

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 967 219**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05 (2006.01)

C22C 30/00 (2006.01)

C22C 37/08 (2006.01)

C22C 37/10 (2006.01)

C22C 38/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2018** **PCT/GB2018/052259**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.02.2019** **WO19034845**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2018** **E 18758685 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2023** **EP 3669010**

54 Título: **Aleación resistente a la oxidación**

30 Prioridad:

15.08.2017 GB 201713066

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

29.04.2024

73 Titular/es:

PARALLOY LIMITED (100.0%)
Paralloy House, Nuffield Road
Billingham TS23 4DA, GB

72 Inventor/es:

FLAHAUT, DOMINIQUE y
NORMAN, KEVIN

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 967 219 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aleación resistente a la oxidación

La presente invención se refiere a aleaciones usadas para preparar tubos de acero, es decir, tubos para su uso en aplicaciones de ingeniería química. En particular, la invención se refiere a aleaciones de acero y aluminio con bajo contenido de carbono y a tuberías fabricadas a partir de tales aleaciones. Se pueden usar en plantas tales como hornos de craqueo de etileno que deben poder soportar temperaturas elevadas durante períodos de tiempo prolongados.

Con frecuencia, los materiales de aleación para su uso a altas temperaturas, por ejemplo, los tubos de aleación usados en hornos de craqueo de pirólisis de etileno y, en cierta medida, en el reformado de metano con vapor, adolecen de una resistencia insuficiente a la oxidación y la carburación. La industria continúa buscando materiales mejorados y otras tecnologías para permitir una producción de etileno más eficiente en condiciones de pirólisis/craqueo cada vez más rigurosas (temperaturas más altas, tiempos de residencia más cortos y presiones parciales de producto más bajas), lo que lleva a mayores rendimientos de etileno. Las aleaciones actuales tienen problemas específicos relacionados con su resistencia a la corrosión, lo que provoca fallas a temperaturas de procedimiento de diseño cada vez más altas. Este es el caso actualmente tanto de los tubos de aleación moldeables como de los tubos de aleación forjados.

Es necesario calentar los tubos a temperaturas muy altas (por encima de 900 °C) para permitir que el craqueo con vapor se produzca de forma continua. Esto impone estrictos requisitos de diseño al reactor y a las tuberías usadas en su construcción. Un problema particular se refiere a la oxidación y/o corrosión de las tuberías así como a los problemas causados por la coquización de las tuberías durante su uso.

Las tuberías para hornos de craqueo a vapor se pueden preparar mediante un procedimiento de fundición centrífuga. La fundición centrífuga es un procedimiento bien establecido que se usa para fundir cilindros, tuberías y otros objetos axialmente simétricos de paredes delgadas. Un beneficio de este procedimiento es que permite un control preciso de la metalurgia y la estructura cristalina del producto de aleación. Se usa generalmente para fundición de hierro, acero, aceros inoxidables y aleaciones de aluminio, cobre y níquel. El procedimiento de fundición centrífuga emplea un molde permanente que gira alrededor de su eje a altas velocidades, por lo general de 300 a 3000 rpm, a medida que se vierte el metal fundido. El metal fundido se lanza centrífugamente hacia la pared interior del molde, donde puede solidificarse después de enfriarse. El cilindro fundido resultante, es decir, un tubo, tiene un grano fino y la rugosidad superficial de la superficie exterior del cilindro es relativamente baja.

El documento JP64-031931 describe la fabricación de un tubo curvado de una aleación resistente al calor. El tubo se prepara mediante fundición centrífuga y la aleación de JP64-031931 está fabricado de acero fundido de alta resistencia y resistente al calor que contiene entre un 15 y un 30 % de cromo, entre un 20 y un 40 % de níquel, así como la inclusión opcional de pequeñas cantidades de manganeso y molibdeno. A la aleación también se le agregan pequeñas cantidades de niobio y titanio. Luego, el tubo fundido se somete al paso adicional de un tratamiento de envejecimiento a una temperatura de 700 a 1100 °C para depositar carburo secundario dentro de la estructura del grano. Esta patente no intenta controlar la formación de carburo primario ni controlar las cantidades relativas de niobio y titanio, o carbono y nitrógeno. Posteriormente se somete a otro paso del procesamiento que implica doblado o troquelado a alta frecuencia a una temperatura en el intervalo de 550 a 1100 °C.

El documento WO2012/121389 divulga una aleación destinada para su uso en aplicaciones nucleares tales como en intercambios de calor en reactores de agua a presión. Se dice que el material tiene una excelente capacidad de trabajo fina y resistencia a la corrosión. Este material se basa en una aleación de níquel-cromo-hierro y contiene pequeñas cantidades de manganeso, titanio y, opcionalmente, aluminio como elementos de aleación.

El documento WO2000/22068 divulga recubrimientos anticoquización para aleaciones refractarias usadas en la industria petrolera. Los recubrimientos se obtienen mediante un método que implica someter la superficie de aleaciones refractarias a la acción de plasma de oxígeno y/o nitrógeno gaseoso a baja frecuencia y depositar sobre la superficie tratada un recubrimiento a base de óxido de silicio, nitruro u oxinitruro mediante deposición química de vapor potenciada con plasma a baja frecuencia.

