. Al controlar el contenido de Ce, es posible reducir la cantidad de generación de compuestos de Ce tales como Ni₂Ce y Ni₃Ce que provocan fragilidad a alta temperatura, y aumentar la ductilidad en tracción a alta temperatura. Más preferiblemente, el elemento de tierras raras no contiene Ce y se compone sólo de La.

W: del 0,5 al 5% y/o Mo: del 0,1 al 3%

45 El W y el Mo están en disolución sólida en la matriz y refuerzan la fase de austenita de la matriz, mejorando de ese modo la resistencia a la rotura por fluencia. Para ejercer este efecto, está contenido al menos o bien W o bien Mo, y en el caso de W, está contenido el 0,5% o más, y en el caso de Mo, está contenido el 0,1% o más.

50 Sin embargo, los contenidos de W y Mo demasiado grandes conducirán a una disminución de la ductilidad y al deterioro de la resistencia a la cementación, y W y Mo tienen la función de inhibir la generación de una capa de barrera de alúmina al suprimir la migración de Al al estar en disolución sólida en la matriz porque tienen grandes radios atómicos. Además, asimismo en el caso en que el contenido de C es grande, es probable que se formen ampliamente carburos primarios de (Cr, W, Mo)₇C₃, y se suprima la migración de Al que forma una capa de barrera de alúmina, de modo que el suministro de Al a la parte de superficie del cuerpo colado es insuficiente, y la capa de barrera de alúmina se fragmenta localmente y es más probable que la continuidad de la capa de barrera de alúmina se vea alterada. Puesto que el W y el Mo tienen radios atómicos grandes, están en disolución sólida en la matriz y

tienen el efecto de impedir la generación de una capa de barrera de alúmina al suprimir la migración de Al o Cr.

Por tanto, el W es del 5% o menos, y el Mo es del 3% o menos. Más preferiblemente, el W es del 0,5 al 3%, y el Mo es del 2% o menos.

Al menos uno de Ti: del 0,01 al 0,6%, Zr: del 0,01 al 0,6% y Nb: del 0,1 al 3,0%

5 Puesto que Ti, Zr y Nb son elementos que es fácil que formen carburo, y es menos probable que estén en disolución sólida en la matriz en comparación con W y Mo, no se reconoce cierta función especial en la formación de una capa de barrera de alúmina, sin embargo tiene la función de mejorar la resistencia a la rotura por fluencia. Al menos uno de Ti, Zr y Nb puede estar contenido según sea necesario. El contenido es del 0,01% o más para Ti y Zr, y del 0,1% o más para Nb.

10 Sin embargo, la adición en exceso provocará deterioro de la ductilidad. El Nb también deteriora la resistencia al desprendimiento de la capa de barrera de alúmina. Por tanto, el límite superior es del 0,6% para Ti y Zr, y del 3,0% para Nb. Preferiblemente, el límite superior es del 0,3% para Ti y Zr, y del 1,5% para Nb.

B: el 0,1% o menos

15 B puede estar contenido según sea necesario porque tiene la función de reforzar los límites de grano de un cuerpo colado. La cantidad de B, si se añade, debe ser de más del 0,01 al 0,1% o menos porque un contenido demasiado grande deteriorará la resistencia a la rotura por fluencia.

Fe: el 25% o más

20 Se espera que las velocidades de difusión de Al en Fe, Ni y Cr aumenten a medida que disminuyan los tamaños de los átomos. Por tanto, al aumentar el Fe, que es un átomo más pequeño, y reducir la cantidad de Cr, es posible aumentar la difusión de Al en la aleación, facilitar la migración de Al y fomentar la generación de película de Al_2O_3 . Además, al reducir el Cr, es posible inhibir la generación de óxido de Cr.

Por este motivo, el Fe está contenido en el 25% o más. Más preferiblemente, el Fe está contenido en el 30% o más.

Impureza inevitable

25 Pueden existir P, S y otras impurezas que están contenidas de manera inevitable durante la producción en estado fundido de la aleación dentro del intervalo permitido normalmente para este tipo de material de aleación.

<Cuerpo colado>

El cuerpo colado que forma el producto colado de la primera realización de la presente invención se cuele para tener la composición mencionada anteriormente produciendo metal fundido de la composición de elementos mencionada anteriormente, seguido de colada centrífuga, colada estacionaria, etcétera.

30 El cuerpo colado que puede obtenerse puede tener una forma adecuada para el uso pretendido.

35 La primera realización de la presente invención es particularmente adecuada para un cuerpo colado producido mediante colada centrífuga. Al aplicar la colada centrífuga, los tejidos de metal finos crecen radialmente con una orientación a medida que avanza el enfriamiento por un molde, y pueden obtenerse tejidos de aleación en los que es fácil que migre el Al. Como resultado, en el tratamiento térmico tal como se describirá más adelante, es posible obtener un producto colado formado con una película que es una capa de barrera de alúmina que tiene un grosor menor que una convencional, pero que tiene una excelente resistencia incluso con un entorno de calentamiento repetitivo en el tratamiento térmico descrito más adelante.

Como producto colado producido mediante colada centrífuga, puede ejemplificarse un tubo, en particular, un tubo de reacción usado en un entorno de alta temperatura.

40 El cuerpo colado se somete a un tratamiento de calentamiento en una atmósfera oxidante después de tratarse en superficie en un sitio objetivo que va a estar en contacto con la atmósfera a alta temperatura durante el uso del producto, y se ajusta la rugosidad de superficie del sitio.

<Tratamiento de superficie>

45 Como tratamiento de superficie, puede ejemplificarse un tratamiento de pulido. El tratamiento de superficie se realiza preferiblemente en todo el sitio objetivo que va a estar en contacto con una atmósfera a alta temperatura durante el uso del producto.

El tratamiento de superficie se lleva a cabo de manera que la rugosidad de superficie (Ra) del sitio objetivo sea de 0,05 a 2,5 μm . De manera más deseable, la rugosidad de superficie (Ra) es de 0,5 a 2,0 μm . Cuando la rugosidad de superficie (Ra) es menor de 0,05 μm , el Cr se oxida predominantemente al Al, mientras que cuando es de

0,05 μm o más, puede suprimirse la generación de incrustación de óxido de Cr, y la capa de barrera de alúmina puede formarse más preferiblemente mediante el tratamiento térmico posterior. Se espera que sea más probable que se genere incrustación de óxido de Cr debido a la deformación de procesamiento residual cuando es de 2,5 μm o más. En este momento, ajustando la rugosidad de superficie mediante el tratamiento de superficie, es posible eliminar la tensión y la deformación residuales en la parte influida por el calor simultáneamente.

Cuando el tratamiento de superficie se realiza mediante un tratamiento de pulido, se desea realizar un pulido de acabado con el uso de #240 a #1200 después de realizar el pulido con papel con el uso de #12 a #220.

<Tratamiento térmico>

Después de realizar el tratamiento de superficie, se realiza un tratamiento térmico en las siguientes condiciones.

10 El tratamiento térmico se lleva a cabo realizando un tratamiento de calentamiento en una atmósfera oxidante.

La atmósfera oxidante significa un entorno oxidante en el que se mezcla gas oxidante que contiene el 20% en volumen o más de oxígeno o vapor de agua o CO_2 . Se realiza el tratamiento de calentamiento a una temperatura de 900°C o mayor, preferiblemente 1000°C o mayor, y más preferiblemente 1050°C o mayor, y el tiempo de calentamiento es de 1 hora o más.

15 <Producto colado>

Tal como se describió anteriormente, al realizar secuencialmente el tratamiento de superficie y el tratamiento térmico en el cuerpo colado, es posible obtener un producto colado en el que se forma de manera estable una capa de barrera de alúmina que contiene Al_2O_3 sobre la superficie del cuerpo colado.

<Capa de barrera de alúmina>

20 La capa de barrera de alúmina que contiene Al_2O_3 formado en el producto colado de la presente invención es altamente estanca y funciona como barrera para impedir que oxígeno, carbono y nitrógeno externos entren en el material de base. En la primera realización según la presente invención, el tratamiento de superficie se realiza en el sitio que va a estar en contacto con una atmósfera a alta temperatura durante el uso del producto para ajustar la rugosidad de superficie del sitio, y luego el sitio se somete al tratamiento de calentamiento en una atmósfera oxidante, y así puede formarse Al_2O_3 de manera continua como capa de barrera de alúmina sobre la superficie del producto colado.

25 El grosor de la capa de barrera de alúmina formada sobre el cuerpo colado es de 0,05 μm o más y 3 μm o menos para ejercer eficazmente la función de barrera. Cuando el grosor de la capa de barrera de alúmina es menor de 0,05 μm , la resistencia de cementación puede deteriorarse, mientras que cuando supera los 3 μm , es probable que el desprendimiento de la capa de barrera de alúmina avance debido a la influencia de la diferencia en el coeficiente de dilatación térmica entre el material de base y la película.

30 Para evitar la influencia, el grosor de la capa de barrera de alúmina es más preferiblemente de 0,1 μm o más y 2,5 μm o menos. Por otro lado, cuando el grosor de la película tiene variación, el desprendimiento de la película puede avanzar a medida que la temperatura cambia ampliamente. Por tanto, el grosor de la capa de barrera de alúmina es de manera deseable de 0,5 μm o más y 1,5 μm o menos, y lo más deseable es de aproximadamente 1 μm en promedio.

35 Cuando la superficie del producto colado de la primera realización de la presente invención se observa mediante SEM/EDX, a veces se observa incrustación de óxido de Cr formada en una parte de la capa de barrera de alúmina. Esto se atribuye a que la incrustación de óxido de Cr formada en el interior de la capa de barrera de alúmina se empuja hacia la superficie del producto por el Al_2O_3 . Sin embargo, se prefiere que la incrustación de óxido sea lo menor posible y que la incrustación de óxido ocupe menos del 20% de área de la superficie del producto, de modo que el Al_2O_3 ocupe el 80% de área o más.

<Con respecto a La>

45 El producto colado de la primera realización según la presente invención puede aumentar la ductilidad en tracción a alta temperatura (concretamente 1100°C o más) tanto como sea posible tal como se describirá más adelante en el ejemplo 1 haciendo que el contenido de La en el elemento de tierras raras sea del 80%.

50 Esto se debe a que las temperaturas de fusión de los compuestos de Ni-La son mayores que las temperaturas de fusión de los compuestos de Ni-Ce, y la fragilidad a alta temperatura de un material al que se añade La se produce en una zona de temperatura mayor de 1200°C. Más concretamente, mientras que los puntos de fusión de Ni_2Ce y Ni_3Ce son de 1000°C y 1180°C respectivamente, los puntos de fusión de Ni_2La y Ni_3La son de 1100°C y 1240°C respectivamente.

Por tanto, para su uso como tubo de reacción, en particular, es eficaz que esté contenido La en el 80% o más como

el elemento de tierras raras que no se fragilizará en la región de temperatura de uso del Ce (aproximadamente 1100°C).

5 En la primera realización según la presente invención, está contenido el 80% o más de La en el elemento de tierras raras controlando el contenido de Ce, y para el material al que se le añade Ce y el material al que se le añade La, se realizó un ensayo de oxidación repetitiva en un aire atmosférico con enfriamiento en horno a 1050°C durante un tiempo de retención de 10 horas, y se observó poco una diferencia en la resistencia al desprendimiento de Al₂O₃.

10 Además, se evaluó la sensibilidad al agrietamiento (susceptibilidad al agrietamiento) para el caso que contiene La en el 80% o más mediante el control del contenido de Ce en el elemento de tierras raras mediante un ensayo de aplicación de cordón (ensayo de sensibilidad al agrietamiento: véase la web de la Sociedad de Ingeniería de Soldadura de Japón http://www-it.jwes.or.jp/qa/details.jsp?pg_no=0100080100 para referencia), para revelar que existe una escasa influencia.

La primera realización según la presente invención es adecuada como producto colado que es excelente en cuanto a ductilidad en tracción a alta temperatura y puede impedir eficazmente que entren oxígeno, carbono, nitrógeno y similares desde la atmósfera externa por la capa de barrera de alúmina.

15 Segunda realización

En la segunda realización según la presente invención, se obtiene un producto colado formado con una denominada "capa de barrera de alúmina" que contiene Al₂O₃ sobre la superficie realizando un tratamiento de superficie mediante un tratamiento con ácido en una aleación resistente al calor que contiene

Si: del 0,1 al 1,5% en masa,

20 Mn: del 0,1 al 3% en masa,

Cr: del 15 al 40% en masa,

Ni: del 20 al 55% en masa,

Al: del 2 al 4% en masa,

25 elemento de tierras raras: del 0,005 al 0,4% en masa, incluyendo dicho elemento de tierras raras al menos La en el que La representa al menos el 80% en masa o más en el elemento de tierras raras, y el cuerpo colado contiene el 0,1% en masa o menos de Ce,

W: del 0,5 al 5% en masa y/o Mo: del 0,1 al 3% en masa, y el 25% en masa o más de Fe en el resto y una impureza inevitable, y luego realizando un tratamiento térmico.

