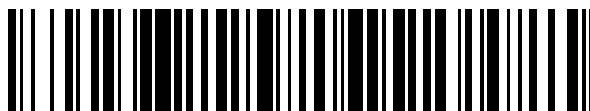


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 180**

51 Int. Cl.:

**C22C 19/05** (2006.01)  
**C22C 30/00** (2006.01)  
**C22C 38/00** (2006.01)  
**C22C 38/58** (2006.01)  
**B22D 13/02** (2006.01)  
**B22D 13/06** (2006.01)  
**B22D 13/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2015 PCT/JP2015/085655**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16104417**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2015 E 15872985 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3239311**

54 Título: **Tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina**

30 Prioridad:

**26.12.2014 JP 2014265938**

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

**09.10.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HASHIMOTO KUNIHIDE**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 786 180 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**

Tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina, y más específicamente a un tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina con una estructura estable en la superficie interior del tubo.

**Técnica anterior**

10 Una aleación resistente al calor a base de austenita que tiene una excelente resistencia a altas temperaturas es usada en tubos resistentes al calor a ser expuestos a una atmósfera de alta temperatura, tal como tubos de reacción para la producción de tubos de etileno o propileno y de descomposición usados para la descomposición térmica de hidrocarburos.

15 Si bien este tipo de aleación resistente al calor a base de austenita es usada en una atmósfera de alta temperatura, una porción de los componentes (por ej., Cr, Si, Al y Fe) contenidos en el material de base es oxidada, y por lo tanto una capa de óxido de metal es formada en la superficie. Esta capa de óxido sirve como una barrera y suprime la oxidación adicional del material de base.

20 Sin embargo, cuando es formada la capa de óxido de metal fabricada con óxidos de Cr (constituidos principalmente por Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de cromo)), una función para prevenir la entrada de oxígeno y de carbono es insuficiente debido a los óxidos que tienen una baja densidad, lo que provoca la oxidación interna del material de base en una atmósfera de alta temperatura y el engrosamiento de la capa de óxido. Además, es probable que la capa de óxido más gruesa sea eliminada durante ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento. Incluso en un caso en el que la capa de óxido no es eliminada, dado que la función para prevenir la entrada de oxígeno y de carbono de una atmósfera exterior es insuficiente, se produce una situación desventajosa en la que el oxígeno y el carbono pasan a través de la capa de óxido y provocan la oxidación interna o carburación del material de base.

25 Por esta razón, se ha hecho un intento de aumentar el contenido de Al en comparación con el de una aleación resistente al calor a base de austenita general para el propósito de formar una capa de óxido útil fabricada con alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con el fin de prevenir la carburación o la oxidación interna. Es sabido que los óxidos de Al tienen una alta densidad, lo que hace que sea difícil para el oxígeno y el carbono pasar a su través, y por lo tanto, es propuesto formar una capa de óxido que incluya alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como un componente principal (es decir, una "capa de barrera de alúmina") en la superficie interior del tubo (véanse los Documentos de Patente 1 y 2, por ejemplo).

30 El Documento de Patente 3 desvela un tubo de acero inoxidable revestido, consistiendo el tubo de acero en 18 a 38% de Cr, 18 a 48% de Ni, siendo el resto Fe y aditivos de aleación, que puede ser usado para la descomposición térmica de hidrocarburos tal como etano. Un revestimiento de protección interior comprende predominantemente alúmina.

35 El Documento de Patente 4 desvela un tubo bimetálico para el transporte de materias primas de hidrocarburos a través de las bobinas radiantes de hornos de proceso de refinería, que comprende una capa de tubo exterior que es formada a partir de aceros al carbono o aceros de bajo cromo, una capa de tubo interior es formada a partir de alúmina que forma una aleación a granel y una capa de óxido es formada en la superficie de la capa de tubo interior, en el que la capa de óxido comprende alúmina.

**Lista de citas**

**Documentos de patente**

- 40 [Documento de Patente 1]: JP S52-78612A
- [Documento de Patente 2]: JP S57-39159A
- [Documento de Patente 3]: WO 01/94664 A2
- [Documento de Patente 4]: WO 2012/054377 A1

**Sumario de la invención**

45 **Problema técnico**

50 Como resultado del aumento del contenido de Al, puede esperarse que una función de barrera mejore por la capa de barrera de alúmina. Sin embargo, Al es un elemento de formación de ferrita y, por lo tanto, un aumento en el contenido de Al provoca un problema en que son deterioradas las características mecánicas del tubo resistente al calor, tal como la resistencia a la rotura por fluencia y la ductilidad a la tracción, y un problema en que resulta deteriorada la capacidad de soldadura.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un tubo resistente al calor en el que favorablemente es proporcionada una capa de barrera de alúmina en la superficie interior de tubo y que es excelente en características mecánicas tal como resistencia a la rotura por fluencia y ductilidad a la tracción.

### **Solución al problema**

5 Un tubo resistente al calor de acuerdo con la presente invención es definido en la reivindicación 1. Esta comprende un tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina a ser usado para la descomposición térmica de hidrocarburos, incluyendo la capa de barrera de alúmina un óxido de Al y siendo proporcionada en una superficie interior de un cuerpo de tubo, en el que, en el cuerpo de tubo, un contenido de Al en un lado del diámetro interior es mayor que en un lado del diámetro exterior.

10 Cabe señalar que el lado del diámetro exterior se refiere a un lado circunferencial exterior del espesor de la sección transversal de un tubo resistente al calor que es mostrado en la FIG. 1, y el lado del diámetro interior se refiere a un lado circunferencial interior del mismo. Una porción cercana al centro del espesor de la sección transversal es tomada como el centro en una dirección del espesor (lado del diámetro intermedio).

15 En el cuerpo del tubo, el contenido de Al en el lado del diámetro interior es mayor que en el lado del diámetro exterior por un factor de 2 o más.

Es deseable que, en el cuerpo del tubo, el contenido de Al en el lado del diámetro interior sea mayor en 1,3% en masa o más que en el lado del diámetro exterior.

### **Efectos ventajosos de la invención**

20 Con el tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina de la presente invención, el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo del tubo es mayor que en el lado del diámetro exterior del mismo, y por lo tanto, una capa de barrera de alúmina puede ser formada favorablemente en la superficie interior del cuerpo del tubo por medio de calentamiento. En consecuencia, la superficie interior del tubo puesta en contacto con un gas de hidrocarburo a alta temperatura durante la descomposición térmica de hidrocarburos puede ser proporcionada con una excelente resistencia a la oxidación, resistencia a la carburación, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión, y similares.

25 Por otro lado, el contenido de Al en el lado del diámetro exterior del cuerpo del tubo es pequeño, y por lo tanto, puede ser evitado el deterioro de las características mecánicas tal como la resistencia a la rotura por fluencia y la ductilidad a la tracción debido al contenido de Al. Por otra parte, la reducción del contenido de Al en el lado del diámetro exterior del cuerpo del tubo hace que sea posible evitar el deterioro de la capacidad de soldadura en el lado del diámetro exterior del tubo.

30 Por consiguiente, dado que el tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina de la presente invención incluye el cuerpo de tubo en el que es proporcionada una capa de óxido que incluye alúmina ( $Al_2O_3$ ) como un componente principal en la superficie interior de tubo, y está proporcionado con resistencia a la oxidación mejorada, resistencia a la carburación, y similares, y excelentes características mecánicas tal como la resistencia a la rotura por fluencia, es preferente aplicar el tubo resistente al calor a un horno de calentamiento a ser usado en un ambiente de alta temperatura.