El documento US 2002192494 divulga un método para proteger acero con bajo contenido de carbono y acero inoxidable de la coquización y la corrosión a temperaturas elevadas en entornos corrosivos tales como durante la producción de etileno mediante pirólisis de hidrocarburos. El recubrimiento es una aleación de cromo, aluminio y silicio junto con otros tres componentes, uno de los cuales se selecciona entre níquel, cobalto, hierro o una mezcla de estos elementos, el segundo de los cuales se selecciona entre itrio, hafnio, circonio, lantano, escandio o una combinación de esos elementos, y el tercero se selecciona entre tantalio, titanio, platino, paladio, renio, molibdeno, tungsteno, niobio, boro o una combinación de esos elementos. La composición en polvo mezclada de estas aleaciones se aplica a la superficie y se trata térmicamente para unir el recubrimiento a la superficie.

El documento US 2001001399 divulga aleaciones de acero austenítico de níquel-cromo basadas en acero que son particularmente apropiadas para su uso como materiales resistentes al calor y de alta resistencia para piezas, tales

como tuberías, en hornos de craqueo petroquímico que están destinados a la producción de etileno o gas de síntesis. La aleación es un acero con bajo contenido de carbono que contiene de 0.3 a 1.0 % de carbono.

Además de todas las cuestiones técnicas habituales asociadas con la preparación de un tubo de acero para su uso en una planta química, existen dos problemas particulares que deben abordarse al fabricar tuberías para este tipo de aplicación. Estos problemas surgen debido al duro entorno de trabajo al que estarán expuestos los tubos de acero y al hecho de que cualquier "tiempo de inactividad" en el funcionamiento de la planta es muy costoso en términos de pérdida de producción. Las tuberías deben ser resistentes a la oxidación y/o corrosión durante períodos prolongados de uso. Las tuberías también deben poder estar en servicio durante largos períodos de tiempo sin coquearse ni ensuciarse. La descoquización de los tubos del reactor se realiza tradicionalmente haciendo pasar aire y vapor a través de las tuberías para quemar el coque. Sin embargo, esta es una operación de al menos uno o dos días y, por lo tanto, da como resultado un tiempo de inactividad significativo y una pérdida de producción con los costes concomitantes de este tiempo de inactividad.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar tuberías que sean resistentes a la oxidación. Además la invención pretende que las superficies de estas tuberías sean resistentes a la formación de coque con la intención de reducir la frecuencia de las operaciones de descoquización. Un objetivo de la invención es que cuando la aleación se fabrica en tuberías, la superficie de éstas tenga una resistencia superior a la formación de coque en comparación con las tuberías convencionales. De manera similar, es un objetivo de la invención que una vez formados en tuberías y empleados en un reactor químico o entorno similar que la superficie de las tuberías sea estable y resistente al ataque químico, a la oxidación, a la corrosión, etc. Además, es un objetivo de la invención que las tuberías también tengan las propiedades mecánicas apropiadas en términos de resistencia a la fluencia y ductilidad, etc., que las tuberías existentes, de modo que sean apropiadas para su uso en reactores químicos de alta temperatura.

También es un objetivo de la presente invención preparar una tubería que pueda producirse mediante un procedimiento que sea conveniente de ejecutar, de modo que el procedimiento de fabricación sea relativamente sencillo. También es un objetivo proporcionar un procedimiento que sea aplicable a la producción a gran escala de tuberías de aleación de acero. La invención tiene como objetivo proporcionar un método de producción más económico y/o que también lo sea cuando se consideran interrupciones de uso y mantenimiento durante toda la vida. También es un objetivo de la presente invención proporcionar una aleación de acero que sea económica de fabricar y que evite o reduzca la necesidad de componentes de aleación costosos.

También es un objetivo tener tuberías que puedan prepararse sin necesidad de etapas de procesamiento posteriores adicionales.

La invención satisface algunos o todos los objetivos anteriores.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una aleación que comprende:

desde 0.15 a 0.35 % en peso de carbono,

desde 2.5 a 5.0 % en peso de aluminio,

desde 40 a 45 % en peso de níquel,

desde 25 a 35 % en peso de cromo,

desde 0.50 a 1.50 % en peso de niobio y/o vanadio,

desde 0.01 % en peso hasta 0.25 % en peso de itrio,

desde 0.01 % en peso hasta 0.25 % en peso de tungsteno y/o tantalio,

desde 0.01 % en peso hasta 0.25 % en peso en total de uno o más de titanio y/o circonio y/o hafnio,

hasta 0.9 % en peso de manganeso,

hasta 0.9 % en peso de silicio, y

hasta 0.10 % en peso de nitrógeno,

siendo el resto de la composición hierro e impurezas incidentales.

En una realización, la aleación comprende:

desde 0.15 a 0.35 % en peso de carbono,

desde 2.5 a 5.0 % en peso de aluminio,

desde 40 a 45 % en peso de níquel,

desde 25 a 35 % en peso de cromo,

desde 0.50 a 1.50 % en peso de niobio y/o vanadio,

desde 0.01 % en peso hasta 0.05 % en peso de itrio,

desde 0.05 % en peso hasta 0.25 % en peso de tungsteno y/o tantalio,

5 desde 0.04 % en peso hasta 0.15 % en peso en total de uno o más de titanio y/o circonio y/o hafnio,

una cantidad de hasta 0.9 % en peso de manganeso,

una cantidad de hasta 0.6 % en peso de silicio, y

una cantidad de hasta 0.10 % en peso de nitrógeno,

siendo el resto de la composición hierro e impurezas incidentales.