30 Las influencias de los componentes contenidos en el producto colado se describen en la parte de <Descripción del motivo de la limitación de componentes> en la primera realización.

Los contenidos de los componentes contenidos en el producto colado de la segunda realización son los siguientes.

Cr: del 15 al 40% en masa

El Cr está contenido en el 15% o más, y el límite superior es del 40%. El contenido de Cr es de manera más deseable del 20 al 30%.

35 Ni: del 20 al 55% en masa

El Ni está contenido en al menos el 20% o más. Puesto que el efecto de aumentar la cantidad no se obtiene cuando el Ni está contenido en más del 55%, el límite superior es del 55%. El contenido de Ni es más preferiblemente del 28 al 45%.

Al: del 2 al 4%

40 El Al está contenido en al menos el 2% o más, y el límite superior se define como del 4%. El contenido de Al es de manera más deseable del 2,5 al 3,8%.

Además de estos, están contenidos los siguientes componentes.

C: del 0,3 al 0,7%

45 El C está contenido en al menos el 0,3%, y el límite superior es del 0,7%. El contenido de C es de manera más deseable del 0,4 al 0,5%.

Si: superior al 0,1% y del 1,5% o menos

El Si está contenido en al menos el 0,1%, y está contenido en el límite superior del 1,5%. El contenido de Si es de manera deseable del 1,0% o menos.

Mn: del 0,1 al 3,0% o menos

5 El Mn está contenido en el límite superior del 3,0%. El contenido de Mn es de manera más deseable del 1,6% o menos.

Elemento de tierras raras: del 0,005 al 0,4%, incluyendo dicho elemento de tierras raras al menos La en el que La representa al menos el 80% en masa o más en el elemento de tierras raras

El elemento de tierras raras contenido en la aleación resistente al calor de la segunda realización según la presente invención es preferiblemente al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en Ce, La y Nd.

10 Cuando la generación de la capa de barrera de alúmina se lleva a cabo mediante un tratamiento de calentamiento en una atmósfera oxidante a alta temperatura, el elemento de tierras raras está contenido en el 0,005% o más, y el límite superior del 0,4%.

W: del 0,5 al 5% y/o Mo: del 0,1 al 3%

15 En cuanto a W y Mo, está contenido al menos uno de W y Mo, y cuando está contenido W, el contenido es del 0,5% o más, mientras que cuando está contenido Mo, el contenido es del 0,1% o más.

El W es del 3% o menos, y el Mo es del 2% o menos. Incluso cuando están contenidos ambos elementos, el contenido total es preferiblemente del 3% o menos.

Al menos uno de Ti: del 0,01 al 0,6%, Zr: del 0,01 al 0,6% y Nb: del 0,1 al 3,0%

En cuanto a Ti, Zr y Nb, Ti y Zr están contenidos en el 0,01% o más, y el Nb está contenido en el 0,1% o más.

20 Sin embargo, el límite superior es del 0,6% para Ti y Zr, y del 3,0% para Nb.

B: el 0,1% o menos

El B puede estar contenido según sea necesario. Incluso cuando se añade, la cantidad es de más del 0,01 y el 0,1% o menos.

25 La aleación resistente al calor que forma el cuerpo colado de la segunda realización según la presente invención contiene los componentes anteriores y el resto de Fe, y para aumentar la difusión de Al y fomentar la generación de película de Al_2O_3 , contiene el 25% o más de Fe. Además, el resto de Fe puede contener P, S y otras impurezas que están contenidas de manera inevitable en el momento de la colada en una aleación, dentro de los intervalos que se permiten generalmente para esta clase de material de aleación.

<Cuerpo colado>

30 El cuerpo colado que forma el producto colado de la segunda realización según la presente invención se cuele para tener la composición mencionada anteriormente produciendo metal fundido, y seguido por colada centrífuga en molde, colada estacionaria o similar.

35 Como forma del cuerpo colado, se ejemplifican un tubo recto y un tubo en forma de U con una porción curvada formada curvando un tubo recto, etc. En cuanto a un tubo recto, es particularmente adecuado uno que tiene tal diámetro interior o longitud para el cual el tratamiento de superficie mediante un procedimiento de pulido o similar es difícil de efectuar, y como un cuerpo colado de este tipo puede ejemplificarse, por ejemplo, un tubo recto que tiene un diámetro interior de 40 mm o menos y/o una longitud de 3000 mm o más. Además, los denominados procedimientos de acabado tales como un procedimiento de superficie interior y un rectificado de superficie interior también pueden realizarse según sea necesario.

40 El cuerpo colado mencionado anteriormente se somete a un tratamiento de superficie mediante un tratamiento con ácido para el sitio objetivo en el que va a estar en contacto con una atmósfera a alta temperatura durante el uso del producto y, por tanto, se ajusta la rugosidad de superficie en el sitio, y luego se somete a un tratamiento de calentamiento en una atmósfera oxidante.

<Tratamiento de superficie (tratamiento con ácido)>

45 El tratamiento de superficie es un tratamiento con ácido con una disolución de ácido que contiene un líquido de alcohol polihidroxilado. El tratamiento de superficie mediante un tratamiento con ácido se realiza preferiblemente para todo el sitio objetivo en el que va a estar en contacto con una atmósfera a alta temperatura durante el uso del producto. En cuanto a la parte acabada mediante un procedimiento de pulido o similar en un tubo recto o un tubo en forma de U, el tratamiento con ácido puede realizarse sólo en la parte fuera del alcance del procedimiento de pulido, o en y alrededor de la parte curvada del tubo en forma de U.

50

El tratamiento con ácido puede realizarse de manera que la rugosidad de superficie (Ra) del sitio objetivo sea de 0,05 a 2,5 μm . De manera más deseable, la rugosidad de superficie (Ra) es de 0,5 a 1,0 μm . Como resultado, es posible suprimir la generación de incrustación de óxido de Cr y formar la capa de barrera de alúmina que contiene Al_2O_3 mediante el tratamiento térmico posterior más preferiblemente.

- 5 El tratamiento con ácido puede lograrse sumergiendo el sitio objetivo en una disolución de ácido que contiene un líquido de alcohol polihidroxilado durante un tiempo predeterminado, o aplicando una disolución de ácido que contiene un líquido de alcohol polihidroxilado en el sitio objetivo. El líquido corrosivo adherido al sitio objetivo después del tratamiento con ácido se lava de manera deseable mediante lavado con agua o similar.

- 10 Como disolución de ácido, se ejemplifican el líquido de gliceregia (ácido nítrico: ácido clorhídrico: glicerol = 1:3:1) y el líquido de glicol (ácido nítrico: ácido clorhídrico: etilenglicol = 1:3:1). Tal como se muestra en los ejemplos que se describirán más adelante, mediante el tratamiento con ácido sólo con ácido fuerte tal como agua regia (ácido nítrico: ácido clorhídrico = 1:3), la capa de superficie es rugosa y es difícil que se forme Al_2O_3 .

- 15 Como alcohol líquido polihidroxilado, se ejemplifican alcoholes polihidroxilados tales como glicerol y glicol. Al realizar el tratamiento con ácido, el poder oxidante es demasiado fuerte sólo con un ácido fuerte, y la superficie del sitio objetivo se corroerá demasiado para hacer que la superficie se vuelva rugosa de manera opuesta. Por este motivo, se añade un alcohol alcohólico polihidroxilado a la disolución de ácido. Al añadir el líquido de alcohol polihidroxilado, es posible controlar o suprimir el grado de oxidación o corrosión en el sitio objetivo por la disolución de ácido, y ajustar la rugosidad de superficie. Al usar el líquido de alcohol polihidroxilado, es posible suprimir la fuerza oxidante y facilitar el ajuste de la rugosidad de superficie en comparación con el caso de uso de alcohol monohidroxilado.

- 20 <Tratamiento térmico>

En el cuerpo colado que se ha sometido al tratamiento con ácido, se realiza un tratamiento térmico en las mismas condiciones que se describen en la parte <Tratamiento térmico> en la primera realización.

<Producto colado>

- 25 Tal como se describió anteriormente, al realizar secuencialmente el tratamiento térmico después del tratamiento con ácido, es posible obtener un producto colado en el que la capa de barrera de alúmina se forma de manera estable por todo el sitio objetivo.

<Capa de barrera de alúmina>

- 30 En la segunda realización según la presente invención, tal como se describió anteriormente, sometiendo el cuerpo colado a un tratamiento de superficie mediante un tratamiento con ácido en un sitio que va a estar en contacto con una atmósfera a alta temperatura durante el uso del producto, para ajustar la rugosidad de superficie del sitio, y luego sometiendo el sitio a un tratamiento de calentamiento en una atmósfera oxidante, se forma Al_2O_3 de manera continua como capa de barrera de alúmina sobre la superficie del producto colado. Como resultado, es posible formar una capa de barrera de alúmina por toda la superficie del sitio objetivo del cuerpo colado.

- 35 El grosor de la capa de barrera de alúmina formada sobre el cuerpo colado se forma en 0,05 μm o más y 3 μm o menos para ejercer eficazmente una función de barrera, y es preferiblemente de aproximadamente 1 μm en promedio. De manera más deseable, el grosor de la capa de barrera de alúmina es de 0,5 μm o más y 1,5 μm o menos.

- 40 Con respecto a un cuerpo colado que tiene la composición mencionada anteriormente de aleación resistente al calor de Cr-Ni-Al, cuando se calienta en una atmósfera oxidante un tubo recto que tiene un diámetro pequeño y/o una longitud grande y, por tanto, que tiene un sitio para el que no puede efectuarse un tratamiento de superficie mediante un procedimiento de pulido de tipo similar, la rugosidad de superficie es grande y no se forma una capa de barrera de alúmina en el sitio para el que no puede efectuarse el tratamiento de superficie. Por tanto, está influido por oxidación, cementación, etcétera de tal sitio.

- 45 Con respecto a un tubo en forma de U formado curvando un tubo recto, cuando se efectúa un procedimiento de curvado después de formar una capa de barrera de alúmina sometiendo un tubo recto a un tratamiento de superficie y a un tratamiento térmico, la capa de barrera formada sobre la superficie del tubo recto, particularmente en el lado ventral de la porción curvada puede desprenderse debido a la deformación o similar que surge en la porción curvada.

- 50 Además, se forma de manera dispersa incrustación de óxido de Cr a base de Cr_2O_3 sobre la superficie del cuerpo colado, y es fácil que se desprenda tal como se describió anteriormente, y en el momento del desprendimiento, la capa de barrera de alúmina debajo de la misma puede desprenderse conjuntamente.

A la luz de esto, en la segunda realización según la presente invención, al someter el sitio objetivo del cuerpo colado a un tratamiento de superficie mediante un tratamiento con ácido, para ajustar la rugosidad de superficie tal como se describió anteriormente, es posible formar la capa de barrera de alúmina de manera estable por todo el sitio objetivo.

En el producto colado de la segunda realización según la presente invención, la incrustación de óxido de Cr dispersada en la capa de barrera de alúmina es menor del 20% de área de la superficie del producto y la capa de barrera de alúmina ocupa el 80% de área o más cuando la superficie del producto se examina mediante SEM/EDX.

- 5 También se desea que la capa de barrera de alúmina cubra el 50% o más de la porción curvada, y tenga un grosor de 0,05 μm o más al someter un tubo recto a un procedimiento de curvado antes del tratamiento con ácido, y luego realizar un tratamiento con ácido que contenga líquido de alcohol polihidroxilado.

Tercera realización

- 10 La tercera realización según la presente invención obtiene un producto colado en el que una parte soldada se forma por una denominada "capa de barrera de alúmina" que contiene Al_2O_3 , uniendo un primer cuerpo colado y un segundo cuerpo colado de una aleación resistente al calor que contiene

C: del 0,3 al 0,7% en masa,

Si: del 0,1 al 1,5% en masa,

Mn: del 0,1 al 3% en masa,

Cr: del 15 al 40% en masa,

- 15 Ni: del 20 al 55% en masa,

Al: del 2 al 4% en masa,

elemento de tierras raras: del 0,005 al 0,4% en masa, incluyendo dicho elemento de tierras raras al menos La, en el que La representa al menos el 80% en masa o más en el elemento de tierras raras, y en el que el cuerpo colado contiene el 0,1% en masa o menos de Ce,

- 20 W: del 0,5 al 5% en masa y/o Mo: del 0,1 al 3% en masa, y el 25% en masa o más de Fe en el resto y una impureza inevitable mediante soldadura, y sometiendo una parte soldada entre el primer cuerpo colado y el segundo cuerpo colado a un tratamiento de superficie, y luego sometiendo la parte soldada a un tratamiento térmico.