35 Además, en el tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina de la presente invención, el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo del tubo es incrementado, y por lo tanto, la capa de barrera de alúmina puede ser regenerada favorablemente por la acción del Al contenido incluso si es eliminada una porción de la capa de barrera de alúmina en el interior del tubo durante la operación o similar.

### **Breve descripción de los dibujos**

La FIG. 1 muestra un tubo resistente al calor que incluye una capa de barrera de alúmina de acuerdo con una realización de la presente invención y una vista en sección transversal del mismo.

45 La FIG. 2 es un diagrama explicativo de un aparato de colada centrífuga para fabricación de un tubo resistente al calor que incluye una capa de barrera de alúmina de acuerdo con una realización de la presente invención.

50 La FIG. 3 muestra fotografías SEM que muestran los estados de regeneración de las capas de barrera de alúmina de un ejemplo de la invención y un ejemplo comparativo. Las FIGS. 3(a) y 3(a') son fotografías SEM del ejemplo de la invención 7 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente, después del procesamiento de eliminación de la capa de barrera de alúmina, y las Figs. 3(b) y 3(b') son fotografías SEM del ejemplo de la invención 7 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente, después del procesamiento de regeneración de la capa de barrera de alúmina.

### **Descripción de realizaciones**

De aquí en adelante en la presente memoria, las realizaciones de la presente invención son descritas en detalle.

Un tubo resistente al calor de la presente invención es usado como un tubo de reacción para fabricación de etileno, un tubo de descomposición para descomposición térmica de hidrocarburos, y similares, y ha de ser proporcionado en un horno de calentamiento para fabricación de hidrocarburos, tal como etileno, por ejemplo.

- 5 Como es mostrado en la FIG. 1, en un tubo resistente al calor 10 de la presente invención, una capa de barrera de alúmina 14 que contiene un óxido de Al que incluye alúmina como componente principal está formada en la superficie interior de un cuerpo de tubo 12. El tubo resistente al calor 10 puede tener un diámetro interior de 30 a 300 mm, una longitud de 1.000 a 6.000 mm, y un espesor de 5 a 30 mm, por ejemplo. Será apreciado que no existe limitación a estas dimensiones.

**Colada centrífuga**

- 10 El tubo resistente al calor 10 puede ser fabricado por el uso de un aparato de colada centrífuga 20 como es mostrado en la FIG. 2. Por ejemplo, el aparato de colada centrífuga 20 puede tener una configuración en la que es proporcionada una estructura de metal tubular 22 que es girada a alta velocidad por medio de rodillos de una máquina de colada 21, y una aleación fundida 23 es vertida en la estructura de metal 22 de un cuchara de fundición 24 a través de un cubo de colada 25.

- 15 El tubo resistente al calor 10 de la presente invención es caracterizado porque el contenido de Al en el lado del diámetro interior (véase la FIG. 1) del cuerpo de tubo 12 es mayor que en el lado del diámetro exterior (véase la FIG. 1).

- 20 El contenido de Al en la aleación fundida vertido en la estructura de metal del cubo de colada es cambiado a lo largo del tiempo con el fin de aumentar el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo del tubo en comparación con el contenido en el lado del diámetro exterior, por lo que es posible fabricar el tubo resistente al calor de la presente invención. Por ejemplo, el tiempo de vertido es dividido en la primera etapa, la etapa intermedia, y la última etapa, y el contenido de Al en la aleación fundida en la etapa intermedia y/o la última etapa de colada aumenta en comparación con el de la primera etapa de colada, por lo que es posible fabricar el tubo resistente al calor de la presente invención. La primera etapa, la etapa intermedia, y la última etapa de colada pueden ser ajustadas por medio de la división del tiempo de la colada en tres etapas sustancialmente iguales, por ejemplo. Será apreciado que el tiempo de vertido puede ser dividido en la primera mitad y la segunda mitad de la colada, y puede ser aumentado el contenido de Al en la aleación fundida en la última mitad.

- 30 El contenido de Al en la aleación fundida en el cubo de colada puede ser ajustado por medio de la preparación de una cuchara de fundición que contiene una aleación fundida que incluye una pequeña cantidad de Al o ninguna cantidad de Al y una cuchara de fundición que contiene una aleación fundida que incluye una gran cantidad de Al. Alternativamente, en la etapa intermedia o la última etapa, el Al fundido puede ser añadido directamente a la cuchara de fundición o al cubo de colada por el uso de un cucharón, o un grumo de Al o una aleación de Al puede ser cargada en el cuchara de fundición.

- 35 El aumento del contenido de Al en la aleación fundida vertido en la estructura de metal en la etapa intermedia y/o la última etapa de colada como es descrito con anterioridad hace que sea posible aumentar el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo del tubo en el tubo resistente al calor fundido en comparación con el contenido en el lado del diámetro exterior.

- 40 Cabe señalar que el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo del tubo fundido a través de colada centrífuga también puede ser aumentado por medio del vertido de la aleación fundida que incluye una gran cantidad de Al sólo en la etapa intermedia, no en la etapa intermedia y la última etapa o sólo en la última etapa. La razón de esto es que la aleación fundida vertida en la etapa intermedia es mezclada con la aleación fundida vertida en la última etapa por convección de la aleación fundida.

El cuerpo del tubo está fabricado con una aleación resistente al calor que contiene al menos Cr en una cantidad de 15 a 50%, Ni en una cantidad de 18 a 70%, y Al en una cantidad de 1 a 6%.

- 45 Es deseable que el cuerpo del tubo esté fabricado con una aleación resistente al calor que contiene C en una cantidad de 0,05 a 0,7%, Si en una cantidad mayor que 0% a 2,5% o menor, Mn en una cantidad mayor que 0% a 5% o menor, Cr en una cantidad de 15 a 50%, Ni en una cantidad de 18 a 70%, Al en una cantidad de 1 a 6%, un elemento de tierras raras en una cantidad de 0,005 a 0,4%, y W en una cantidad de 0,5 a 10% y/o Mo en una cantidad de 0,1 a 5%, y Fe e impurezas inevitables como el resto.

- 50 Es deseable que la aleación resistente al calor anterior contenga al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Nb en una cantidad de 0,1 a 3%, Ti en una cantidad de 0,01 a 0,6%, y Zr en una cantidad de 0,01 a 1%.

Puede ser usado al menos un elemento de tierras raras seleccionado de La, Y, y Ce.

Es deseable que la aleación resistente al calor anterior contenga B en una cantidad de 0,001 a 0,5%.

Además, es deseable que la aleación resistente al calor anterior contenga N en una cantidad de 0,005 a 0,2%.

Además, es deseable que la aleación resistente al calor anterior contenga Ca en una cantidad de 0,001 a 0,5%.

**Explicación de las razones para restricciones de componentes**

Cr: de 15 a 50%

5 El contenido de Cr es ajustado en 15% o más con el fin de contribuir a la mejora de la resistencia a altas temperaturas y la resistencia a la oxidación cíclica. Sin embargo, si el contenido es demasiado grande, resulta deteriorada la resistencia a la rotura por fluencia a altas temperaturas, y por lo tanto, el límite superior es ajustado en 50%. Cabe señalar que el contenido de Cr de 20 a 45% es más deseable.