10 Las aleaciones de la invención se pueden usar para fabricar tubos de acero, particularmente tubos de acero destinadas a ser usadas en aplicaciones de ingeniería química tales como reactores químicos y craqueadores de etileno.

Es el control cuidadoso de la composición metalúrgica lo que contribuye a mejorar las propiedades antioque de estas aleaciones. Cada uno de los componentes elementales descritos en las composiciones de acero anteriores juega un papel importante en las propiedades del acero y su resistencia a la coquización y la oxidación. Sin desear estar ligados a ninguna teoría, se cree que la combinación particular de elementos da lugar a las propiedades superiores de las aleaciones de la invención debido a la formación de una capa delgada pero continua de alúmina que se puede formar en la superficie de la aleación en una etapa temprana de uso. Esta capa es estable y contribuye a un nivel reducido de formación de coque porque la alúmina es efectivamente no catalítica y no promueve la formación de depósitos de carbono en la superficie. Por el contrario, la capa de alúmina que se forma durante el uso proporciona generalmente un ambiente que es desfavorable para la deposición de carbono sobre la superficie de las tuberías.

Además, debido a la composición química particular de las aleaciones de la invención, es posible que esta capa protectora de óxido se forme en lo que se considerarían condiciones muy reductoras, tales como in situ en el craqueador de etileno. De hecho, las aleaciones de la presente invención son capaces de formar una capa superficial protectora estable incluso a presiones parciales de oxígeno tan bajas como 10^{-27} atmósferas. Esto significa que las tuberías fabricadas a partir de las aleaciones de la invención se pueden usar directamente sin necesidad de tratamiento adicional y sin necesidad de recubrimientos adicionales. Por consiguiente, un beneficio adicional de los tubos de acero de la invención (es decir, tuberías fabricadas usando aleaciones de acero de la invención) es que no requieren tratamiento posterior después de la producción para poder usarse en aplicaciones de ingeniería química. Esta es una ventaja significativa tanto en términos de tiempo como de coste en relación con las tuberías fabricadas con aleaciones existentes.

Las aleaciones de la invención también se benefician del hecho de que contienen poco o nada de níquel, cromo o hierro en la interfaz de la superficie de la aleación/gas de craqueo. Estos elementos normalmente se comportan como elementos catalíticos cuando están en contacto con el gas de craqueo y promoverían la formación y deposición de coque en condiciones normales de uso. La capacidad de las aleaciones de la presente invención para poder durante el servicio evitar cualquier concentración o la presencia total de estos elementos en su superficie y formar una capa de óxido de alúmina que contiene poco o ninguno de estos elementos representa una ventaja sustancial con respecto a las aleaciones de la técnica anterior. La retención de estos elementos particulares, que de otro modo serían problemáticos en términos de deposición de carbono, dentro de la matriz en masa de la aleación es, por lo tanto, una característica importante de las aleaciones de la presente invención y surge como resultado de la metalurgia cuidadosamente controlada. Por lo tanto, se puede ver que la combinación de la fina capa superficial de alúmina y la ausencia de componentes elementales tales como níquel, cromo y hierro en la superficie conducen juntas a mejoras sustanciales en la resistencia a la coquización, la formación de coque y la deposición.

Sorprendentemente, las proporciones relativas de los elementos necesarios para garantizar el efecto antioque no afectan negativamente a las propiedades mecánicas de las aleaciones. Esto es importante porque se requieren buenas propiedades mecánicas de los componentes en aplicaciones de ingeniería química. Sorprendentemente, los inventores descubrieron que la combinación de elementos usados en las aleaciones de la presente invención también contribuye a la resistencia a altas temperaturas del tubo de acero.

Los componentes elementales individuales de la aleación desempeñan las funciones que se describen a continuación.

Carbono

50 Se requiere carbono en una cantidad desde 0.15 a 0.35 % en peso en las aleaciones de la invención. La cantidad se controla cuidadosamente porque el carbono tiene varias funciones diferentes. Por ejemplo, el carbono suele ser un componente importante del acero para proporcionar resistencia a la tracción y resistencia a la rotura por fluencia. Esto se debe a que el carbono es un componente esencial en la formación de carburos que normalmente proporcionan

resistencia al acero debido a la precipitación de los carburos primarios y secundarios. Al mismo tiempo, debe controlarse estrechamente la interacción entre la cantidad de aluminio que se agrega y la cantidad de carbono. El aluminio es generalmente incompatible con el carbono ya que el aluminio rechaza el carbono en el sentido de disminuir su solubilidad en la matriz austenítica. Esto tiene el efecto de que el carbono migra a los límites de los granos durante la solidificación con la consecuencia de que la aleación precipita una cantidad excesiva de carburo de cromo primario, formando una red gruesa que la vuelve quebradiza. De acuerdo con lo anterior, es necesario tener suficiente carbono en la aleación para asegurar suficiente resistencia en la aleación resultante y esta es la razón del requisito de tener 0.15 % en peso o más de carbono en la aleación. Al mismo tiempo es importante asegurarse de que el límite superior de la cantidad de carbono no sea demasiado alto para que interactúe negativamente con el aluminio agregado. Por esta razón, el límite superior de carbono es 0.35 % en peso. En una realización preferida, la cantidad de carbono es desde 0.20 a 0.35 %, y en una realización más preferida la cantidad de carbono es desde 0.25 a 0.30 % en peso.