La influencia del componente contenido en el producto colado se describe en la parte de <Descripción del motivo de la limitación de componentes> en la primera realización.

- 25 Los contenidos de los componentes contenidos en el producto colado de la tercera realización son idénticos a los de la segunda realización.

<Cuerpo colado>

- 30 El primer cuerpo colado y el segundo cuerpo colado que forman el producto colado de la tercera realización según la presente invención se cuelean para tener la composición mencionada anteriormente produciendo metal fundido, seguido de colada centrífuga, colada estacionaria o similar.

El primer cuerpo colado y el segundo cuerpo colado obtenidos pueden unirse mediante soldadura para dar una forma adecuada para el uso pretendido.

Antes de realizar la soldadura, puede realizarse la preparación de bordes o similar según sea necesario.

- 35 En la tercera realización según la presente invención, el método de soldadura y la composición del electrodo de soldadura usado en el momento de la soldadura no están limitados, y como método que puede soldar los cuerpos colados de la presente invención, pueden mencionarse la soldadura TIG y soldadura por arco.

- 40 En los cuerpos colados unidos mediante soldadura, se forma una parte soldada que incluye una parte influida por el calor y una parte de metal fundido en la porción de unión, independientemente de si se realiza un tratamiento de superficie previo. Surgen tensión y deformación residuales en esta parte influida por el calor, y migra Cr a lo largo de la línea de deformación de la parte influida por el calor, y es probable que se genere óxido de Cr de manera predominante, y es difícil que se genere Al_2O_3 .

En tal parte soldada, incluso si se realiza un tratamiento de calentamiento en una etapa posterior, es imposible formar suficientemente Al_2O_3 que forma la capa de barrera de alúmina.

- 45 Por este motivo, en la tercera realización según la presente invención, después de unir los cuerpos colados mediante soldadura, se realiza un tratamiento de superficie en un sitio objetivo que va a estar en contacto con una atmósfera a alta temperatura durante el uso del producto, para ajustar la rugosidad de superficie del sitio, y luego se realiza un tratamiento de calentamiento en una atmósfera oxidante.

<Tratamiento de superficie>

5 Como tratamiento de superficie, puede ejemplificarse un tratamiento de pulido. Se desea que el tratamiento de superficie se realice en todo el sitio objetivo que va a estar en contacto con una atmósfera a alta temperatura durante el uso del producto. No es necesario tratar el sitio objetivo completo de manera simultánea, y la parte distinta de la parte soldada puede someterse previamente a un tratamiento de superficie o similar para ajustar la rugosidad de superficie, y el tratamiento de superficie puede realizarse sólo en la parte soldada o sólo en y alrededor de la parte soldada.

El tratamiento de superficie se lleva a cabo de modo que la rugosidad de superficie (Ra) del sitio objetivo sea de 0,05 a 2,5 µm. De manera más deseable, la rugosidad de superficie (Ra) es de 0,5 a 1,0 µm. La influencia de la rugosidad de superficie (Ra) se describe en la parte <Tratamiento de superficie> en la primera realización.

10 Cuando el tratamiento de superficie se realiza mediante un tratamiento de pulido, se desea realizar un pulido de acabado con el uso de #240 a #1200 después de realizar pulido con papel con el uso de #12 a #220.

15 En el caso de un tratamiento con ácido, el tratamiento de superficie puede lograrse sumergiendo el sitio objetivo en un líquido corrosivo durante un tiempo predeterminado, o aplicando un líquido corrosivo. El ácido usado en el tratamiento con ácido puede contener alcohol además del ácido. El líquido corrosivo adherido al sitio objetivo después del tratamiento con ácido se lava de manera deseable mediante lavado con agua o similar.

<Tratamiento térmico>

Después de realizar el tratamiento de superficie en los cuerpos colados soldados, se realiza un tratamiento térmico en las mismas condiciones descritas en la parte <Tratamiento térmico> en la primera realización.

<Producto colado>

20 Tal como se describió anteriormente, al realizar secuencialmente la soldadura, el tratamiento de superficie y el tratamiento térmico en la parte soldada, es posible obtener un producto colado en el que se forma de manera estable una capa de barrera de alúmina en la parte soldada que incluye la parte influida por el calor y la parte de metal fundido de los cuerpos colados que surge mediante la soldadura.

<Capa de barrera de alúmina>

25 En la tercera realización según la presente invención, después de unir los cuerpos colados del uso pretendido mediante soldadura tal como se describió anteriormente, un sitio que va a estar en contacto con una atmósfera a alta temperatura durante el uso del producto se somete a un tratamiento de superficie, y se ajusta la rugosidad de superficie del sitio, y luego el sitio se somete a un tratamiento de calentamiento en una atmósfera oxidante y se forma de ese modo Al_2O_3 de manera continua como capa de barrera de alúmina sobre la superficie que continúa a través de la parte soldada del producto colado. Como resultado, la capa de barrera de alúmina se forma no sólo sobre la superficie de los cuerpos moldeados, sino también en la parte soldada que incluye una parte influida por el calor que surge en la superficie de tope de los cuerpos moldeados mediante la soldadura.

30 El grosor de la capa de barrera de alúmina formada sobre los cuerpos colados es de 0,05 µm o más y 3 µm o menos para el ejercicio eficaz de la función de barrera, y es preferiblemente de aproximadamente 1 µm en promedio. De manera más deseable, el grosor de la capa de barrera de alúmina es de 0,5 µm o más y 1,5 µm o menos.

35 En el cuerpo colado que tiene la composición mencionada anteriormente de aleación resistente al calor de Cr-Ni-Al, no se formará una capa de barrera de alúmina, particularmente en la parte soldada que tiene una gran rugosidad de superficie cuando se realiza el tratamiento de calentamiento en una atmósfera oxidante sin realizar un tratamiento de superficie después de realizar la soldadura. Por tanto, se ve influido por oxidación, cementación o similar de la parte soldada.

Además, se forma de manera dispersa incrustación de óxido de Cr a base de Cr_2O_3 sobre la superficie superficial de los cuerpos colados, y es fácil de desprender tal como se describió anteriormente, y en el momento del desprendimiento, la capa de barrera de alúmina debajo de la misma puede desprenderse conjuntamente.

40 A la luz de esto, en la tercera realización según la presente invención, ajustando la rugosidad de superficie mediante un tratamiento de superficie de un producto colado después de unir los cuerpos moldeados mediante soldadura y antes de la formación de una capa de barrera de alúmina mediante un tratamiento térmico tal como se describió anteriormente, es posible formar una capa de barrera de alúmina de manera estable en una parte soldada que incluye una parte influida por el calor de los cuerpos colados que surge mediante soldadura.

45 En el producto colado de la tercera realización según la presente invención, la incrustación de óxido de Cr dispersada en la capa de barrera de alúmina es menor del 20% de área de la superficie del producto y la capa de barrera de alúmina ocupa el 80% de área o más cuando la superficie del producto se examina mediante SEM/EDX.

[Ejemplo 1]

Se produjo metal fundido mediante fusión atmosférica en un horno de fusión por inducción de alta frecuencia, y se

colaron los tubos de muestra con las composiciones químicas de aleación tal como se muestran en la tabla 1 a continuación (diámetro exterior 59 mm, grosor 8 mm, longitud 3000 mm) mediante colada centrífuga. Las muestras n.ºs 11 a 23 son ejemplos de la invención, y las muestras n.ºs 101 a 105 son ejemplos comparativos.

- 5 Más concretamente, los ejemplos comparativos incluyen las muestras n.ºs 101 a 104 que son ejemplos comparativos que contienen una mayor cantidad de Ce que La en comparación con la composición química de aleación de la presente invención, y la muestra n.º 105, que es un ejemplo comparativo en el que el contenido de La es menor del 80% con respecto a la cantidad total de La y Ce.

[Tabla 1]

% EN MASA

	N.º	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Ce	La	W	Mo	Ti	Nb	B
EJEMPLO DE LA INVENCION	11	0,43	0,39	0,8	23,1	32,0	3,0		0,15	1,56		0,12		
EJEMPLO DE LA INVENCION	12	0,41	0,26	0,4	23,8	34,4	3,1		0,11	0,95			1,3	
EJEMPLO DE LA INVENCION	13	0,35	0,33	0,6	24,1	34,7	3,5		0,01		0,89			
EJEMPLO DE LA INVENCION	14	0,43	0,51	0,4	24,9	34,3	3,8		0,04	1,1		0,11		
EJEMPLO DE LA INVENCION	15	0,46	0,47	0,9	24,8	35,1	2,7		0,20	1,18				
EJEMPLO DE LA INVENCION	16	0,46	0,41	0,5	23,5	34,6	3,9		0,07	0,9				0,06
EJEMPLO DE LA INVENCION	17	0,33	0,12	0,17	25,0	33,4	3,9	0,02	0,09	0,83		0,12		
EJEMPLO DE LA INVENCION	18	0,34	0,46	0,16	24,7	32,9	3,5	0,03	0,12	2,8		0,19		
EJEMPLO DE LA INVENCION	19	0,46	0,49	0,9	24,3	43,6	2,1		0,16		1,5	0,12		
EJEMPLO DE LA INVENCION	20	0,43	0,62	1,1	22,1	29,3	3,4	0,05	0,31	0,6	0,5			
EJEMPLO DE LA INVENCION	21	0,38	0,38	0,5	26,3	36,7	2,0		0,33	1,6		0,29		
EJEMPLO DE LA INVENCION	22	0,31	0,49	0,32	24,5	40,1	2,7	0,01	0,24	2,1		0,5	0,8	
EJEMPLO DE LA INVENCION	23	0,41	0,33	0,7	23,8	31,5	2,6	0,05	0,21		2,8			0,04
EJEMPLO COMPARATIVO	101	0,37	0,42	0,7	24,4	33,2	2,8	0,12	0,05	2,82		0,12		
EJEMPLO COMPARATIVO	102	0,45	0,56	0,6	23,8	29,7	3,8	0,12	0,03	1,5		0,21		
EJEMPLO COMPARATIVO	103	0,45	1,43	1,3	22,9	34,7	2,4	0,19	0,05	3,15		0,23		
EJEMPLO COMPARATIVO	104	0,46	0,54	0,28	23,9	29,7	3,7	0,11	0,02	1,51		0,2		
EJEMPLO COMPARATIVO	105	0,41	0,23	0,9	26,4	38,4	3,0	0,07	0,18	0,9	1,34			

10

<Tratamiento de superficie>

Para estos tubos de muestra, se realizaron un procedimiento de mecanizado que es un procesamiento en bruto, y un tratamiento de superficie mediante pulido con papel en la superficie interior de los tubos, y se ajustó la rugosidad de superficie (Ra) a 1,0 µm.

15

<Tratamiento térmico>

Después del tratamiento de superficie, para todos los tubos de muestra, se realizó un tratamiento de calentamiento en aire atmosférico (aproximadamente el 21% de oxígeno), a 1000°C durante 10 horas, y enfriamiento del horno

después del calentamiento.

<Ensayo de ductilidad a alta temperatura>

- 5 Se preparó una probeta de ensayo de tracción a partir de un tubo de muestra de conformidad con la norma JIS Z 2201, y se realizó un ensayo de ductilidad. Concretamente, se procesó la probeta de ensayo para tener un diámetro de parte en paralelo de 10 mm y una longitud de parte en paralelo de 50 mm, y se realizó el ensayo de ductilidad según el método de ensayo de tracción de material de metal de la norma JIS G 0567. Se realizó el ensayo a 1100°C.

Se muestran los resultados de los ensayos respectivos descritos anteriormente en la tabla 2.

[Tabla 2]

	N.º	TEMPERATURA DE ENSAYO (° C)	RESISTENCIA A LA TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)
EJEMPLO DE LA INVENCION	11	1100	59,1	30,0
EJEMPLO DE LA INVENCION	12	1100	60,2	23,1
EJEMPLO DE LA INVENCION	13	1100	52,4	35,6
EJEMPLO DE LA INVENCION	14	1100	58,7	40,1
EJEMPLO DE LA INVENCION	15	1100	57,7	34,0
EJEMPLO DE LA INVENCION	16	1100	58,0	32,5
EJEMPLO DE LA INVENCION	17	1100	49,8	37,4
EJEMPLO DE LA INVENCION	18	1100	51,2	30,2
EJEMPLO DE LA INVENCION	19	1100	57,0	36,8
EJEMPLO DE LA INVENCION	20	1100	55,0	27,8
EJEMPLO DE LA INVENCION	21	1100	56,4	23,7
EJEMPLO DE LA INVENCION	22	1100	51,2	24,2
EJEMPLO DE LA INVENCION	23	1100	53,2	21,3
EJEMPLO COMPARATIVO	101	1100	52,1	3,3
EJEMPLO COMPARATIVO	102	1100	53,4	3,3
EJEMPLO COMPARATIVO	103	1100	29,7	1,0
EJEMPLO COMPARATIVO	104	1100	56,0	4,2
EJEMPLO COMPARATIVO	105	1100	53,8	4,1

- 10 <Discusión de los resultados de ensayo>

Con respecto a la resistencia a la tracción, la tabla 2 revela que las muestras n.º 11 a n.º 23 que son ejemplos de la invención son casi comparables con las muestras n.º 101 a n.º 105 que son ejemplos comparativos.