Ni: de 18 a 70%

10 Ni es un elemento que es necesario para garantizar la resistencia a la oxidación cíclica y la estabilidad de una estructura de metal. Si el contenido de Ni es pequeño, el contenido de Fe relativamente llega a ser grande. Como resultado, es probable que sea formado un óxido de Cr-Fe-Mn en la superficie del cuerpo de colada, inhibiendo de ese modo la formación de la capa de barrera de alúmina. Por lo tanto, el contenido de Ni es ajustado en al menos 18%. Incluso si el contenido de Ni supera 70%, es imposible obtener la eficacia correspondiente a la cantidad en aumento, y por lo tanto, el límite superior es ajustado en 70%. Cabe señalar que el contenido de Ni de 20 a 50% es más deseable.

15 Al: de 1 a 6%

20 El contenido de Al se refiere a un contenido promedio en la totalidad del cuerpo de tubo. Es decir, en la presente invención, el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo del tubo en el tubo resistente al calor es aumentado en comparación con el contenido en el lado del diámetro exterior como es descrito con anterioridad, y por lo tanto, cuando el contenido de Al es de 3%, por ejemplo, el contenido de Al en el lado del diámetro interior es mayor que 3%, mientras que el contenido de Al en el lado del diámetro exterior es menor que 3%.

25 La razón de la adición de Al es la formación de una capa de barrera de alúmina que tiene una excelente resistencia a la oxidación, resistencia a la carburación, resistencia al coque, y similares en la superficie interior del cuerpo de tubo. Por otro lado, un aumento en el contenido de Al provoca el deterioro de las características mecánicas tal como la resistencia a la rotura por fluencia y una característica de tracción, y el deterioro de la capacidad de soldadura. Por lo tanto, en la presente invención, el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo de tubo es mayor que en el lado del diámetro exterior como es descrito con anterioridad.

30 El contenido de Al es ajustado en al menos 1% con el fin de formar favorablemente la capa de barrera de alúmina en el lado del diámetro interior del cuerpo de tubo. Sin embargo, si el contenido de Al supera 6%, un efecto de formación de la capa de barrera de alúmina en el lado del diámetro interior del cuerpo de tubo es sustancialmente saturado, y por lo tanto, el límite superior es ajustado en 6% en la presente invención. Cabe señalar que el contenido de Al de 2,0 a 4,0% es más deseable.

35 En el cuerpo de tubo, el contenido de Al en el lado del diámetro interior preferentemente es ajustado para que sea mayor que en el lado del diámetro exterior por un factor de 2 o más, deseablemente 2,5, y más preferentemente 4,0. El ajuste del contenido de Al de esta manera hace que sea posible formar favorablemente la capa de barrera de alúmina en la superficie interior del cuerpo del tubo y evitar el deterioro de las características mecánicas del cuerpo de tubo.

40 Un ajuste es realizado en el cuerpo del tubo de manera tal que el contenido de Al en el lado del diámetro interior preferentemente sea mayor que 1,3% en masa o más, y más deseablemente mayor que 2,0% en masa o más que en el lado del diámetro exterior. Cabe señalar que, en la presente memoria descriptiva, “%” se refiere a “% en masa” a menos que se indique lo contrario. El ajuste del contenido de Al de esta manera hace que sea posible formar favorablemente la capa de barrera de alúmina en la superficie interior del cuerpo de tubo y evitar el deterioro de las características mecánicas del cuerpo de tubo.

45 Además, es preferente que el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo del tubo sea ajustado en 1,5% o más, y el contenido de Al en el lado del diámetro exterior de la misma sea ajustado en 5% o menos. Cuando el contenido de Al en el lado del diámetro interior es menor que el límite inferior, no es formada una capa de barrera de alúmina favorable, y cuando el contenido de Al en el lado del diámetro exterior excede el límite superior, es difícil mantener las características mecánicas.

C: de 0,05 a 0,7%

50 C actúa para mejorar la capacidad de colada y mejorar la resistencia a la rotura por fluencia a altas temperaturas. Por lo tanto, el contenido de C es ajustado en al menos 0,05%. Sin embargo, si el contenido es demasiado grande, es probable que sea formado extensamente un carburo primario de Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, y por lo tanto el movimiento de Al, que forma la capa de barrera de alúmina, es suprimido en el material de base. Como resultado, Al es suministrado de manera insuficiente a la porción de superficie de un cuerpo de colada y la capa de barrera de alúmina localmente es dividida, y por lo tanto, resulta deteriorada la continuidad de la capa de barrera de alúmina. Por otra parte, un carburo secundario es depositado de manera excesiva para provocar el deterioro de la ductilidad a la tracción y la tenacidad. Por lo tanto,

55

el límite superior es ajustado en 0,7%. Cabe señalar que el contenido de C de 0,2 a 0,6% es más deseable.

Si: más de 0% a 2,5% o menos

5 Si está contenido con el propósito de usar Si como desoxidante para la aleación fundida y mejorar la fluidez de la aleación fundida. Si el contenido es demasiado grande, resulta deteriorada la resistencia a la rotura por fluencia a altas temperaturas, o Si es oxidado para formar una capa de óxido que tiene una baja densidad, y por lo tanto, el límite superior es ajustado en 2,5%. Cabe señalar que el contenido de Si de 2% o menos es más deseable.

Mn: más de 0% a 5% o menos

10 Mn está contenido con el propósito de usar Mn como desoxidante para la aleación fundida y fijar S en la aleación fundida. Si el contenido es demasiado grande, es deteriorada la resistencia a la rotura por fluencia a altas temperaturas, y por lo tanto, el límite superior es ajustado en 5%. Cabe señalar que el contenido de Mn de 1,6% o menos es más deseable.

Elemento de tierras raras: de 0,005 a 0,4%

15 El término "elemento de tierras raras" significa 17 elementos que incluyen 15 elementos de la serie de lantánidos que oscilan de La a Lu en la tabla periódica, e Y y Sc. Es preferente que al menos un elemento de tierras raras seleccionado del grupo que consiste en La, Y y Ce esté contenido en la aleación resistente al calor de la presente invención. El elemento de tierras raras contribuye a la formación de la capa de barrera de alúmina y la mejora de la estabilidad de la misma.

20 Cuando la capa de barrera de alúmina es formada por medio del calentamiento en una atmósfera oxidante a alta temperatura, el elemento de tierras raras que está contenido en una cantidad de 0,005% o más efectivamente contribuye a la formación de la capa de barrera de alúmina.

Por otro lado, si el contenido es demasiado grande, la ductilidad a la tracción y la tenacidad resultan deterioradas, y por lo tanto, el límite superior es ajustado en 0,4%.

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

25 W y Mo forman una solución sólida en una matriz y fortalecen una fase de austenita en la matriz, para de este modo mejorar la resistencia a la rotura por fluencia. Al menos uno de W y Mo está contenido con el fin de conseguir esta eficacia. El contenido de W es ajustado en 0,5% o más, y el contenido de Mo es ajustado en 0,1% o más.