Aluminio

El aluminio es otro componente muy importante de las aleaciones de la invención. El aluminio está presente en una cantidad desde 2.5 a 5.0 % en peso. Las aleaciones de aluminio son generalmente difíciles de fundir y, por lo tanto, pueden ser un trabajo duro y complicado. Los aceros de la presente invención son relativamente fáciles de trabajar a pesar de la presencia de aluminio.

El aluminio es necesario para la formación de la capa protectora de alúmina en la superficie. Al mismo tiempo, el aluminio y el carbono compiten por la solubilidad y esto puede ser un problema. Por otra parte, como se mencionó anteriormente, el aluminio también disminuye la solubilidad del carbono pero, recíprocamente, el carbono disminuye la solubilidad del aluminio en la matriz, lo que conduce a la fragilidad. No sólo por la precipitación de carburo de cromo espeso en el límite de grano durante la solidificación, sino también por la posibilidad de precipitar además intermetálico de aluminuro de níquel espeso. De hecho, el aluminio también ha sido rechazado al igual que el carbono durante la solidificación por la matriz austenítica. Se trata de la indeseable precipitación de aluminuro de níquel, conocido por sus propiedades fragilizantes, durante la solidificación.

Por lo tanto, es importante garantizar que el límite superior de aluminio no supere el 5 % en peso para que la aleación no se vuelva quebradiza y forme un exceso incontrolado de aluminuro de níquel intermetálico en el espacio interdendrítico y en los límites de los granos. Al mismo tiempo, se requiere una cantidad mínima de aluminio del 2.5 % en peso para garantizar que durante el uso se pueda formar un recubrimiento sustancialmente continuo de alúmina sobre la superficie de la aleación.

Por lo tanto, el aluminio se agrega a la aleación para permitir la formación de una fina capa protectora continua, densa, homogénea y adherente de alúmina (óxido de aluminio) sobre la superficie de la aleación durante el servicio. Esta capa de óxido de aluminio es resistente a la oxidación (el crecimiento lento de la capa de óxido durante el servicio evita una mayor reacción u oxidación de la aleación). El óxido de aluminio es una barrera superficial estable que detiene la difusión del carbono en la aleación. Sirve para facilitar la anticoquización (sin reacción catalítica que implique la formación de grafito/coque durante el craqueo), protegiendo la aleación y permite que su superficie sea neutra cuando se expone al gas que se va a craquear.

Cuanto mayor sea el contenido de aluminio, mayor será el depósito/existencia de aluminio, lo cual es importante en caso de que sea necesario volver a formar la capa de óxido de aluminio. Las condiciones bajo las cuales esto podría ser un problema incluyen la espalación del óxido de aluminio debido a una sobredescoquización, una variación en las condiciones de servicio o un evento no controlado en el horno de craqueo. La alúmina también proporciona resistencia a la carburación como se describió anteriormente y, por consiguiente, es importante garantizar que haya suficiente aluminio en la aleación para proporcionar una capa eficaz. Ésta es la razón por la que se especifica el límite inferior de aluminio. El mínimo de 2.5 % en peso es importante para garantizar la formación de la capa a una velocidad adecuada durante el servicio.

En el caso de las aleaciones de la presente invención, el contenido de aluminio puede exceder los niveles habituales que normalmente se incluyen en los aceros al aluminio específicamente debido al nivel deliberadamente bajo de carbono que se agrega a las aleaciones de la invención. Por lo tanto, es posible que la cantidad de aluminio alcance niveles mucho mayores que el 3.5 % en peso debido al contenido relativamente bajo de carbono, pudiéndose alcanzar cantidades de aluminio de hasta el 5.0 % en peso sin dañar las propiedades de la aleación. Por encima de este nivel existe el riesgo de que la aleación se vuelva quebradiza, de modo que, por ejemplo, pueda romperse durante la manipulación o durante los siguientes pasos de fabricación, como el enderezamiento de la tubería después de la fundición.

El contenido de aluminio está preferiblemente en el intervalo de 3.0 % en peso a 5.0 % en peso, y más preferiblemente está en el intervalo desde 3.2 % en peso a 4.6 % en peso, tal como en el intervalo de 3.5 % en peso a 4.5 % en peso.

Es importante señalar que el contenido máximo y mínimo de aluminio se considera en relación con el contenido de carbono. Esto también es relevante para el aumento de la expansión térmica de la aleación a alta temperatura. Las proporciones relativas de carbono y aluminio, calculadas en términos de su % en peso en la aleación, oscilan desde

aproximadamente 1: 33.3 a 1: 7.1. Preferiblemente, las cantidades relativas están en el intervalo desde aproximadamente 1: 17 a 1: 22.

Cromo

El cromo está presente en una cantidad desde 25 % en peso a 35 % en peso. El cromo forma una red de carburo primaria durante la solidificación (como se describe en el caso del carbono) que confiere resistencia primaria a la aleación y también forma carburos secundarios durante el servicio con buenas propiedades de resistencia a la fluencia. En el caso de que el aluminio se haya agotado por completo tras un largo servicio de la aleación, o tras una espectacular descoquización del horno, el cromo podrá formar una capa de óxido que podrá retrasar la carburación de la aleación. El contenido de cromo de la matriz es capaz de retrasar la carbonización/carburación de la aleación atrapando el carbono cuando está en procedimiento de difusión, formando así carburos de cromo.