Con respecto al alargamiento (ductilidad en tracción a alta temperatura), el ejemplo de la invención es aproximadamente 10 veces el ejemplo comparativo.

- 15 El excelente alargamiento (ductilidad en tracción a alta temperatura) en las muestras n.º 11 a n.º 23, que son ejemplos de la invención, se atribuye al hecho de que puede aumentarse la cantidad de generación de compuestos de Ni-La tales como Ni₂La y Ni₃La que tienen una excelente ductilidad en tracción a alta temperatura haciendo que el contenido de La en el elemento de tierras raras sea del 80% o más.

- 20 Por otro lado, el escaso alargamiento (ductilidad en tracción a alta temperatura) en las muestras 101 a 105, que son ejemplos comparativos, se atribuye al hecho de que la cantidad de generación de compuestos de Ni-Ce tales como Ni₂Ce y Ni₃Ce es grande debido a un alto contenido de Ce en el elemento de tierras raras, es decir, un contenido de La de menos del 80%, y esto provoca fragilidad a alta temperatura.

- 25 Con respecto a los ejemplos de la invención, la muestra n.º 18 que contiene el 0,12% de La y el 0,03% de Ce como elemento de tierras raras muestra un alargamiento (ductilidad en tracción a alta temperatura) comparable con los de otros ejemplos de la invención. Esto se debe a que la cantidad de generación de los compuestos de Ni-Ce puede controlarse haciendo que Ce sea del 0,1% o menos.

Tanto en los ejemplos de la invención como en los ejemplos comparativos, el grosor de la película y el porcentaje de

área de la capa de barrera de alúmina fueron excelentes, y para los ejemplos de la invención, cuando la probeta de muestra se reviste con Ni, y se cubre con una chapa de acero inoxidable sobre la misma y se recubre adicionalmente con resina sobre la misma, y luego se realizó un análisis de SEM de sección, se halló que en cualquier ejemplo se formó una capa de barrera de alúmina de 0,05 μm o más y 3 μm o menos.

5 Tal como se muestra en el ejemplo anterior, el producto colado de la presente invención no sólo puede formar una capa de barrera de alúmina uniforme en toda la superficie del cuerpo colado, e impedir eficazmente que entren oxígeno, carbono, nitrógeno y similares desde la atmósfera externa, sino que también tiene una excelente ductilidad en tracción a alta temperatura.

10 En el ejemplo anterior, se produjeron los tubos de muestra mediante colada centrífuga, sin embargo, pueden obtenerse resultados similares mediante colada estacionaria.

[Ejemplo 2]

15 Se produjo metal fundido mediante fusión atmosférica en un horno de fusión por inducción de alta frecuencia y se coló un tubo de muestra (diámetro exterior 59 mm, grosor 8 mm, longitud 3000 mm) que contenía C: el 0,4% en masa, Si: el 1,3% en masa, Mn: el 1,1% en masa, Cr: el 24,3% en masa, Ni: el 34,7% en masa, Al: el 3,36% en masa, elemento de tierras raras: el 0,25% en masa, W: el 2,9% en masa, Ti: el 0,12% en masa, y el resto de Fe y una impureza inevitable, mediante colada centrífuga en molde. Las muestras n.^{os} 201 a 209 son ejemplos de la invención, las muestras n.^{os} 311 a 312 son ejemplos de referencia, y la muestra n.^o 421 es un ejemplo comparativo.

Para cada tubo de muestra, se realizó un procedimiento de mecanizado en la superficie interior y se ajustó la rugosidad de superficie (Ra) a 0,6 μm .

20 <Tratamiento con ácido>

Tal como se muestra en la tabla 3, se sumergieron las muestras n.^o 201 a n.^o 209, que son ejemplos de la invención, en una disolución de ácido que contenía un líquido de alcohol polihidroxilado durante 3 minutos o durante 10 minutos.

25 Las muestras n.^o 311 y n.^o 312, que son ejemplos de referencia, se sumergieron en una disolución de ácido que no contiene un líquido de alcohol polihidroxilado de manera similar.

Los ejemplos de la invención y los ejemplos de referencia sometidos a un tratamiento con ácido se lavaron con agua después del tratamiento con ácido.

La muestra n.^o 421, que es un ejemplo comparativo, no se sometió a un tratamiento con ácido.

[Tabla 3]

N.º DE MUESTRA		DISOLUCIÓN DE ÁCIDO	RAZÓN DE MEZCLADO (% EN VOLUMEN)			TIEMPO DE INMERSIÓN	RUGOSIDAD DE SUPERFICIE Ra (μm)	GROSOR DE PELÍCULA (μm)	PORCENTAJE DE ÁREA DE PELÍCULA DE ALÚMINA (%)
			ÁCIDO NÍTRICO	ÁCIDO CLORHÍDRICO	ALCOHOL POLIHIDROXILADO				
201	EJEMPLO DE LA INVENCION	LIQUIDO DE GLICEREA	22,5	67,5	10	3 MINUTOS	0,74	0,1	75
202	EJEMPLO DE LA INVENCION		22,5	67,5	10	10 MINUTOS	0,72	0,4	78,3
203	EJEMPLO DE LA INVENCION		20	60	20	3 MINUTOS	0,56	0,7	91,7
204	EJEMPLO DE LA INVENCION		20	60	20	10 MINUTOS	0,57	0,9	86,2
205	EJEMPLO DE LA INVENCION		15	45	40	3 MINUTOS	0,45	0,6	93,2
206	EJEMPLO DE LA INVENCION		15	45	40	10 MINUTOS	0,42	0,6	89,7

30

207	EJEMPLO DE LA INVENCION		10	30	60	3 MINUTOS	0,52	0,5	72,4
208	EJEMPLO DE LA INVENCION	LÍQUIDO DE GLICOL	20	60	20	3 MINUTOS	0,53	0,8	90,2
209	EJEMPLO DE LA INVENCION		20	60	20	10 MINUTOS	0,51	0,9	84,7
311	EJEMPLO DE REFERENCIA	AGUA REGIA	75	25	0	3 MINUTOS	1,07	N	N
312	EJEMPLO DE REFERENCIA		75	25	0	10 MINUTOS	1,12	N	N
421	EJEMPLO COMPARATIVO	SIN TRATAMIENTO CON ÁCIDO	0	0	0	0 MINUTOS	0,6	0,7	63,1

<Rugosidad de la superficie (Ra)>

De cada uno de los tubos de muestra, se cortó una probeta de muestra de 20 mm de ancho x 30 mm de largo, y se midió la rugosidad de superficie (Ra) de la superficie interior de cada probeta de muestra. Además, para las muestras n.º 201 a n.º 207, n.º 311, n.º 312 y n.º 421, se tomó una fotografía de la superficie interior de la probeta de muestra.

Los resultados de medición de la rugosidad de superficie (Ra) se muestran en la tabla 3, y las fotografías de superficie de probetas de muestra se muestran en la figura 1 a la figura 10.

La tabla 3 revela que en las muestras n.º 201 a n.º 209, que son ejemplos de la invención, se ajusta la rugosidad de superficie (Ra) dentro del intervalo de 0,42 a 0,74 µm realizando el tratamiento con ácido. Además, la figura 1 a la figura 7, que son fotografías de superficie, revelan que cada probeta de muestra tiene un esmalte de superficie, y se alisan los arañazos que se producen por el procedimiento de mecanizado, mediante el tratamiento con ácido con la disolución de ácido que contiene un líquido de alcohol polihidroxilado.

En las muestras n.º 201 y n.º 202, la rugosidad de superficie (Ra) aumenta en comparación con la muestra n.º 421, que es un ejemplo comparativo que no se somete a un tratamiento con ácido. Sin embargo, la comparación entre las fotografías de superficie de las muestras n.º 201 y n.º 202 (figura 1 y figura 2) y la fotografía de superficie de la muestra n.º 421, que es un ejemplo comparativo (figura 10) revela que aunque se observan un gran número de arañazos por el procedimiento de mecanizado en la dirección vertical en la muestra n.º 421, la mayoría de tales arañazos desaparecen en las muestras n.º 201 y n.º 202.

Las muestras n.º 311 y n.º 312, que son ejemplos de referencia sumergidos en una disolución de ácido (agua regia) que no contiene un líquido de alcohol polihidroxilado, tienen una rugosidad de superficie (Ra) mayor de 1,0 µm, y las fotografías de superficie de las mismas (figura 8 y figura 9) revelan que la superficie no tiene esmalte. Esto se debe a que la superficie se corroe en exceso por la corrosión por el tratamiento sólo con ácido fuerte, y se produce adversamente aspereza.

A partir de lo anterior, puede hallarse que mediante el tratamiento con ácido que contiene un líquido de alcohol polihidroxilado, se ajusta la rugosidad de superficie (Ra) apropiadamente y se obtiene un tubo de muestra sin arañazos.

<Tratamiento térmico>

Para los tubos de muestra sometidos al tratamiento de superficie, se realizó un tratamiento de calentamiento en aire atmosférico (aproximadamente el 21% de oxígeno) a 1050°C durante 10 horas, y enfriamiento del horno después del calentamiento.

<Medición de superficie>

Para cada probeta de muestra después de realizarse el tratamiento térmico, se midieron el grosor (µm) de la capa de barrera de alúmina formada y el porcentaje de área (%) de la película de Al₂O₃ en la superficie de la probeta de ensayo. Los resultados de la medición se describen en la tabla 3 mencionada anteriormente.

Se midió el grosor de una capa de barrera de alúmina mediante un SEM (microscopio electrónico de barrido). La muestra en la que no se generó una capa de barrera de alúmina, y la muestra en la que apareció intermitentemente

el sitio que tiene un grosor de menos de 0,5 μm (incluido el grosor de cero) en una parte de la capa de barrera de Al_2O_3 , están marcadas con el carácter N (No) en la tabla 3.

5 Además, en cuanto al porcentaje de área de película de Al_2O_3 en la superficie de la probeta de ensayo, se midió la condición de distribución de Al mediante análisis de superficie para una región de 1,35 mm \times 1 mm sobre la superficie de la probeta de ensayo usando una máquina de ensayo de medición mediante SEM/EDX, y se convirtió la cantidad de distribución en un porcentaje de área.

10 Además, para las muestra n.º 201 a n.º 207, n.º 311, n.º 312 y n.º 421 en las que se realizó tratamiento térmico, se realizaron fotografías de superficie de la superficie interior de la probeta de muestra y análisis de SEM de sección. Al realizar el análisis de SEM de sección, se revistió con Ni una probeta de muestra, se cubrió con una chapa de acero inoxidable y se recubrió con resina sobre la misma.

La figura 11 a la figura 17 son fotografías de superficie y la figura 21 a la figura 27 son fotografías de SEM de sección de las muestras n.º 201 a n.º 207, y la figura 18 a la figura 20 son fotografías de superficie y las figuras 28 a 30 son fotografías de SEM de sección de las muestras n.º 311, n.º 312 y n.º 421.

15 La tabla 3 revela que en cualquiera de las muestras n.º 201 a n.º 209 que son ejemplos de la invención, el grosor de la película es de 0,1 a 0,9 μm , y se forma una capa de barrera de Al_2O_3 deseada. También la figura 11 a la figura 17, y la figura 21 a la figura 27 revelan que se forma una capa de barrera de Al_2O_3 uniforme en toda la superficie. Esto se debe a que se ajusta la rugosidad de superficie (R_a) mediante la disolución de ácido que contiene un líquido de alcohol polihidroxilado, y también se suavizan los arañazos y similares mediante el procedimiento de mecanizado.

20 Comparando entre los ejemplos de la invención, en las muestras n.º 201 y n.º 202 en las que el líquido de alcohol polihidroxilado es el 10%, y en la muestra n.º 207 en la que el líquido de alcohol polihidroxilado es el 60%, el porcentaje de área de la película es menor que 80%, y es algo inferior a otros ejemplos de la invención.