30 Sin embargo, si el contenido de W y el contenido de Mo son demasiado grandes, resulta deteriorada la ductilidad a la tracción y resulta deteriorada la resistencia a la carburación. Además, como en el caso en que el contenido de C es grande, es probable que un carburo primario de  $(Cr, W, Mo)_7C_3$  sea extensamente formado, y por lo tanto el movimiento de Al, que forma la capa de barrera de alúmina, en el material de base es suprimido. Como resultado, Al es suministrado de manera insuficiente a la porción de superficie del cuerpo de colada y la capa de barrera de alúmina es dividida localmente, y por lo tanto es probable que sea alterada la continuidad de la capa de barrera de alúmina. Además, dado que W y Mo tienen un gran radio atómico, cuando es formada una solución sólida en la matriz, el movimiento de Al en el material de base es suprimido y es inhibida la formación de la capa de barrera de alúmina. Por lo tanto, el contenido de W es ajustado en 10% o menos, y el contenido de Mo es ajustado en 5% o menos. Cabe señalar que cuando están contenidos ambos elementos, el contenido total es ajustado preferentemente a 10% o menos.

Además, los siguientes componentes pueden estar contenidos.

40 Al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Nb en una cantidad de 0,1 a 3%, Ti en una cantidad de 0,01 a 0,6%, y Zr en una cantidad de 0,01 a 1%.

45 Nb, Ti, y Zr son elementos que son propensos a formar carburos, y formar soluciones menos sólidas en la matriz que W y Mo. Por lo tanto, Nb, Ti, y Zr no exhiben ninguna acción particular de formación de la capa de barrera de alúmina, pero mejoran la resistencia a la rotura por fluencia. Al menos uno de Ti, Zr y Nb puede estar contenido como sea necesario. El contenido de Nb es ajustado en 0,1% o más, y el contenido de Ti y el contenido de Zr son ajustados en 0,01% o más.

Sin embargo, si son añadidos en exceso, resulta deteriorada la ductilidad a la tracción. Además, Nb reduce la resistencia a la eliminación de la capa de barrera de alúmina. Por lo tanto, el límite superior del contenido de Nb es ajustado en 1,8%, y los límites superiores del contenido de Ti y el contenido de Zr son ajustados en 0,6%.

B: de 0,001 a 0,5%

50 Dado que B presenta una acción de refuerzo de los límites de las partículas del cuerpo de colada, B puede estar contenido, de acuerdo con lo necesario. Cabe señalar que si el contenido de B es grande, resulta deteriorada la resistencia a la rotura por fluencia, y por lo tanto, el contenido de B es ajustado en 0,5% o menos, incluso en el caso

en que sea añadido B.

N: de 0,005 a 0,2%

5 N forma una solución sólida en una matriz de aleación y mejora la resistencia a la tracción a alta temperatura. Sin embargo, el contenido de N es grande, N es unido a Al para formar AlN, y deteriora la ductilidad a la tracción. Por lo tanto, el contenido de N es ajustado en 0,2% o menos. El contenido de N de 0,06 a 0,15% es preferente.

Ca: de 0,001 a 0,5%

10 Ca sirve como un elemento de desulfuración o un elemento desoxidante. Por lo tanto, Ca contribuye a la mejora de los rendimientos de Ti y Al. Este efecto puede ser obtenido cuando es añadido Ca en una cantidad de 0,001% o más. Sin embargo, si se añade una gran cantidad de Ca, resulta deteriorada la capacidad de soldadura, y por lo tanto, Ca es añadido en una cantidad de 0,5% o menos.

En el tubo resistente al calor de la presente invención, la aleación resistente al calor que constituye el cuerpo de tubo incluye los componentes descritos con anterioridad y Fe como el resto. P, S, y otras impurezas que son mezcladas inevitablemente en la aleación cuando es fundida la aleación pueden estar presentes a condición de que el contenido de tales impurezas esté dentro de un intervalo que por lo general es admisible para este tipo de material de aleación.

15 En el cuerpo de tubo obtenido, el contenido de Al en el lado del diámetro interior es mayor que en el lado del diámetro exterior.

#### **Procesamiento de mecanizado**

20 Una capa poco sólida que tiene protuberancias y depresiones o de manera no uniforme incluye impurezas está presente en la superficie interior del cuerpo de tubo obtenido a través de colada centrífuga, y por lo tanto, el procesamiento de mecanizado es realizado en esta capa poco sólida. Cabe señalar que el procesamiento de mecanizado incluye, preferentemente, el procesamiento de pulido que es realizado de manera tal que la rugosidad superficial (Ra) de la superficie interior del cuerpo de tubo sea de 0,05 a 2,5 µm. El ajuste de la rugosidad de la superficie (Ra) como es mencionado con anterioridad hace que sea posible suprimir la formación de óxidos de Cr (por ej., Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en la superficie interior del cuerpo de tubo.

#### **Procesamiento con calor**

25 La capa de barrera de alúmina es formada sobre la superficie interior del cuerpo de tubo por medio del calentamiento del cuerpo de tubo en una atmósfera oxidante después de que el procesamiento de mecanizado es realizado en la superficie interior. Cabe señalar que este procesamiento con calor también puede ser realizado como una etapa independiente o puede ser realizado en una atmósfera de alta temperatura en la que es usado el cuerpo de tubo instalado en un horno de calentamiento.

El procesamiento con calor es realizado en una atmósfera oxidante. La "atmósfera oxidante" se refiere a un ambiente oxidante en el que son mezclados un gas oxidante que contiene oxígeno en una cantidad de 20% en volumen o más, vapor y CO<sub>2</sub>. El procesamiento con calor es realizado a una temperatura de 900 °C o mayor, preferentemente 1000 °C o mayor, y más preferentemente de 1050 °C o mayor, y el tiempo de calentamiento es de una hora o más.

35 Cuando es realizado el procesamiento con calor, la superficie interior del cuerpo de tubo entra en contacto con el oxígeno para oxidar Al, Cr, Ni, Si y Fe que han sido difundidos en la superficie de la matriz, y una capa de óxido es formada de este modo. Cuando el procesamiento de calor es realizado dentro del intervalo de temperatura anterior, Al forma óxidos antes que Cr, Ni, Si y Fe.

40 En la presente invención, el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo del tubo es grande, y por lo tanto, el Al ubicado cerca de la superficie interior del cuerpo del tubo es unido favorablemente al oxígeno por medio de calentamiento como es descrito con anterioridad, para formar, como la capa de óxido, una capa de barrera de alúmina que incluye un óxido de Al (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como componente principal.

45 Cuando el cuerpo de tubo es calentado como es descrito con anterioridad, una capa de barrera de alúmina es formada favorablemente en la superficie interior debido a que el contenido de Al en el lado del diámetro interior es grande, mientras que el cuerpo de tubo forma un tubo resistente al calor que es excelente en cuanto a las características mecánicas tal como la resistencia a la rotura por fluencia y la ductilidad a la tracción debido a que el contenido de Al en el lado del diámetro exterior es pequeño.

50 Al es un componente que provoca la soldadura defectuosa y reduce la capacidad de soldadura. Sin embargo, en el tubo resistente al calor de la presente invención, el contenido de Al en el lado del diámetro exterior es pequeño, por lo que es posible suprimir el deterioro de la capacidad de soldadura cuando el tubo resistente al calor está instalado en un horno de calentamiento.