El cromo no es anticorrosivo, pero proporciona un efecto de resistencia a la corrosión y a la oxidación eficaz y bien documentado, además de actuar como formador de carburo. La formación de carburos asegura la fluencia y fortalece las precipitaciones en la aleación. El límite inferior de 25 % en peso de cromo se requiere para garantizar una resistencia a la oxidación suficiente y el límite superior de 35 % en peso está determinado por el hecho de que por encima de este nivel es difícil obtener una fase de austenita estable. Además, un nivel demasiado alto de cromo hace que el acero sea inviable. En algunas realizaciones, el cromo está presente en el intervalo de 26 % en peso a 31 % en peso, más particularmente en el intervalo de 28 % en peso a 31 % en peso, tal como en el intervalo de 28 % en peso a 30 % en peso. En determinados casos, la cantidad de cromo está en el intervalo desde 29 % en peso a 30 % en peso. En algunas realizaciones alternativas, el cromo está presente en el intervalo desde 30 % en peso a 33 % en peso, y más preferiblemente en el intervalo desde 31 % en peso a 32 % en peso.

El contenido de cromo se determina en equilibrio con el contenido de níquel de la aleación de modo que la aleación final posea una matriz base austenítica estable a temperatura elevada. Es importante que exista una matriz austenítica estable en cada temperatura de servicio esperada a la que probablemente esté expuesta la aleación. Por lo tanto, es importante considerar la cantidad de cromo que se usará en el contexto de la cantidad de níquel que también está presente en la aleación. Se pretende que la cantidad relativamente alta de cromo proporcione su disponibilidad para formar óxido de cromo en la superficie y permita que el cromo atrape carbono en forma de carburo de cromo en caso de carburación no contenida en el óxido de alúmina fino.

Níquel

El níquel está presente en una cantidad desde 40 % en peso a 45 % en peso. El níquel proporciona la base de matriz austenítica estable de la aleación. El níquel es un elemento esencial para obtener una estructura de austenita estable y mejora la estabilidad de la austenita y suprime la generación de la fase sigma. El níquel es el elemento estabilizador austenítico, lo que permite que la aleación sea generalmente resistente por encima de 800 °C. Por lo tanto forma una matriz estable con el hierro que permite la posible precipitación de los carburos/nitruros. El límite inferior del contenido de níquel se elige simplemente porque es una cantidad suficiente para mejorar la estabilidad de la austenita con respecto a los límites inferiores de los otros elementos. El límite inferior del contenido de níquel se elige simplemente porque es una cantidad suficiente para mejorar la estabilidad de la austenita con respecto a los límites inferiores de los otros elementos.

El níquel también es muy importante para aplicaciones de hornos de craqueo, ya que proporciona una mejor resistencia a la carburación de la aleación, debido a su lenta cinética de difusión de carbono. En este sentido, la cinética del níquel en términos de carburación es mucho más lenta que en el caso del hierro. Por otra parte, el níquel puede ser perjudicial en algunas circunstancias porque favorece la formación de coque catalítico cuando está presente en la superficie de la aleación, y más precisamente en la interfaz aleación/gas de craqueo. Por tanto, el límite superior de níquel es necesario para contribuir a la resistencia a la carburación de la aleación pero al mismo tiempo no debe excederse debido a su propiedad conocida de promover la coquización catalítica si aparece en la superficie de la aleación. Por lo tanto, es importante asegurarse de que no haya demasiado níquel en la aleación. Además, el níquel es un material caro y, en consecuencia, evitar emplear un contenido de níquel también tiene una ventaja económica. El límite inferior del níquel se rige por la necesidad de proporcionar una matriz austenítica adecuada. En algunas realizaciones, el níquel está presente en una cantidad desde 42 % en peso a 45 % en peso, y más preferiblemente en una cantidad desde 42 % en peso a 44 % en peso. En algunas realizaciones particularmente preferidas, el níquel está presente en una cantidad desde 42.5 % en peso a 43.5 % en peso.

En algunas realizaciones alternativas de la invención, es posible sustituir parte del contenido de níquel por cobalto. El cobalto es capaz de realizar la misma función que el níquel en las aleaciones de la invención. En tales realizaciones, la cantidad total de cobalto y níquel es desde 40 % en peso a 45 % en peso. Hasta un 75 % en peso del níquel puede sustituirse por cobalto y, en principio, cualquier cantidad desde un 1 % en peso hasta un 75 % en peso de níquel puede sustituirse por cobalto; sin embargo, en la práctica es más habitual sustituir entre un 5 % en peso y un 15 % en peso del níquel por cobalto debido al mayor coste del cobalto. La cantidad de níquel (y cobalto, cuando esté presente) que se incluye en la aleación de la presente invención se controla cuidadosamente en relación con la cantidad de cromo que está presente para garantizar que la aleación sea realmente una matriz austenítica estable a cualquier temperatura de servicio que se emplee.

Niobio

El niobio está presente en una cantidad desde 0.50 a 1.50 % en peso. La función del niobio es formar carburos primarios delgados durante la solidificación, estos carburos primarios tienen la particularidad en esta aleación específica de volver a disolverse a alta temperatura (por lo tanto durante el servicio) y como consecuencia de facilitar la precipitación de los carburos secundarios y asegurar su dispersión. Esto contribuye a la resistencia a la fluencia de la aleación.