25 El bajo porcentaje de área de cada película en las muestras n.º 201 y n.º 202 en las que el líquido de alcohol polihidroxilado es el 10% es atribuible al hecho de que el poder oxidante no puede ajustarse suficientemente mediante el líquido de alcohol polihidroxilado como resultado del aumento de la disolución de ácido, y se forma aspereza por corrosión y, por tanto, la rugosidad de superficie (R_a) aumenta en comparación con otros ejemplos de la invención.

30 El bajo porcentaje de área de película en la muestra n.º 207 en la que el líquido de alcohol polihidroxilado es el 60% es atribuible al hecho de que el poder oxidante de la disolución de ácido disminuye como resultado del aumento del líquido de alcohol polihidroxilado y no puede lograrse un ajuste suficiente de la rugosidad de superficie (R_a) por corrosión.

Esto sugiere que el líquido de alcohol polihidroxilado contenido en la disolución de ácido es de más del 10% y el 40% o menos.

35 Por otro lado, en las muestras n.º 311 y n.º 312 que son ejemplos de referencia, la formación de una película se observa escasamente tal como se muestra en la tabla 3, la figura 18 y la figura 19. Esto se debe a que, tal como se muestra en la figura 28 y la figura 29, como resultado de realizar un tratamiento con ácido sólo con ácido fuerte, la superficie del material de base es rugosa y se inhibe la formación de una capa de barrera de Al_2O_3 .

40 En cuanto a la muestra n.º 421 que es un ejemplo comparativo, tal como se muestra en la tabla 3, la figura 20 y la figura 30, la rugosidad de superficie (R_a) es preferible, y se forma una película, sin embargo, puede darse cuenta de que la película formada no es continua. Esto se debe a que se inhibe la formación de la capa de barrera de Al_2O_3 por los arañazos que se producen por un procedimiento de mecanizado.

45 Tal como se muestra en los ejemplos anteriores, dado que el producto colado de la presente invención tiene una alta ductilidad y una capa de barrera de Al_2O_3 uniforme generada sobre la superficie del cuerpo colado, es resistente al desprendimiento incluso cuando se expone a ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento. y dado que la capa de barrera de Al_2O_3 es estanca, se ejerce una excelente resistencia a la oxidación repetitiva en uso en una atmósfera a alta temperatura, y se impide eficazmente la entrada de oxígeno, carbono, nitrógeno y similares desde la atmósfera externa, y pueden mantenerse unas excelentes resistencia a la oxidación repetitiva a alta temperatura, resistencia a la cementación, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión, etc. a largo plazo.

50 La presente invención puede aplicarse a productos colados para los que no puede realizarse un procedimiento de rectificado o similar, como un producto de colada larga y un producto de colada sometido a un procedimiento de curvado, y como resultado, puede formarse una capa de barrera de Al_2O_3 preferible.

[Ejemplo 3]

Se produjo metal fundido mediante fusión atmosférica en un horno de fusión por inducción de alta frecuencia, y se colaron dos cuerpos de tubo respectivamente (diámetro exterior 59 mm, grosor 8 mm, longitud 3000 mm) que tenían

composiciones químicas de aleación tal como se indica en la tabla 4 a continuación, mediante colada centrífuga, y se realizó la preparación de bordes en un lado de los cuerpos de tubo, y se unieron los cuerpos de los tubos que tienen la misma composición y van a ser un par mediante soldadura a tope.

En la tabla 4, "REM" indica un elemento de tierras raras.

- 5 Los tubos de muestra obtenidos incluyen los tubos de muestra n.º 501 a 506 que son ejemplos de la presente invención, los tubos de muestra n.ºs 507 y 508, que son ejemplos de referencia, y los tubos de muestra n.º 611 a n.º 613 que son ejemplos comparativos. Más concretamente, los ejemplos comparativos incluyen el tubo de muestra n.º 611 que es un ejemplo comparativo que contiene más Al que el contenido en la composición química de aleación de la presente invención, el tubo de muestra n.º 612 que es un ejemplo comparativo que contiene más Ni que el contenido en la composición química de aleación de la presente invención, y el tubo de muestra n.º 613 que es un ejemplo comparativo que tiene la composición química de aleación que se encuentra dentro de la presente invención pero no se somete a un tratamiento de superficie en la parte soldada.

[Tabla 4]

N.º DE MUESTRA	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ALEACIÓN (RESTO DE Fe E IMPUREZA INEVITABLE) (% EN MASA)													RUGOSIDAD DE SUPERFICIE (Ra)
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	REM	W	Mo	Ti	Zr	Nb	B	
501	0,4	1,5	1,2	25,2	35,0	3,1	0,22	3,0		0,09	0,11			0,9
502	0,26	1,4	1,2	23,8	44,4	3,5	0,13		2,1			1,6		0,07
503	0,41	1,5	1,1	23,9	33,4	2,9	0,19		2,9	0,12				2,40
504	0,48	1,4	0,2	23,5	34,6	3,0	0,17	1,54		0,12				0,68
505	0,45	1,3	1,2	25,4	34,8	2,7	0,23	2,7						0,11
506	0,44	1,2	1,2	17,5	69	3,4	0,33	3,5					0,05	0,13
507	0,34	0,7	1,2	25,0	45,4	2,8	0,10		1,5			2		2,9
508	0,38	0,5	0,2	23,9	33,9	3,3	0,23	2,7		0,09				0,03
611	0,37	1,3	1	24,4	33,9	5,6	0,3	3,1						0,11
612	0,40	1,3	0,9	25,4	12,1	3,0	0,29	2,9						0,12
613	0,40	0,4	0,2	23,8	32,5	3,1	0,17	2,4						6,2

15 <Tratamiento de superficie>

Para estos tubos de muestra, se realizó mecanizado, que es un procesamiento en bruto, en la región que se extiende aproximadamente de 20 mm a 40 mm en la dirección de la anchura centrada en la parte soldada en el lado interior del tubo.

- 20 Además, para los tubos de muestra n.º 501 a n.º 508, n.º 611 y n.º 612 (es decir, distintos del tubo de muestra n.º 613), se realizó un tratamiento de superficie mediante pulido con papel.

Se muestra la rugosidad de superficie (Ra) en una parte soldada de cada tubo de muestra en la tabla 4.

<Observación visual antes del tratamiento térmico>

- 25 Para el tubo de muestra n.º 504 que es un ejemplo de la invención, y el tubo de muestra n.º 613 que es un ejemplo comparativo, se muestran fotografías de los tubos de muestra cortados a lo largo de la dirección axial en la figura 31 y la figura 32 respectivamente.

La comparación entre la figura 31 y la figura 32 revela que la muestra n.º 504, que es un ejemplo de la invención, tiene esmalte en la parte soldada, y tiene una aspereza reducida de la parte soldada como resultado del tratamiento de superficie.

<Tratamiento térmico>

Después del tratamiento de superficie, para cada tubo de muestra, se realizaron un tratamiento de calentamiento en aire atmosférico (aproximadamente el 21% de oxígeno), a 1000°C durante 10 horas, y enfriamiento del horno después de realizar el calentamiento.

5 <Medición de superficie>

Para cada tubo de ensayo que se ha sometido a los tratamientos mencionados anteriormente, se cortó una probeta de muestra de 20 mm de ancho x 30 mm de largo que incluía una parte soldada, y se midieron el grosor de película (μm) de la capa de barrera de alúmina formada en la parte soldada en el interior de la probeta de muestra y el porcentaje de área (%) de Al_2O_3 . Los métodos de medición se describirán a continuación, y los resultados de medición se describen en la tabla 5 como "grosor de película" y "porcentaje de área".

<Medición del grosor de la película>

Se midió el grosor de una capa de barrera de alúmina para la superficie de la parte soldada de una probeta de muestra mediante un SEM (microscopio electrónico de barrido). La muestra en la que no se generó una capa de barrera de alúmina, y la muestra en la que apareció intermitentemente el sitio con un grosor de menos de $0,05 \mu\text{m}$ (incluido el grosor de cero) en una parte de la capa de barrera de alúmina, están marcadas con el carácter N (No) en la tabla 5.

<Medición del porcentaje de área de película>

Se determinó el porcentaje de área de Al_2O_3 con respecto a la superficie de la parte soldada de la probeta de muestra usando una máquina de ensayo de medición mediante SEM/EDX (microscopio electrónico de barrido analítico). Se realizó la medición para una región de $1,35 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ sobre la superficie de la parte soldada de la probeta de muestra, y se analizó la condición de distribución de Al en la superficie, y se convirtió la cantidad de distribución en porcentaje de área.

<Ensayo de ductilidad>

Se preparó una probeta de ensayo de tracción a partir de un tubo de muestra de conformidad con la norma JIS Z2201, y se realizó un ensayo de ductilidad.

Concretamente, se procesó la probeta de ensayo para tener un diámetro de parte en paralelo de 10 mm y una longitud de parte en paralelo de 50 mm que incluía la parte soldada, y se realizó el ensayo de ductilidad según el método de ensayo de tracción de material de metal de la norma JIS Z2241. Se realizó el ensayo a temperatura ambiente porque surge más claramente una diferencia que cuando se realiza a alta temperatura.

Los resultados de los ensayos mencionados anteriormente se muestran en la tabla 5. En la tabla 5, la indicación de "-" significa que la medición o el ensayo no se realizaron.

[Tabla 5]

N.º DE MUESTRA	GROSOR DE PELÍCULA (μm)	PORCENTAJE DE ÁREA (%)	DUCTILIDAD EN TRACCIÓN (%)
501	0,07	94,6	9,5
502	0,8	86,6	25,4
503	1,8	82,5	12,5
504	0,6	99,5	10,5
505	1	88,3	12,2
506	0,9	96,2	18,2
507	0,8	76,3	-
508	1,1	71,8	-
611	1,7	98,0	0,4
612	N	62,4	11,4
613	N	53,1	-

<Discusión de los resultados de ensayo>

5 La tabla 5 revela que los tubos de muestra n.º 501 a n.º 506 que son ejemplos de la invención y los tubos de muestra n.º 507 y 508, que son ejemplos de referencia, muestran un mejor grosor de película de la capa de barrera de alúmina y porcentaje de área en comparación con los tubos de muestra n.º 611 a n.º 613 que son ejemplos comparativos.

En la discusión de ejemplos de la invención, puede hallarse que cualquier grosor de película se encuentra dentro del intervalo de 0,05 μm o más y 3 μm o menos. También se revela que la ductilidad en tracción es suficiente.

10 La comparación de ejemplos de la invención y ejemplos de referencia revela que los tubos de muestra de los ejemplos de referencia n.º 507 y n.º 508 son inferiores en cuanto a grosor de película y porcentaje de área a los ejemplos de la invención, y esto se atribuye al hecho de que la rugosidad de superficie por un tratamiento de superficie del tubo de muestra n.º 507 es grande, y la rugosidad de superficie por un tratamiento de superficie del tubo de muestra n.º 508 es demasiado fina. Por tanto, puede hallarse que el tratamiento de superficie realizado en la parte soldada hace que la rugosidad de superficie (Ra) sea de 0,05 a 2,5 μm para hacer que la capa de barrera de alúmina de la parte soldada sea del 80% o más.

15 Por otro lado, en cuanto al ejemplo comparativo, el tubo de muestra n.º 611 es inferior en cuanto a ductilidad en tracción, aunque se forma una capa de barrera de alúmina preferida. Esto se debe a que el contenido de Al en la composición química de aleación supera el 4%. Por tanto, se revela que el contenido de Al es preferiblemente del 4% o menos.

20 Además, en los tubos de muestra n.º 612 y n.º 613, no se forma una capa de barrera de alúmina suficiente. En el tubo de muestra n.º 612, el contenido de Ni en la composición química de aleación es menor del 18% y, como resultado, el contenido de Fe es relativamente grande y es más probable que se genere óxido de Cr-Fe-Mn sobre la superficie del cuerpo colado, de modo que se inhibe la generación de una capa de barrera de alúmina.

25 En la muestra n.º 613, aunque la composición química de aleación se encuentra dentro del intervalo de la presente invención, la rugosidad de superficie es grande, y se inhibe la generación de una capa de barrera de alúmina como resultado de no realizar un tratamiento de superficie.

Esto revela que se forma una capa de barrera de alúmina preferida en el tubo de muestra que es un ejemplo de la invención, en comparación con el tubo de muestra que es un ejemplo comparativo.

<Análisis de sección>

30 Para las probetas de muestra obtenidas a partir del tubo de muestra n.º 504, que es un ejemplo de la presente invención, y el tubo de muestra n.º 613, que es un ejemplo comparativo, se tomaron fotografías de la sección perpendicular a la parte soldada, y se realizó un análisis de SEM de sección. Para el análisis de SEM de sección, se revistió con Ni la probeta de muestra, se cubrió con una chapa de acero inoxidable y se recubrió adicionalmente con resina sobre la misma.