Cuando el tubo resistente al calor de la presente invención es usado en una atmósfera de alta temperatura, pueden ser mantenidas una excelente resistencia a la oxidación, resistencia a la carburación, resistencia a la nitruración, y

resistencia a la corrosión durante un largo período de tiempo debido a que la capa de barrera de alúmina formada sobre la superficie interior y las características mecánicas son excelentes. Además, cuando el tubo resistente al calor está instalado en un horno de calentamiento, la capacidad de soldadura también es excelente. En consecuencia, la vida útil del tubo resistente al calor puede ser mejorada significativamente, y la eficiencia de la operación puede ser mejorada a un nivel tan alto como sea posible.

**Ejemplos**

Es producida una aleación fundida a través de fusión atmosférica en un horno de fusión por inducción de alta frecuencia, y el aparato de colada centrífuga mostrado en la FIG. 2 es usado para formar cuerpos de tubo con las composiciones de aleación mostradas en la Tabla 1 a continuación (unidad: %; cabe señalar que un contenido promedio es usado para Al) en las siguientes condiciones, seguido por el procesamiento de mecanizado. Cada uno de los cuerpos de tubo tiene un diámetro interior de 80 mm, un diámetro exterior de 100 mm, y una longitud de 250 mm antes del procesamiento de mecanizado. Cabe señalar que el símbolo “-” mostrado en la Tabla 1 significa que el componente no está contenido en el cuerpo de tubo o está contenido inevitablemente en el cuerpo de tubo.

Tabla 1

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Al	Nb	Ti	N	Zr	La	Y	B	Ce	Ca
Ej. Inv. 1	0,6	0,3	0,5	30	42	0,5	-	1	1,5	-	-	-	-	0,1	-	-	-
Ej. Inv. 2	0,5	0,6	0,6	37	40	2,5	-	4	0,5	0,1	-	-	0,1	-	0,01	-	-
Ej. Inv. 3	0,45	0,5	0,3	24	35	3,3	-	6	0,8	0,15	-	0,2	0,03	-	-	-	0,05
Ej. Inv. 4	0,2	0,3	0,5	45	33	0,3	-	2	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-
Ej. Inv. 5	0,4	0,8	0,8	25	20	0,5	2	5	0	0	-	-	0,1	-	-	-	-
Ej. Inv. 6	0,4	0,3	0,5	20	46	1,4	-	2	0,8	0,1	-	-	0,05	0,05	-	0,05	-
Ej. Inv. 7	0,5	0,5	3	24	34	-	1	3	-	0,15	-	0,1	0,03	-	-	-	-
Ej. Comp. 1	0,3	0,8	0,4	20	37	0,1	-	1	-	-	-	0,1	-	0,05	-	-	-
Ej. Comp. 2	0,5	0,6	0,6	24	34	0,2	1	4	-	0,1	0,05	0,2	-	0,1	0,01	-	-

Cada uno de los cuerpos de tubo de los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos es producido por el ajuste del peso total de la aleación fundida a ser vertida en un cubo de colada a 40 kg, la preparación de tres tipos de aleación fundida que incluyen una aleación fundida de primera etapa, una aleación fundida de etapa intermedia, y una aleación fundida de última etapa en la que los contenidos de Al (entradas de Al) son diferentes o iguales a los mostrados en la Tabla 2 a continuación, y el vertido de la aleación fundida de la primera etapa, seguido por el vertido de la aleación fundida de la etapa intermedia y la aleación fundida de la última etapa, en este orden. Cabe destacar que la razón por la que la composición del cuerpo de tubo fabricado es incompatible con el peso total de la aleación y la entrada de Al es porque una porción de Al resultó adherida a un cucharón o un crisol y se mantuvo en el mismo.

Tabla 2

Entrada de Al (kg)			
	Aleación fundida en primera etapa	Aleación fundida en etapa intermedia	Aleación fundida en última etapa
Ej. Inv. 1	0	0	0,5
Ej. Inv. 2	0	1,0	0
Ej. Inv. 3	0	1,0	0,5
Ej. Inv. 4	0	0	0,8
Ej. Inv. 5	0	1,3	0
Ej. Inv. 6	0	0,8	0



Entrada de Al (kg)			
	Aleación fundida en primera etapa	Aleación fundida en etapa intermedia	Aleación fundida en última etapa
Ej. Inv. 7	0	1,0	0
Ej. Comp. 1	0,5	0	0
Ej. Comp. 2	1,5	0	0

En cuanto al tiempo de vertido, el tiempo total de la primera etapa, la etapa intermedia, y la última etapa es ajustado en 14 a 16 segundos. Desde el segundo cero hasta el quinto segundo es la primera etapa, desde el quinto segundo hasta el séptimo segundo es la etapa intermedia, y desde el séptimo segundo en adelante es la última etapa.

- 5 Después de la colada centrífuga, el procesamiento de superficie interior de 2,5 mm es realizado sobre la capa poco sólida en el lado de la superficie interior de cada cuerpo de tubo obtenido de manera tal que el espesor sea de 7,5 mm, y el pulido con papel es realizado de manera tal que la rugosidad superficial (Ra) de la superficie interior sea de 2,0 µm.

- 10 Después, con respecto a los ejemplos de la invención 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 y 2, es medido el contenido de Al en tres puntos ubicados respectivamente en el lado del diámetro exterior, en el centro en una dirección del espesor (lado del diámetro medio), y en el lado del diámetro interior. La medición es realizada por el uso de un aparato de análisis de rayos X fluorescente después de que el cuerpo del tubo haya sido cortado, las superficies en el lado del diámetro exterior y el lado del diámetro interior son pulidas con el fin de reducir el espesor de 1 a 2 mm, y el lado del diámetro medio es pulido después del corte. La medición es realizada en seis posiciones en total, es decir, dos posiciones en cada uno de los tres puntos que son porciones cerca de los dos extremos y el centro en la dirección longitudinal. La Tabla 3 muestra los contenidos promedios de Al (unidad: %) en los ejemplos de la invención 1 a 3 y el ejemplo comparativo 1 de los cuerpos de tubo medidos.

Tabla 3

	Ej. Inv. 1	Ej. Inv. 2	Ej. Inv. 3	Ej. Comp. 1
Lado del diámetro exterior	0,48	1,40	2,88	1,00
Lado del diámetro medio	1,38	5,24	6,36	1,00
Lado del diámetro interior	1,85	6,36	7,34	1,00

- 20 Los contenidos de Al obtenidos a través de las mediciones anteriores son usados para calcular una relación entre el contenido de Al en el lado del diámetro interior con respecto al contenido en el lado del diámetro exterior (relación de contenido interior-exterior), y una relación entre el contenido de Al en el lado del diámetro medio con respecto al contenido en el lado del diámetro exterior (relación de contenido intermedio-exterior). La Tabla 4 muestra los resultados.

- 25

Tabla 4

	Ej. Inv. 1	Ej. Inv. 2	Ej. Inv. 3	Ej. Inv. 4	Ej. Inv. 5	Ej. Inv. 6	Ej. Inv. 7	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2
Relación de contenido interior-exterior	3,85	4,56	2,55	3,20	2,93	2,65	4,87	1,00	1,00
Relación de contenido medio-exterior	2,88	3,75	2,21	2,53	2,30	2,09	3,63	1,00	0,99
Regeneración de capa	B	A	A	B	A	B	A	C	B
Ductilidad a la tracción	7,2%	6,4%	3,6%	10,4%	4,0%	11,2%	8,4%	9,2%	2,8%
Evaluación comprensiva	A	A	A	A	A	A	A	B	B

Como es mostrado en las Tablas 3 y 4, los contenidos de Al en el lado del diámetro interior y el lado del diámetro medio son mayores que en el lado del diámetro exterior en todos los ejemplos de la invención 1 a 7. La razón de esto es que la aleación fundida que contiene una gran cantidad de Al es usada en la etapa intermedia y/o la última etapa de la colada en los ejemplos de la invención. Por otra parte, en los ejemplos comparativos 1 y 2, los contenidos de Al en el lado del diámetro interior y el lado del diámetro medio son iguales que en el lado del diámetro exterior, o el contenido de Al en el lado del diámetro medio es menor que en el lado del diámetro exterior. La razón de esto es que Al es vertido en la primera etapa de colada en los ejemplos comparativos, y Al es difundido de manera uniforme en la aleación fundida en el cubo de colada.