Por lo tanto, los carburos de niobio primarios actúan como depósito de carbono, que luego puede liberarse a la temperatura de servicio para crear carburos más eficientes en fluencia. Esta función es esencial, ya que el carbono no se encuentra en el exceso habitual que sería típico en una aleación de alta temperatura que tiene un contenido de carbono superior al 0.40 % en peso. En las aleaciones de la presente invención, la liberación de carbono por el niobio compensa esto y por lo tanto proporciona carbono cuando es necesario. Además, durante la solidificación, los carburos de niobio se forman principalmente en el espacio interdendrítico o límite de grano, participando así predominantemente en la red de carburos primarios. La cantidad de niobio empleada se elige en función de su eficacia para alterar la red primaria de carburo de cromo. En algunas realizaciones, el niobio está presente en una cantidad desde 0.80 % en peso a 1.10 % en peso, y preferiblemente desde 0.80 % en peso a 0.90 % en peso o desde 0.90 % en peso a 1.10 % en peso. En otras realizaciones, el niobio está presente en una cantidad desde 1.10 % en peso a 1.30 % en peso.

En algunas realizaciones alternativas de la invención, es posible sustituir el niobio por vanadio. El vanadio es un formador de carburos del mismo grupo periódico que el niobio y puede emplearse en las mismas cantidades que las descritas anteriormente para el niobio. Además, se puede emplear una mezcla de los dos siempre que se cumplan los intervalos mencionados anteriormente para el niobio para la mezcla.

Titanio, zirconio y hafnio

El titanio y/o el circonio pueden estar presentes independientemente uno del otro en una cantidad total del 0.01 % en peso al 0.25 % en peso, y preferiblemente en una cantidad desde 0.04 % en peso al 0.15 % en peso. En otras palabras, dentro del intervalo indicado puede estar presente titanio, sin que esté presente circonio; o puede estar presente circonio dentro del intervalo indicado, sin que esté presente titanio; o pueden estar presentes tanto titanio como circonio y en este caso cada uno puede estar presente en cualquier cantidad dentro del intervalo indicado, sujeto a no exceder el límite total. Ambos elementos funcionan de manera similar formando carburos. Generalmente se prefiere tener titanio presente. En algunas realizaciones, la cantidad del elemento o elementos (normalmente, pero no necesariamente, solo titanio) es desde 0.08 % en peso a 0.15 % en peso, y más preferiblemente es desde 0.08 % en peso a 0.13 % en peso. En algunas realizaciones, solo está presente titanio en esta cantidad y sustancialmente no hay circonio ni hafnio presentes.

El titanio y el circonio son elementos formadores de carburo estables y se usan solos o juntos para mejorar las propiedades de fluencia de la aleación. Cualquiera de los elementos individualmente o ambos elementos juntos hacen esto precipitando carburos secundarios durante el servicio. Por otra parte, como elementos formadores de carburos, no sólo forman sus respectivos carburos sino que también son capaces de formar precipitados de doble carburo de titanio/circonio-niobio que mejoran la resistencia a la fluencia.

Además, el titanio y el circonio tienen una segunda función: son captadores muy activos de oxígeno y, en consecuencia, ayudan a proteger de la oxidación el aluminio presente en la masa fundida. Por lo tanto, estos elementos se oxidan antes que el aluminio. Se agregan titanio/circonio a la masa fundida como desoxidante.

Las cantidades de uno o ambos elementos que se usan representan un equilibrio entre la obtención de una mejora en las propiedades de fluencia de la aleación (que disminuyen debido a la adición de aluminio) y la formación indeseable de óxidos, carburos y nitruros cuando se agrega demasiado. En efecto, la adición de una cantidad demasiado elevada de titanio o circonio puede conducir a la formación indeseable de óxidos, carburos y nitruros, endureciendo demasiado la aleación.

El coste también es un problema ya que ambos elementos son materias primas caras.

En algunas realizaciones alternativas de la invención, es posible sustituir una o ambas cantidades de titanio y circonio por hafnio.

Por tanto, en determinadas realizaciones de la invención se puede emplear hafnio además de o en lugar de uno o ambos de titanio y circonio. En otras palabras, en algunas realizaciones de la invención puede que no haya titanio o circonio presentes en la aleación y esté presente hafnio en lugar de estos elementos. En otras realizaciones, parte o todo el titanio y/o circonio se reemplaza por hafnio, con la consecuencia de que los tres elementos están presentes. En esta circunstancia, la cantidad mínima de los tres elementos juntos sería 0.04 % en peso y la cantidad máxima de los tres elementos juntos sería 0.15 % en peso. El hafnio es eficaz para aumentar las propiedades de resistencia a la fluencia de la aleación, pero tiene la desventaja de ser una materia prima cara.

En determinadas realizaciones de la invención, es preferible que se use titanio en las aleaciones de la invención sin que esté presente circonio o hafnio. En una realización alternativa de la invención, se pueden usar tanto titanio como circonio sin que esté presente el hafnio.