35 Las fotografías de sección obtenidas del ejemplo de la invención y el ejemplo comparativo se muestran respectivamente en la figura 33 y la figura 34, y fotografías ampliadas mediante análisis de SEM de sección en el ejemplo de la invención y el ejemplo comparativo se muestran respectivamente en la figura 35 y la figura 36.

40 A partir de estos dibujos, se puede ver que en el ejemplo de la invención, se forma de manera uniforme una capa de barrera de alúmina que tiene un grosor de película de 0,5 μm sobre la superficie del material de base. Por otro lado, puede observarse que en el ejemplo comparativo, la aspereza de la superficie es significativa, y no se forma con éxito una capa de barrera de alúmina.

También a partir de estas fotografías de sección, se reconocerá la ventaja de la presente invención.

45 Tal como se muestra en los ejemplos anteriores, en el cuerpo colado de la presente invención, puede formarse una capa de barrera de alúmina uniforme en toda la superficie del cuerpo colado, incluida una parte soldada, realizando un tratamiento térmico después de someter la parte soldada a un tratamiento de superficie, de modo que se inhibe eficazmente la entrada de oxígeno, carbono, nitrógeno y similares desde la atmósfera externa, y el cuerpo colado en su conjunto, incluida la parte soldada, puede mantener las excelentes resistencia a la oxidación repetida a alta temperatura, resistencia a la cementación, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión y similares a largo plazo.

50 La presente invención es útil como producto colado que tiene una capa de barrera de alúmina y un método para producir el mismo.

REIVINDICACIONES

1. Producto colado que comprende un cuerpo colado que tiene una superficie formada con una capa de barrera de alúmina que tiene un grosor de 0,05 a 3 μm y que contiene Al_2O_3 , en el que el cuerpo colado cubierto con la capa de barrera de alúmina tiene una rugosidad de superficie (R_a) de 0,05 a 2,5 μm , y en el que la superficie del cuerpo colado comprende al menos el 80% de área de Al_2O_3 y menos del 20% de área de Cr_2O_3 ,
- 5 en el que el cuerpo colado contiene
- C: del 0,3 al 0,7% en masa,
- Si: del 0,1 al 1,5% en masa,
- 10 Mn: del 0,1 al 3% en masa,
- Cr: del 15 al 40% en masa,
- Ni: del 20 al 55% en masa,
- Al: del 2 al 4% en masa,
- 15 elemento de tierras raras: del 0,005 al 0,4% en masa, incluyendo dicho elemento de tierras raras al menos La, en el que La representa al menos el 80% o más en el elemento de tierras raras, y el cuerpo colado contiene el 0,1% en masa o menos de Ce,
- W: del 0,5 al 5% en masa y/o Mo: del 0,1 al 3% en masa, y
- el 25% en masa o más de Fe en el resto y una impureza inevitable, y
- 20 en el que el cuerpo colado opcionalmente contiene además al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en Ti: del 0,01 al 0,6% en masa, Zr: del 0,01 al 0,6% en masa y Nb: del 0,1 al 3,0% en masa, y
- en el que el cuerpo colado opcionalmente contiene más del 0,01% en masa y el 0,1% en masa o menos de B.
2. Método para producir un producto colado que tiene una capa de barrera de alúmina que tiene un grosor de 0,05 a 3 μm , en el que un cuerpo colado cubierto con la capa de barrera de alúmina tiene una rugosidad de superficie (R_a) de 0,05 a 2,5 μm , y en el que la superficie del cuerpo colado comprende al menos el 80% de área de Al_2O_3 y menos del 20% de área de Cr_2O_3 , comprendiendo el método las etapas de:
- 25 una etapa de llevar a cabo un tratamiento con ácido en una superficie del cuerpo colado en una disolución de ácido, en el que el cuerpo colado está compuesto por una aleación resistente al calor que contiene
- C: del 0,3 al 0,7% en masa,
- 30 Si: del 0,1 al 1,5% en masa,
- Mn: del 0,1 al 3% en masa,
- Cr: del 15 al 40% en masa,
- Ni: del 20 al 55% en masa,
- Al: del 2 al 4% en masa,
- 35 elemento de tierras raras: del 0,005 al 0,4% en masa, incluyendo dicho elemento de tierras raras al menos La en el que La representa al menos el 80% en masa o más en el elemento de tierras raras, y el cuerpo colado contiene el 0,1% en masa o menos de Ce,
- W: del 0,5 al 5% en masa y/o Mo: del 0,1 al 3% en masa, y
- el 25% en masa o más de Fe en el resto y una impureza inevitable,
- 40 opcionalmente conteniendo además el cuerpo colado al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en Ti: del 0,01 al 0,6% en masa, Zr: del 0,01 al 0,6% en masa y Nb: del 0,1 al 3,0% en masa, y opcionalmente conteniendo además el cuerpo colado más del 0,01% en masa y el 0,1% en masa o menos de B,
- y en el que la disolución de ácido contiene un líquido de alcohol polihidroxilado que consiste en un líquido

de gliceregia que contiene ácido nítrico, ácido clorhídrico y glicerol, o un líquido de glicol que contiene glicol, conteniendo la disolución de ácido líquido de alcohol polihidroxilado que tiene una cantidad de más del 10% en volumen y hasta el 40% en volumen,

5 una etapa de tratamiento térmico para formar una capa de barrera de alúmina que contiene Al_2O_3 sobre la superficie del cuerpo colado realizando un tratamiento térmico después del tratamiento con ácido, en el que el tratamiento térmico se realiza en una atmósfera oxidante en la que se mezcla gas oxidante que contiene el 20% en volumen o más de oxígeno o vapor o CO_2 a una temperatura de 900°C o mayor durante 1 hora o más.

10 3. Método para producir un producto colado según la reivindicación 2, en el que el cuerpo colado es un cuerpo tubular que tiene una parte curvada, y se somete a un procedimiento de curvado antes del tratamiento con ácido.

15 4. Método para producir un producto colado que tiene una capa de barrera de alúmina que tiene un grosor de $0,05$ a $3\ \mu\text{m}$, en el que un cuerpo colado cubierto con la capa de barrera de alúmina tiene una rugosidad de superficie (Ra) de $0,05$ a $2,5\ \mu\text{m}$, y en el que la superficie del cuerpo colado comprende al menos el 80% de área de Al_2O_3 y menos del 20% de área de Cr_2O_3 , comprendiendo el método las etapas de:

unir un primer cuerpo colado y un segundo cuerpo colado, estando compuestos los cuerpos colados primero y segundo por una aleación resistente al calor que contiene

C: del 0,3 al 0,7% en masa,

Si: del 0,1 al 1,5% en masa,

20 Mn: del 0,1 al 3% en masa,

Cr: del 15 al 40% en masa,

Ni: del 20 al 55% en masa,

Al: del 2 al 4% en masa,

25 elemento de tierras raras: del 0,005 al 0,4% en masa, incluyendo dicho elemento de tierras raras al menos La, en el que La representa al menos el 80% en masa o más en el elemento de tierras raras, y en el que el cuerpo colado contiene el 0,1% en masa o menos de Ce,

W: del 0,5 al 5% en masa y/o Mo: del 0,1 al 3% en masa, y

el 25% en masa o más de Fe en el resto y una impureza inevitable, y

30 en el que el cuerpo colado opcionalmente contiene además al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en Ti: del 0,01 al 0,6% en masa, Zr: del 0,01 al 0,6% en masa y Nb: del 0,1 al 3,0% en masa, y

en el que el cuerpo colado opcionalmente contiene además más del 0,01% en masa y el 0,1% en masa o menos de B;

realizar un tratamiento de superficie en una parte soldada unida; en el que el tratamiento de superficie comprende un tratamiento de pulido o un tratamiento con ácido;

35 y

realizar un tratamiento térmico en la parte soldada después del tratamiento de superficie para formar una capa de barrera de alúmina que contiene Al_2O_3 sobre la superficie del cuerpo colado, en el que el tratamiento térmico se realiza en una atmósfera oxidante en la que se mezcla gas oxidante que contiene el 20% en volumen o más de oxígeno o vapor o CO_2 a una temperatura de 900°C o mayor durante 1 hora o más.

40 5. Método para producir un producto colado según la reivindicación 4, en el que el primer cuerpo colado y el segundo cuerpo colado son cuerpos tubulares respectivamente, y se unen mediante soldadura a tope.

FIG. 1

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 201
(DESPUES DE TRATAMIENTO CON ACIDO)

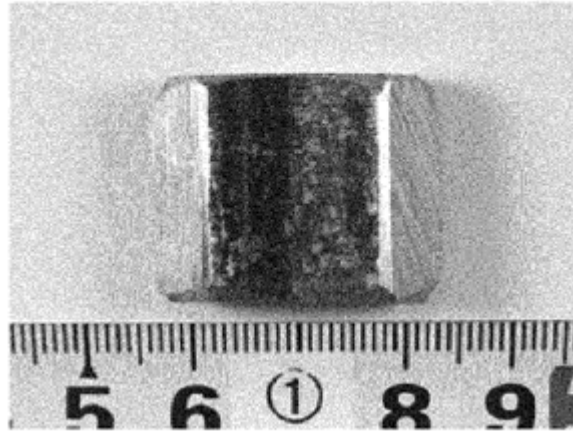


FIG. 2

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 202
(DESPUES DE TRATAMIENTO CON ACIDO)

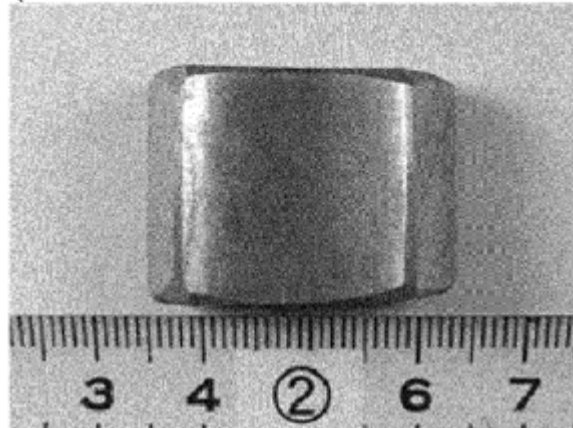


FIG. 3

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 203
(DESPUES DE TRATAMIENTO CON ACIDO)

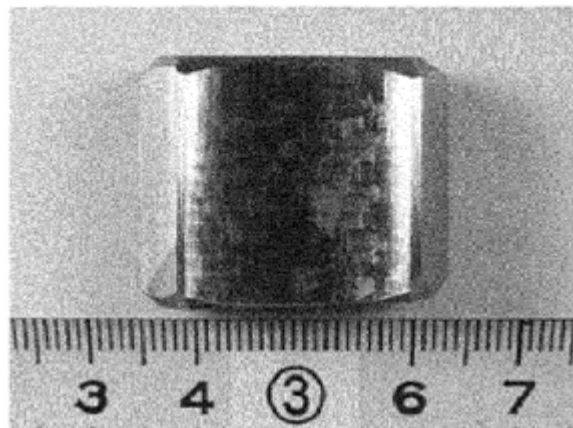


FIG. 4

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 204
(DESPUES DE TRATAMIENTO CON ACIDO)

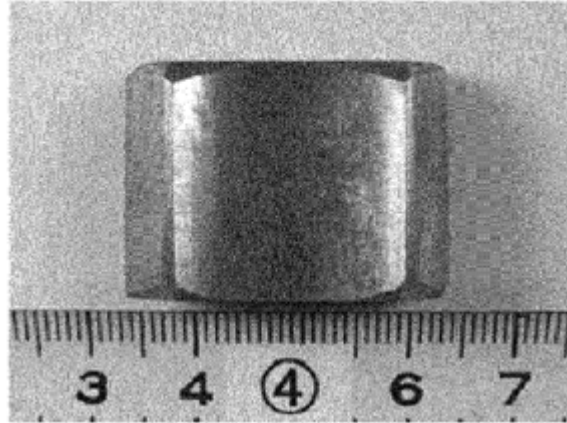


FIG. 5

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 205
(DESPUES DE TRATAMIENTO CON ACIDO)

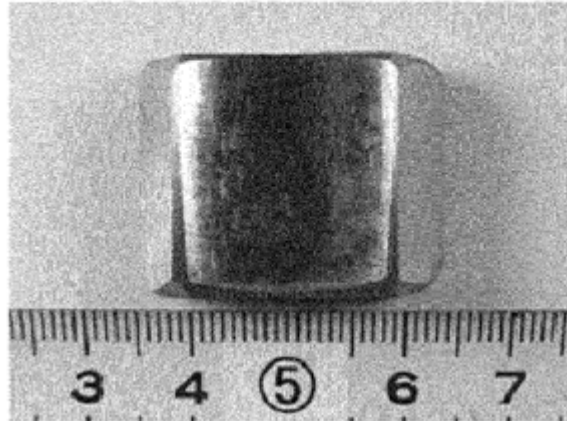


FIG. 6

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 206
(DESPUES DE TRATAMIENTO CON ACIDO)