Por ejemplo, el contenido de Al en el ejemplo de la invención 1 y el ejemplo comparativo 1 es de 1%, pero las Tablas 3 y 4 muestran que el contenido de Al en el lado del diámetro exterior en el ejemplo de la invención 1 es menor que en el ejemplo comparativo 1, y los contenidos de Al en el lado del diámetro medio y el lado del diámetro interior pueden ser aumentado. Lo mismo aplica al ejemplo de la invención 2 y el ejemplo comparativo 1.

#### **Procesamiento de conformación de la capa de barrera de alúmina**

Los cuerpos de tubo de los ejemplos de la invención 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 y 2 son calentados en la atmósfera (que contiene oxígeno en una cantidad de aproximadamente 21%) a 950 °C durante 24 horas y después son enfriados en el horno.

Las secciones transversales de las superficies interiores de los cuerpos de tubo obtenidos son observadas por el uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Los resultados muestran que, en todos los ejemplos de la invención 1 a 7 y el ejemplo comparativo 2, es formada una capa de barrera de alúmina de 80% de área o mayor. Por otra parte, en el ejemplo comparativo 1, es formada una capa de barrera de alúmina menor que 80% de área. La razón de esto es que, en todos los ejemplos de la invención 1 a 7 y el ejemplo comparativo 2, el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo del tubo puede ser aumentado, y en el ejemplo comparativo 1, el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo del tubo es tan pequeño como 1%.

Cabe señalar que cuando son comparados los ejemplos de la invención 1 a 7 y el ejemplo comparativo 2, la capa de barrera de alúmina es formada sobre sustancialmente la totalidad de la superficie en los ejemplos de la invención 2, 3, 5, y 7.

#### **Procesamiento de eliminación de la capa de barrera de alúmina**

Con respecto a los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos, la capa de barrera de alúmina formada sobre la superficie interior del cuerpo del tubo es eliminada en las siguientes condiciones con el fin de determinar si es formada nuevamente una capa de barrera de alúmina favorable o no en una posición en la que la capa de barrera de alúmina había sido eliminada.

Las condiciones de eliminación eran las siguientes: todos los cuerpos de tubo son calentados en la atmósfera (que contiene oxígeno en una cantidad de aproximadamente 21%) a 1200 °C (que es superior a la temperatura de operación de un horno de calentamiento para la fabricación de etileno) durante 60 horas y después son enfriados en el horno. Como resultado, mientras el cuerpo de tubo es enfriado, la capa de barrera de alúmina es eliminada de la superficie interior del cuerpo de tubo debido a la diferencia en el porcentaje de contracción por calor entre el cuerpo del tubo y la capa de barrera de alúmina.

Las FIGS. 3(a) y 3(a') son fotografías SEM de los cuerpos de tubo 12 del ejemplo de la invención 7 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente, después del procesamiento de eliminación de la capa de barrera de alúmina. Estas fotografías muestran que un óxido de Al ( $Al_2O_3$ ) en la superficie interior del cuerpo de tubo 12 no adopta una forma en capas, y sólo una porción del óxido de Al es mantenida en la superficie interior del cuerpo de tubo 12.

#### **Procesamiento de regeneración de la capa de barrera de alúmina**

Después, los cuerpos de tubo sobre los que había sido realizado el procesamiento de eliminación de la capa de barrera de alúmina anterior son calentados en la atmósfera (que contiene oxígeno en una cantidad de aproximadamente 21%) a 950 °C durante 24 horas y después son enfriados en el horno. Es observada la superficie interior del cuerpo de tubo para verificar si es formada o no una capa de barrera de alúmina nuevamente sobre este.

La Tabla 4 (regeneración de capa) anterior muestra los resultados. En la Tabla 4, la letra "A" muestra que una capa de barrera de alúmina es regenerada sobre sustancialmente la totalidad de la superficie interior (90% de área o más) del cuerpo de tubo, la letra "B" significa que es formado un óxido de Al de 80% de área o más y menos de 90% de área, y no es regenerado un óxido de Al o son formados óxidos de Cr en el área restante, y la letra "C" significa que es regenerado un óxido de Al menor que 80% de área, y no es regenerado un óxido de Al o son formados óxidos de Cr en el área restante.

Como es mostrado en la Tabla 4, los ejemplos de la invención 2, 3, 5 y 7 son evaluados como "A" para la regeneración de capa, lo que significa que es regenerada sustancialmente la totalidad de la capa de barrera de alúmina. Esto es debido a que los contenidos de Al en el lado del diámetro interior de los cuerpos del tubo de estos ejemplos de la

invención son de 4,0% o mayores. El Al contenido en una gran cantidad en el lado del diámetro interior unido al oxígeno tomado a través del procesamiento de calor, y por lo tanto es regenerada una capa de barrera de alúmina favorable. Los ejemplos de la invención 1, 4, y 6 y el ejemplo comparativo 2 son inferiores a los ejemplos de la invención anteriores, y son evaluados como "B" para la regeneración de capa, lo que significa que una capa de barrera de alúmina de 80% de área o mayor puede ser regenerada. Por otra parte, el ejemplo comparativo 1 es evaluado como "C" para la regeneración de capa debido a que el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo del tubo es pequeño, lo que significa que una capa de barrera de alúmina es regenerada de manera insuficiente.

Las FIGS. 3(b) y 3(b') son fotografías SEM de las superficies interiores de los cuerpos de tubo 12 del ejemplo de la invención 7 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente, después del procesamiento de regeneración de la capa de barrera de alúmina. En el ejemplo de la invención 7, la capa de barrera de alúmina 14 constituida por un óxido de Al ( $Al_2O_3$ ) es observada en sustancialmente la totalidad de la superficie del cuerpo de tubo 12, y no es observada la formación de óxidos de Cr. Por otro lado, como es mostrado en la FIG. 3(b'), en el ejemplo comparativo 1, un óxido de Al es regenerado parcialmente, y también son formados óxidos de Cr. Se presume que el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo de tubo del ejemplo comparativo 1 es tan pequeño como 1%, y por lo tanto, Cr, Ni, Si, Fe, y similares forman óxidos, mientras es formado un óxido de Al.

Son presentadas discusiones del procesamiento de regeneración de la capa de barrera de alúmina anterior. Ha sido descubierto que incluso cuando es eliminada la capa de barrera de alúmina por una razón u otra, mientras que cada uno de los ejemplos de la invención es usado en un aparato de fabricación de etileno, la capa de barrera de alúmina puede ser regenerada inmediatamente, y pueden ser proporcionadas resistencia a la oxidación, resistencia a la carburación, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión, resistencia al coque, y similares.