Tungsteno

- 5 El tungsteno está presente en una cantidad desde 0.01 % en peso a 0.25 % en peso, y preferiblemente está presente en una cantidad desde 0.05 % en peso a 0.25 % en peso. El tungsteno es un elemento grande en términos de su tamaño atómico y también es un elemento formador de carburos. Ambos factores contribuyen a una mejora de las propiedades de fluencia de la aleación cuando se agrega tungsteno. La cantidad de tungsteno que se agrega es un equilibrio entre mejorar las propiedades de fluencia y limitar el alargamiento por deformación plástica resultante de alta temperatura involucrado por su presencia. Hay rendimientos decrecientes en esta mejora, por un lado, y el gasto de la adición de tungsteno, por otro lado. En algunas realizaciones, la cantidad de tungsteno es desde 0.05 % en peso a 0.15 % en peso, y más preferiblemente es desde 0.05 % en peso a 0.10 % en peso. En determinadas realizaciones, la cantidad de tungsteno es preferiblemente desde 0.01 % en peso a 0.05 % en peso.

- 15 En determinadas realizaciones alternativas de la invención, el tungsteno puede sustituirse por tantalio para el mismo fin. En esta circunstancia, no habría tungsteno presente en la aleación y la cantidad de tungsteno sería reemplazada por la misma cantidad de tantalio. En estas realizaciones alternativas, la cantidad de tantalio sería, por lo tanto, desde 0.01 % en peso a 0.25 % en peso, prefiriéndose para el tantalio subintervalos similares a los descritos anteriormente en relación con el tungsteno. Sin embargo, es preferible usar tungsteno en lugar de tantalio. En determinadas realizaciones, se podrían usar tanto tungsteno como tantalio en cantidades tales que la cantidad total de ambos elementos sea desde 0.01 % en peso a 0.25 % en peso.

Itrio

- 25 El itrio está presente en una cantidad desde 0.01 % en peso a 0.25 % en peso, y preferiblemente está presente en una cantidad desde 0.01 % en peso a 0.05 % en peso. Una cantidad particularmente preferida es desde 0.03 % en peso a 0.05 % en peso. El itrio desempeña varias funciones en las aleaciones de la invención. En primer lugar, sirve para proteger la adición de aluminio a la masa fundida, ya que la masa fundida se forma al aire y no bajo una atmósfera protectora especial.

El itrio es más reactivo con el oxígeno que el aluminio, por lo que actúa como eliminador de oxígeno.

- 30 Además, el itrio, cuando está presente en pequeñas cantidades, modifica la forma de la red de carburo primario haciendo que los carburos resultantes sean más delgados y discontinuos y, en consecuencia, menos quebradizos. El itrio también tiene la ventaja de mejorar la adherencia de la capa de óxido superficial, actuando como "sumidero" de las cavidades.

No es necesario tener una cantidad muy grande de itrio (otro elemento muy caro) en la aleación para lograr estos efectos beneficiosos y una cantidad dentro del intervalo indicado es suficiente para este propósito. En algunas realizaciones, la cantidad de itrio es desde 0.01 % en peso a 0.03 % en peso.

35 Silicio

- El silicio está presente en una cantidad hasta 0.9 % en peso. En algunas realizaciones, el silicio está presente en una cantidad hasta 0.6 % en peso. En determinadas realizaciones, la cantidad de silicio es desde 0.6 % en peso a 0.9 % en peso. El silicio proporciona la función de desoxidante y suele ser un componente esencial en un acero inoxidable austenita. El silicio también puede contribuir a aumentar la estabilidad de cualquier película de óxido superficial. El silicio también proporciona cierta fluidez al baño fundido antes de la adición del aluminio a la masa fundida. Por otro lado, si el contenido de silicio es demasiado alto, se reduce la capacidad de trabajo del acero. Un alto contenido de Si también puede provocar la formación de una fase perjudicial conocida como fase G, que está compuesta de níquel, silicio y niobio (Ni₁₆Nb₆Si₇). En consecuencia, la cantidad de silicio debe controlarse cuidadosamente. En algunas realizaciones, el silicio está presente en una cantidad desde 0.3 % en peso a 0.6 % en peso, y más preferiblemente desde 0.5 % en peso a 0.6 % en peso. En determinadas realizaciones, el silicio puede estar ausente o solo se necesita un límite inferior de silicio del 0.1 % en peso.

Manganeso

- 50 El manganeso está presente en una cantidad hasta 0.9 % en peso. El manganeso puede mejorar la capacidad de trabajo de la aleación y también es un desoxidante eficaz y contribuye a la formación de austenita en el acero. Sin embargo, el alto coeficiente de difusión del manganeso a alta temperatura hace que compita con el aluminio. Por otra parte, la adición de demasiado manganeso puede dar como resultado una reducción de la resistencia a altas temperaturas y también de la tenacidad durante un período prolongado de tiempo. En consecuencia, la cantidad de manganeso debe limitarse al 0.9 % en peso. En algunas realizaciones, el manganeso está presente en una cantidad desde 0.4 % en peso a 0.8 % en peso, y más preferiblemente de 0.4 % en peso a 0.6 % en peso. En determinadas realizaciones, el manganeso está presente en una cantidad desde 0.7 % en peso a 0.9 % en peso. En determinadas

realizaciones, el manganeso puede estar ausente o solo se necesita un límite inferior de manganeso del 0.1 % en peso.

Nitrógeno

5 El nitrógeno está inevitablemente presente en las aleaciones de la invención. Está presente en una cantidad desde hasta 0.10 % en peso. Se puede encontrar nitrógeno en la aleación porque la mezcla de aleación se prepara bajo una atmósfera de aire, por lo que a menudo ocurre que el nitrógeno puede difundirse en la aleación líquida durante su producción. Sin embargo, no siempre es posible determinar la cantidad de nitrógeno en la aleación porque la cantidad es insignificante y/o inmensurable y en estos casos la cantidad efectiva de nitrógeno es casi cero. La ausencia de nitrógeno medible no es perjudicial. Igualmente, en determinados casos hay una cantidad mensurable de nitrógeno y en estos casos el límite superior es 0.10 % en peso.