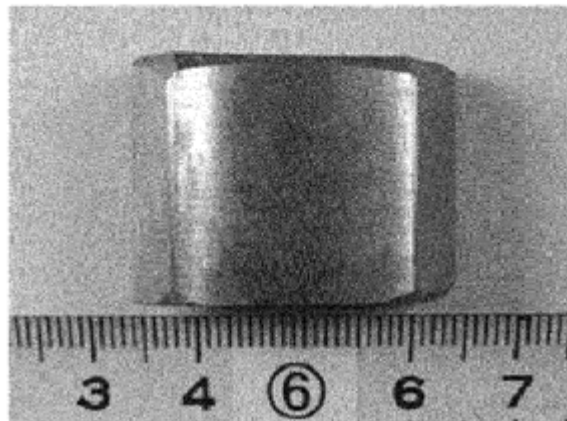


FIG. 7

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 207
(DESPUES DE TRATAMIENTO CON ACIDO)

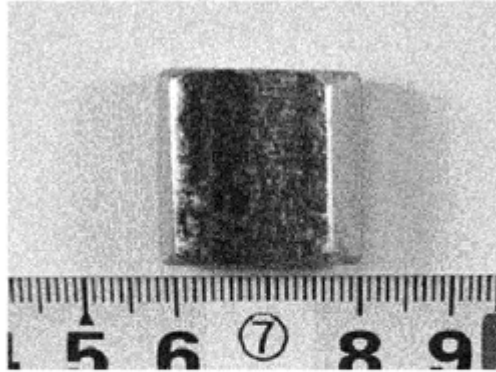
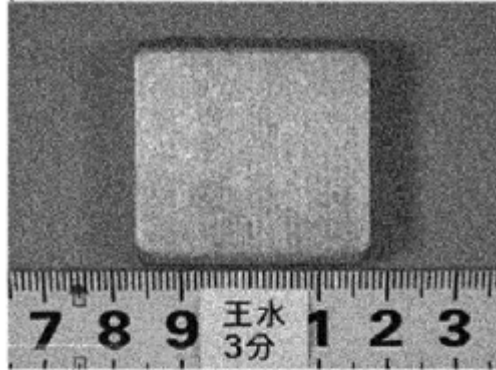


FIG. 8

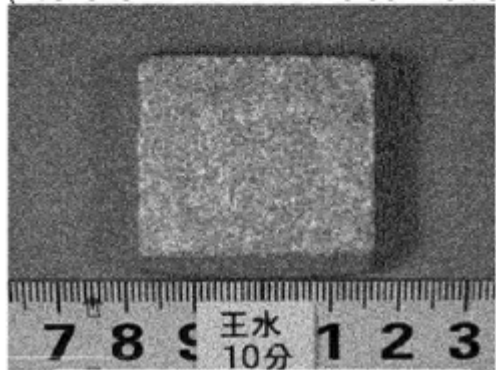
EJEMPLO DE INVENCION: N.º 311
(DESPUES DE TRATAMIENTO CON ACIDO)



AGUA REGIA 3 MINUTOS

FIG. 9

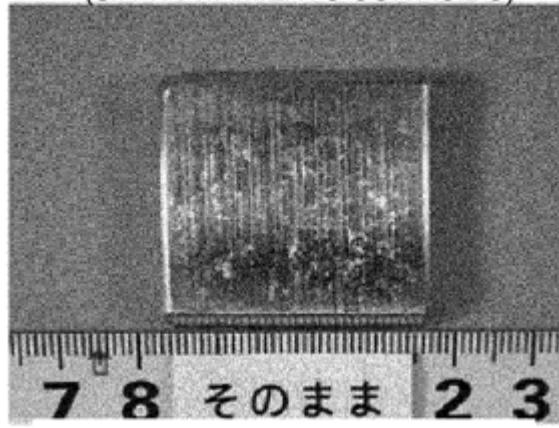
EJEMPLO DE INVENCION: N.º 312
(DESPUES DE TRATAMIENTO CON ACIDO)



AGUA REGIA 10 MINUTOS

FIG. 10

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 421
(SIN TRATAMIENTO CON ÁCIDO)



SIN NINGÚN TRATAMIENTO

FIG. 11

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 201
(DESPUÉS DE TRATAMIENTO TÉRMICO)

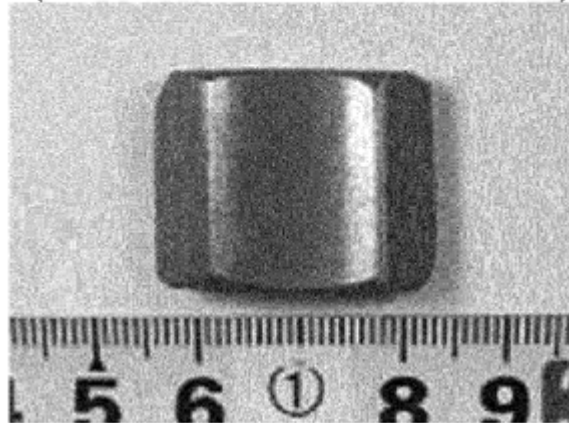
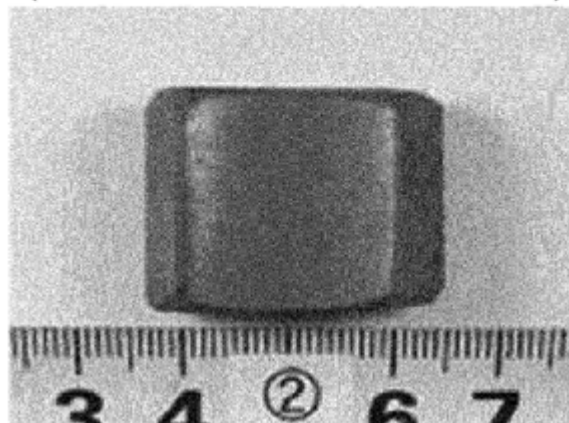


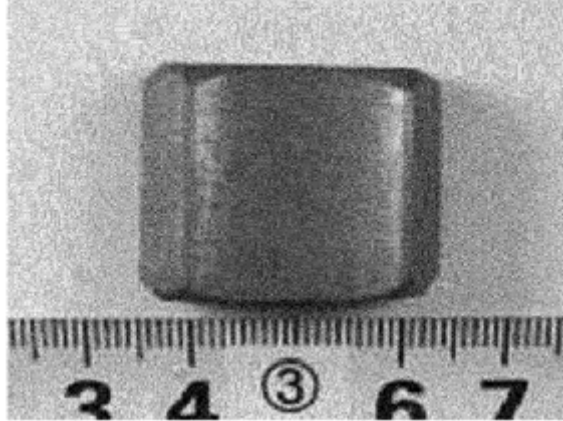
FIG. 12

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 202
(DESPUÉS DE TRATAMIENTO TÉRMICO)



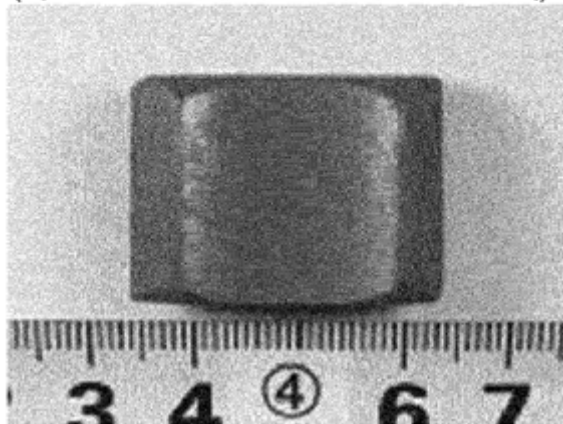
F I G. 1 3

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 203
(DESPUÉS DE TRATAMIENTO TÉRMICO)



F I G. 1 4

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 204
(DESPUÉS DE TRATAMIENTO TÉRMICO)



F I G. 1 5

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 205
(DESPUÉS DE TRATAMIENTO TÉRMICO)

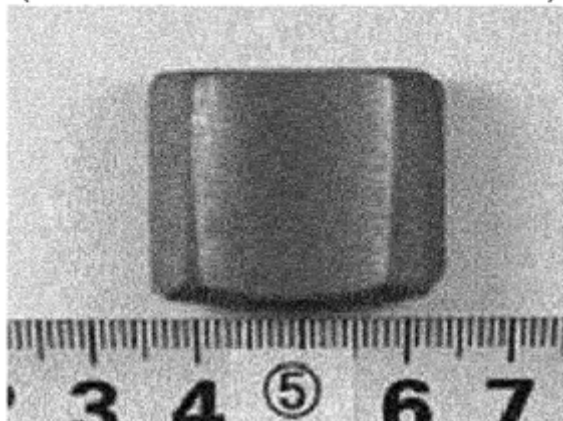


FIG. 16

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 206
(DESPUES DE TRATAMIENTO TERMICO)

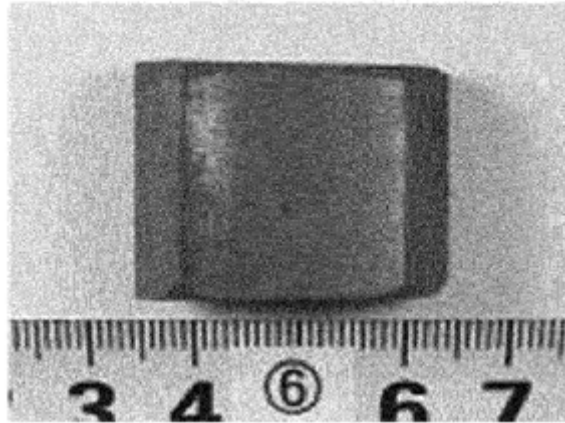


FIG. 17

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 207
(DESPUES DE TRATAMIENTO TERMICO)

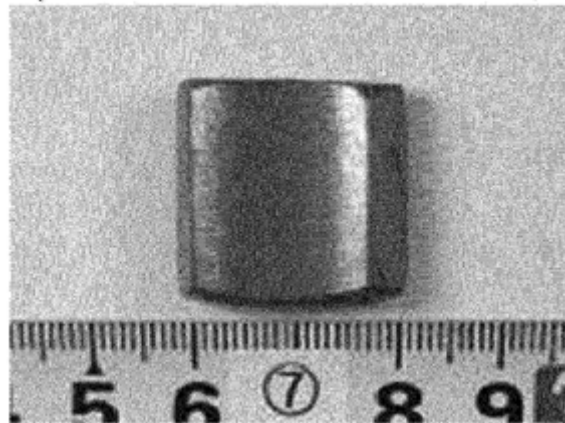


FIG. 18

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 311
(DESPUES DE TRATAMIENTO TERMICO)



FIG. 19

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 312
(DESPUES DE TRATAMIENTO TERMICO)



FIG. 20

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 421
(DESPUES DE TRATAMIENTO TERMICO)

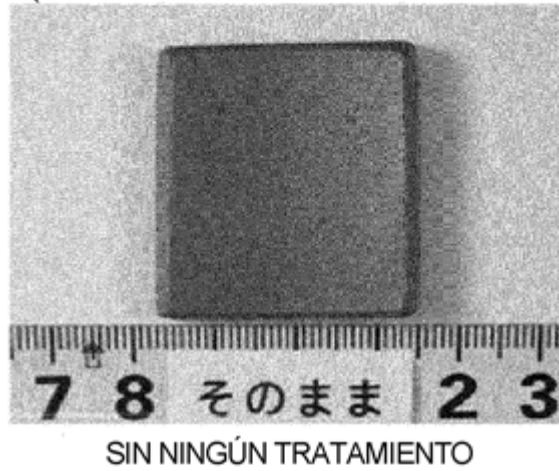
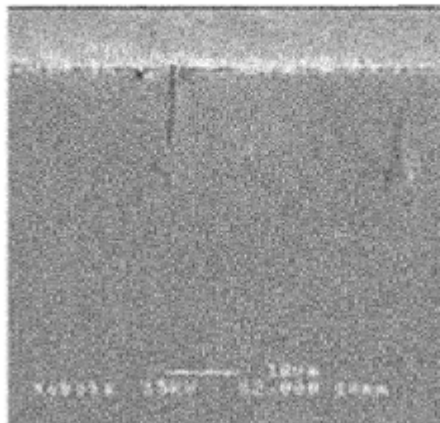