### **Pruebas de tensión**

Son producidas piezas de prueba a partir de los cuerpos de tubo de los ejemplos de la invención 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 y 2, y las pruebas de tensión son llevadas a cabo sobre las mismas para medir la ductilidad a la tracción.

El cuerpo de tubo es cortado en la dirección de espesor, y la pieza de prueba es producida en base a JIS Z 2201 (pieza de prueba plana). La distancia entre las marcas en la dirección del espesor de la pieza de prueba es  $5,65\sqrt{S}$  (S: área de sección transversal). Las pruebas de tensión son realizadas de acuerdo con JIS Z 2241 (procedimiento de pruebas de tensión de materiales metálicos). Cabe señalar que la prueba es realizada a temperatura ambiente debido a que puede observarse una clara diferencia en comparación con un caso en el que la prueba es realizada a una temperatura elevada. La Tabla 4 (Ductilidad a la tracción) anterior muestra los resultados.

La Tabla 4 muestra que los ejemplos de la invención 1, 2, 4, 6, y 7 y el ejemplo comparativo 1 tienen una ductilidad a la tracción mayor que 6% y por lo tanto son favorables. Los ejemplos de la invención 3 y 5 tienen una ductilidad a la tracción mayor que 3% y por lo tanto también son favorables. Por otra parte, el ejemplo comparativo 2 tiene una ductilidad a la tracción menor que 3%.

La razón de esto es que los contenidos de Al sobre el lado del diámetro exterior pueden ser reducidos en los ejemplos de la invención y el ejemplo comparativo 1. Por otro lado, en el ejemplo comparativo 2, el contenido de Al en el lado del diámetro exterior era grande. Por lo tanto, Al actúa como un elemento de formación de ferrita y, además, es depositado un compuesto de Ni y Al, lo que provoca el deterioro de la ductilidad a la tracción.

A partir de estos resultados, es descubierto que la reducción de los contenidos de Al en el lado del diámetro exterior de los cuerpos de tubo de los ejemplos de la invención hace posible prevenir el deterioro de las características mecánicas tal como la resistencia a la rotura por fluencia y la ductilidad a la tracción.

### **Evaluación exhaustiva**

Los ejemplos de la invención y ejemplos comparativos son evaluados de manera exhaustiva. La evaluación exhaustiva es determinada de la siguiente manera: en un caso en el que es formada una capa de barrera de alúmina de 80% de área o mayor a través de la capa de barrera de alúmina de procesamiento de formación, es regenerada la capa de 80% de área o mayor (la evaluación para la regeneración de capa era de "A" o "B") a través del procesamiento de regeneración de la capa de barrera de alúmina, y la ductilidad a la tracción medida en las pruebas de tensión es de 3% o mayor, la evaluación exhaustiva es "A", y en un caso en el que al menos uno de los criterios anteriores no es satisfecho, la evaluación exhaustiva es "B".

Como es mostrado en la Tabla 4 (Evaluación exhaustiva), la evaluación exhaustiva es de "A" para todos los ejemplos de la invención, y estos resultados muestran que los ejemplos de la invención tienen una alta capacidad de formar y regenerar la capa de barrera de alúmina y una alta ductilidad a la tracción. La razón por la que la capacidad de formar y regenerar la capa de barrera de alúmina puede ser mejorada es que puede ser aumentado el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo de tubo. Además, la razón por la que pueden ser proporcionadas excelentes características mecánicas es que puede ser reducido el contenido de Al en el lado del diámetro exterior del cuerpo de tubo. Ha sido descubierto a partir de la descripción anterior que el contenido de Al en el lado del diámetro interior del cuerpo de tubo preferentemente es mayor que en el lado del diámetro exterior por un factor de 2 o más, y el contenido

de Al en el lado del diámetro interior preferentemente es mayor en 1,3% en masa o más que en el lado del diámetro exterior.

5 Por otro lado, con respecto al ejemplo comparativo 1 en el que el contenido de Al en el cuerpo de tubo apenas es reducido, las características mecánicas pueden ser aseguradas, pero la capacidad de formar y regenerar la capa de barrera de alúmina resulta deteriorada, y por lo tanto, la evaluación exhaustiva es "B". Con respecto al ejemplo comparativo 2 en el que el contenido de Al en el cuerpo de tubo apenas es incrementado, la capacidad de formar y regenerar la capa de barrera de alúmina puede ser mejorada, pero las características mecánicas resultan deterioradas, y por lo tanto, la evaluación exhaustiva es "B". Además, con respecto al ejemplo comparativo 2, el contenido de Al en el lado del diámetro exterior es grande, y por lo tanto, la capacidad de soldadura no es favorable. Por consiguiente, cuando son evaluados de manera exhaustiva como tubos resistentes al calor a ser usados en un ambiente de alta temperatura, estos ejemplos comparativos son inferiores a los ejemplos de la invención.

15 Como es descrito con anterioridad, con el tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina de la presente invención, es menos probable que la capa de barrera de alúmina sea eliminada incluso cuando sea sometida a ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento. Incluso si la capa de barrera de alúmina es eliminada, la capa de barrera de alúmina es regenerada inmediatamente. Por consiguiente, incluso cuando es usado en una atmósfera de alta temperatura, el tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina de la presente invención puede exhibir una excelente resistencia a la oxidación, resistencia a la carburación, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión, resistencia al coque, y similares durante un largo período de tiempo, y es excelente en cuanto a las características mecánicas tal como resistencia a la rotura por fluencia y ductilidad a la tracción. Además, el contenido de Al en el lado del diámetro exterior es pequeño, y por lo tanto, el tubo resistente al calor también exhibe una excelente capacidad de soldadura cuando es instalado en un horno de calentamiento. Por consiguiente, la vida útil del tubo resistente al calor puede ser mejorada significativamente, y la eficiencia de la operación puede ser mejorada a un nivel tan alto como sea posible, dado que pueden ser reducidos un tiempo y una frecuencia de mantenimiento, tal como una operación de eliminación de coque.

25 La descripción anterior está destinada a ilustrar la presente invención, y no debe ser interpretada como una limitación de la invención definida en las reivindicaciones. Además, la configuración de cada elemento de la invención no está limitada a los ejemplos anteriores, y pueden ser realizadas diversas modificaciones dentro del ámbito técnico de las reivindicaciones.