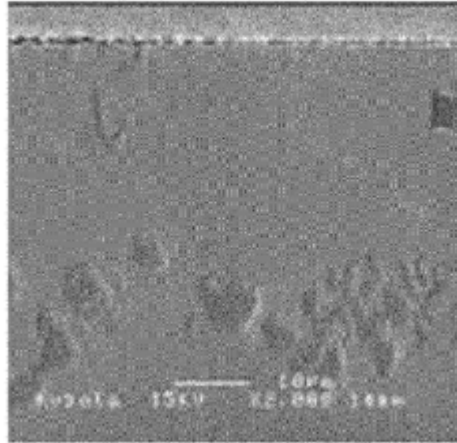
FIG. 21

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 201



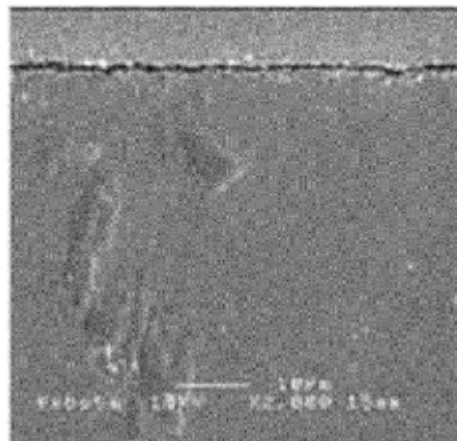
F I G. 2 2

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 202



F I G. 2 3

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 203



F I G. 2 4

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 204

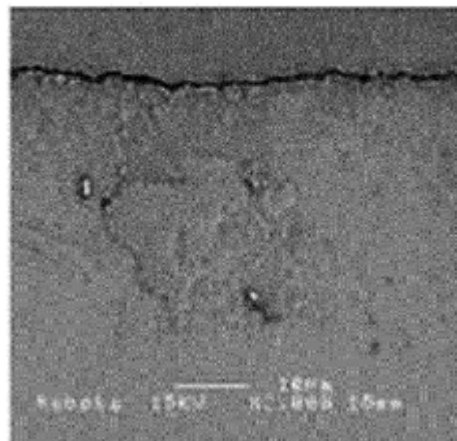


FIG. 25

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 205

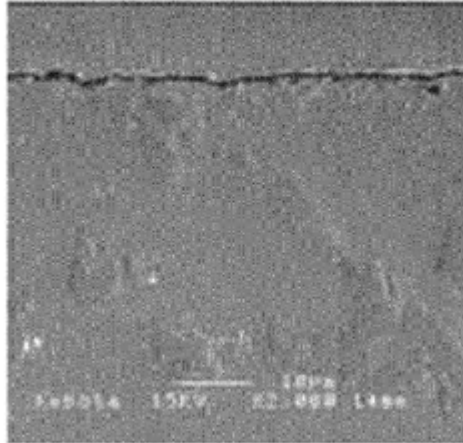


FIG. 26

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 206

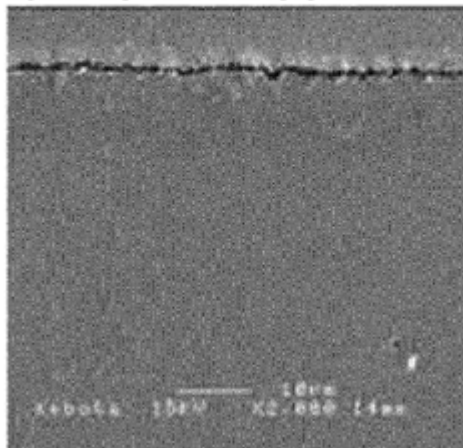


FIG. 27

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 207

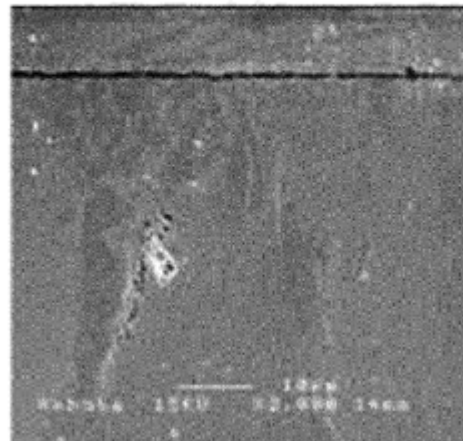


FIG. 28

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 311

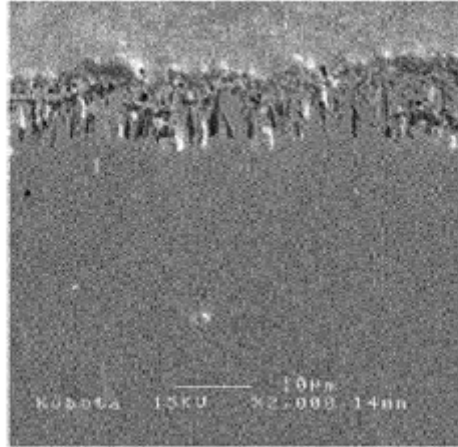


FIG. 29

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 312

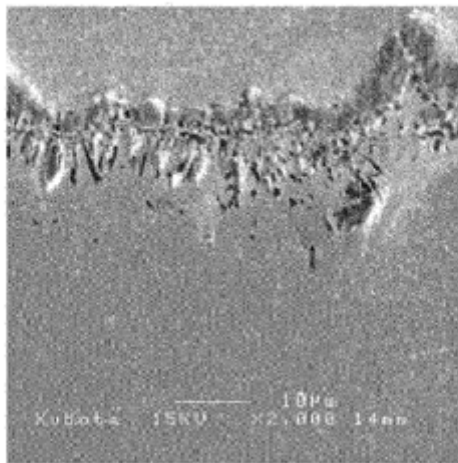


FIG. 30

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 421

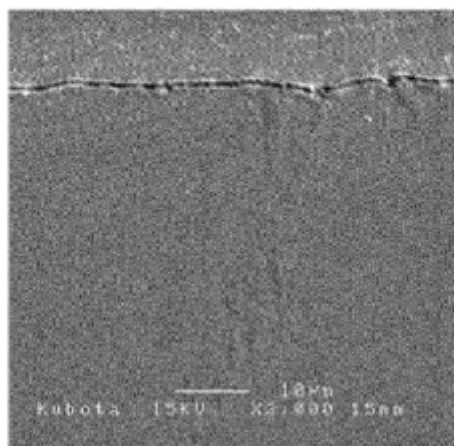


FIG. 31

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 504

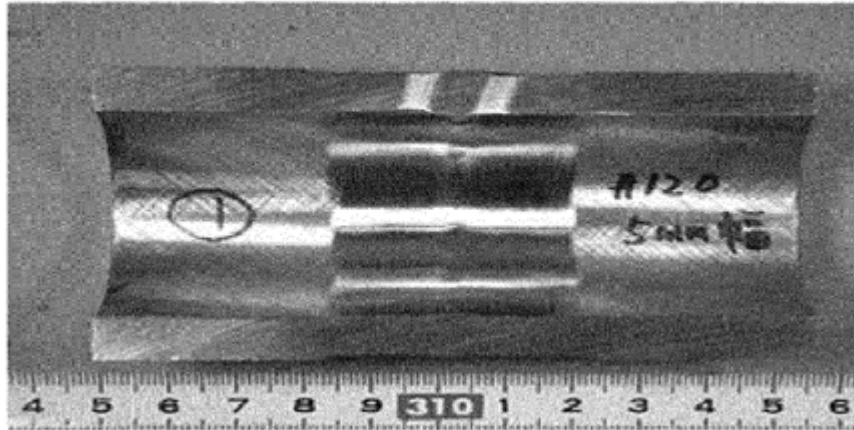


FIG. 32

EJEMPLO COMPARATIVO: N.º 613

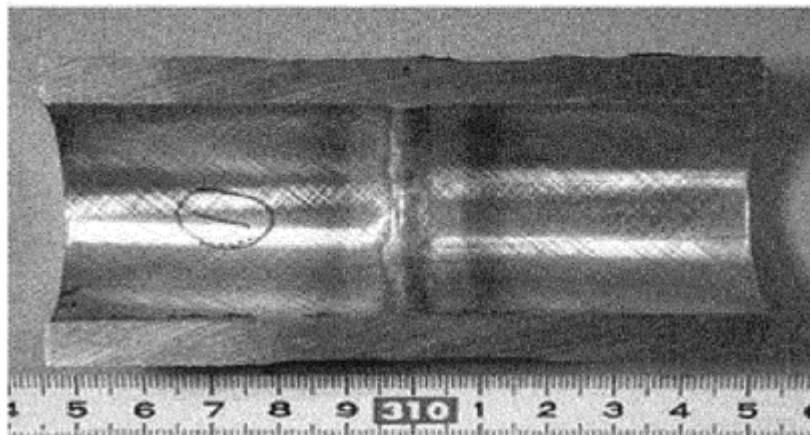


FIG. 33

EJEMPLO DE LA INVENCION: N.º 504

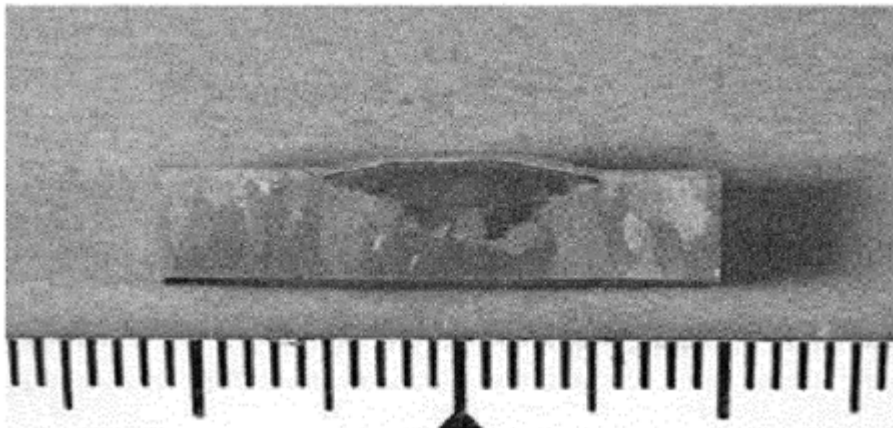


FIG. 34

EJEMPLO COMPARATIVO: N.º 613

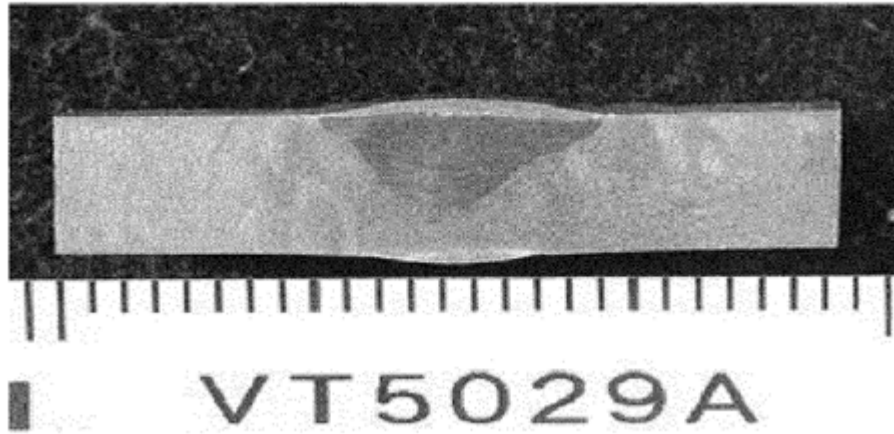


FIG. 35

EJEMPLO DE INVENCION: N.º 504

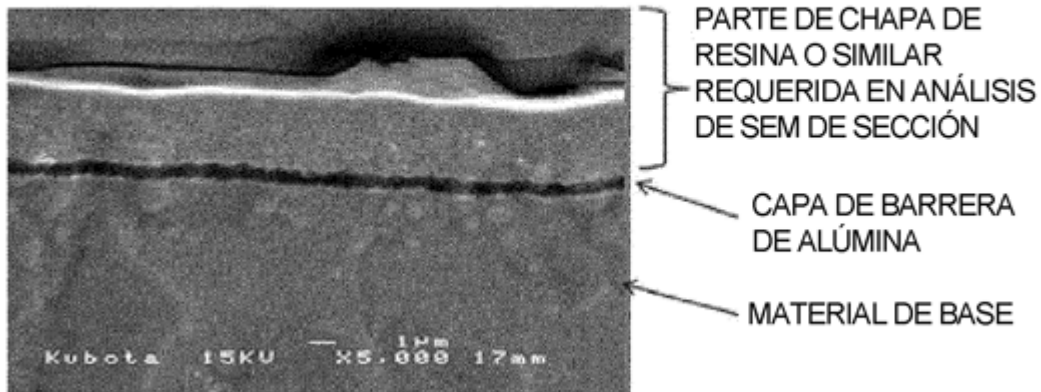


FIG. 36

EJEMPLO COMPARATIVO: N.º 613