**Lista de números de referencia**

- 30 10 Tubo resistente al calor  
 12 Cuerpo de tubo  
 14 Capa de barrera de alúmina

**REIVINDICACIONES**

1. Un tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina a ser usado para la descomposición térmica de hidrocarburos, comprendiendo la capa de barrera de alúmina un óxido de Al y siendo proporcionada en una superficie interior de un cuerpo de tubo,
- 5 en el que el cuerpo de tubo comprende al menos:
- 15 a 50% en masa de Cr,  
18 a 70% en masa de Ni,  
1 a 6% en masa de Al,
- 10 opcionalmente la opción (1): 0,05 a 0,7% en masa de C, más de 0% en masa a 2,5% en masa o menos de Si, más de 0% en masa a 5% en masa o menos de Mn, 0,005 a 0,4% en masa de un elemento de tierras raras;
- 0,5 a 10% en masa de W y/o 0,1 a 5% en masa de Mo; y cuando es escogida la opción (1), opcionalmente al menos uno es seleccionado del grupo que consiste en 0,1 a 3% en masa de Nb, 0,01 a 0,6% en masa de Ti, y 0,01 a 1% en masa de Zr,
- 15 opcionalmente 0,001 a 0,5% en masa de B,  
opcionalmente 0,005 a 0,2% en masa de N,  
opcionalmente 0,001 a 0,5% en masa de Ca,  
siendo el resto Fe e impurezas inevitables,
- en el que, en el cuerpo de tubo, un contenido de Al en un lado del diámetro interior es mayor que en un lado del diámetro exterior.
- 20 2. El tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina de acuerdo con la reivindicación 1,  
en el que, en el cuerpo de tubo, el contenido de Al en el lado del diámetro interior es mayor que en el lado del diámetro exterior por un factor de 2 o más.
3. El tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2,  
en el que, en el cuerpo de tubo, el contenido de Al en el lado del diámetro interior es mayor en 1,3% en masa o más que en el lado del diámetro exterior.
- 25 4. El tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,  
en el que al menos uno de La, Y y Ce es usado como el elemento de tierras raras.
- 30 5. Un horno de calentamiento que comprende el tubo resistente al calor que tiene una capa de barrera de alúmina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

Fig. 1

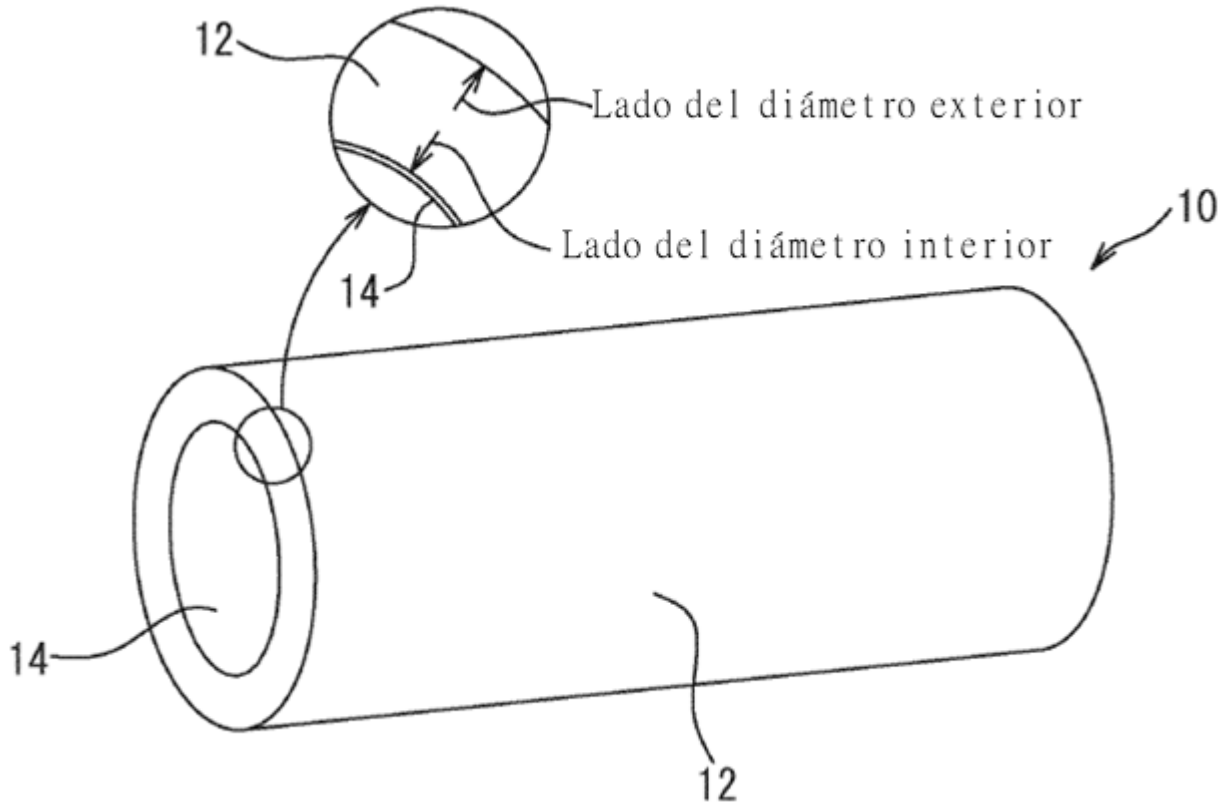


Fig. 2

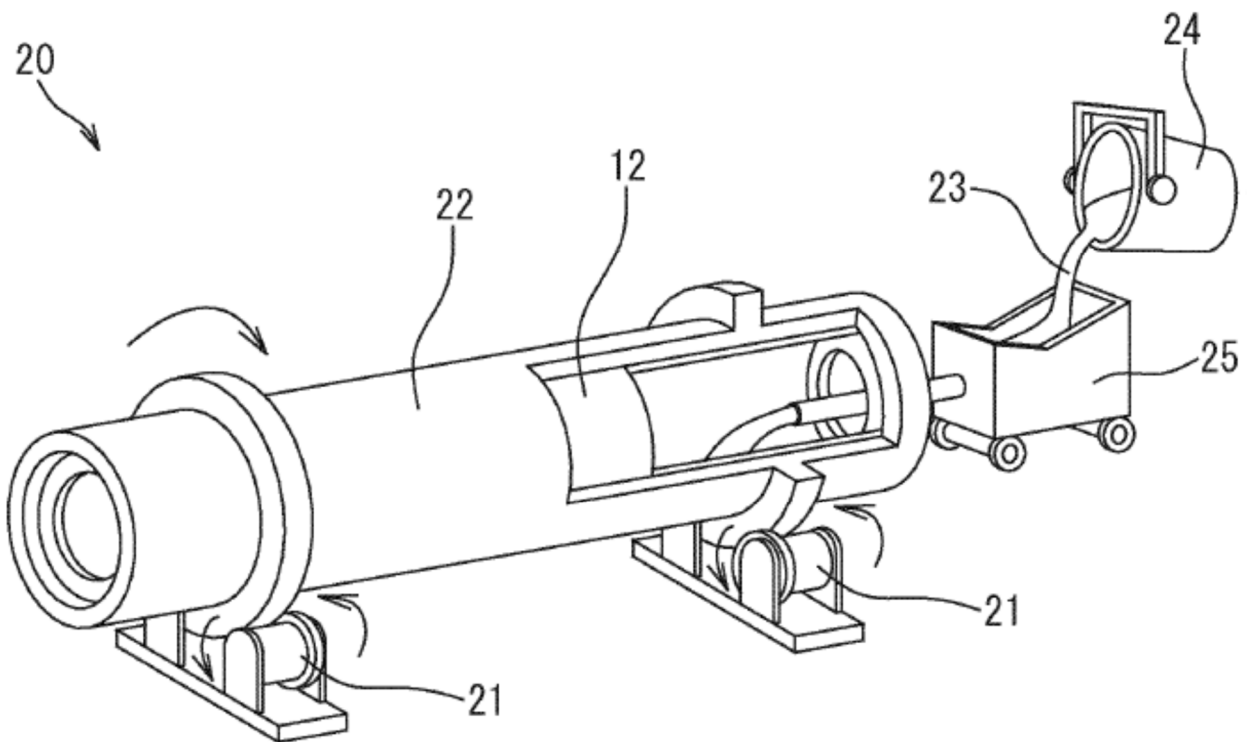


Fig. 3