15 El nitrógeno forma austenita junto con el carbono y contribuye a la resistencia a altas temperaturas. El nitrógeno permite la dilución, dispersión y homogeneización del carbono. Sin embargo, es importante un control cuidadoso de la cantidad de nitrógeno porque retarda la precipitación de los carburos de cromo primarios cuando se agrega en una cantidad apropiada. En efecto, el nitrógeno ayuda a controlar el 'comportamiento' del carbono para controlar sus diversas precipitaciones. El nitrógeno participa en la precipitación de carburos de niobio secundarios, carbido-nitruros de niobio y nitruros de niobio durante el envejecimiento, que son más estables que los carburos a alta temperatura y, por lo tanto, tienen mejores propiedades de fluencia. Sin embargo, si la cantidad de nitrógeno es demasiado grande, se produce una cantidad excesiva de nitruros como nitruros de cromo y/o nitruros de aluminio, lo que reduce la ductilidad y la tenacidad de la aleación durante un período prolongado de tiempo e impide que los elementos "niturados" cumplan su papel en la aleación como deberían. Por lo tanto, es esencial mantener la cantidad de nitrógeno presente en un máximo de 0.10 % en peso. Sin embargo, no existe un límite inferior práctico para el nitrógeno medible en una muestra de aleación de la invención.

25 Las aleaciones según la presente invención se producen en un horno convencional y sin necesidad de una atmósfera especial. La primera etapa de preparación de la aleación implica determinar las proporciones relativas en peso de los diversos minerales componentes (que son la fuente de los diversos elementos necesarios en la aleación final) para lograr las cantidades deseadas de los diversos elementos que se requieren en la aleación final. Los minerales sólidos se agregan al horno caliente. Se continúa calentando para fundir todos los componentes minerales y asegurar una mezcla completa de los minerales en el horno para que los elementos se distribuyan adecuadamente dentro de la matriz.

30 En circunstancias en las que la adición de un elemento esencial particular en la composición de aleación de la invención también da como resultado la adición de otro elemento esencial (porque el otro elemento esencial quizás esté presente como una impureza en el agente de adición para el primer elemento esencial), entonces la composición general debe controlarse cuidadosamente para garantizar que todos los componentes esenciales permanezcan dentro de los parámetros deseados. Si es necesario, esto puede compensarse ajustando las proporciones relativas de materiales adicionales usados para cada uno de los componentes esenciales de las aleaciones de la invención. A veces se agregan elementos en forma de aleaciones preformadas, por ejemplo, se podría usar ferrotitanio como fuente de titanio y, en consecuencia, los cálculos elementales se adaptan según sea necesario para que se agregue correctamente la cantidad requerida del elemento (titanio en ese ejemplo particular). El experto podrá analizar y compensar según sea necesario las variaciones en los componentes elementales esenciales debido a la presencia de impurezas incidentales usando técnicas analíticas conocidas y variando las cantidades de los agentes de adición habituales para cada componente esencial.

45 Un número de elementos estarán presentes en la aleación como impurezas inevitables. Tales elementos incidentales no tendrán ningún beneficio técnico discernible ni efecto adverso sobre las aleaciones de la presente invención. En algunos casos, la presencia de elementos como el nitrógeno puede tolerarse en cantidades relativamente grandes siempre que no afecten las propiedades deseadas de la aleación. Por ejemplo, aunque no está previsto específicamente en las aleaciones de la presente invención, es concebible que un elemento pueda surgir como una impureza incidental como consecuencia de su aparición como impureza en uno de los componentes elementales agregados deliberadamente. Esto es aceptable siempre que la presencia de dicho elemento no tenga ningún efecto perjudicial sobre la aleación. En determinados casos, componentes elementales agregados deliberadamente, como el titanio, pueden traer consigo otros elementos incidentales. Generalmente pueden tolerarse como impurezas incidentales en niveles bajos. Cuando el análisis revela que dichas impurezas son inaceptables, se usa una fuente alternativa del componente elemental deseado (libre de impurezas dañinas).

55 Los minerales y elementos de la composición de la aleación se agregan cuidadosamente en una secuencia adecuada para obtener el contenido deseado para la composición final. También es importante proteger el aluminio cuando se agrega a la masa fundida y evitar su oxidación porque la fusión se realiza al aire.

Una vez conseguida la fusión y el mezclado, la escoria se decanta del horno para eliminar impurezas y limpiar el baño de aleación líquida del horno. Luego se retira del horno una muestra de la aleación fundida, se deja enfriar y se analiza mediante fluorescencia de rayos X para determinar su composición elemental. Puede ser necesario o no un ajuste de la composición en esta etapa para tener en cuenta cualquier pérdida de masa elemental debido a la volatilidad. La

composición se ajusta mediante la adición de minerales adicionales según sea necesario y, opcionalmente, se vuelve a analizar para garantizar que se haya logrado la composición deseada.

Una vez alcanzada la composición deseada, la temperatura se eleva aún más por encima de la temperatura de fusión hasta una temperatura de extracción para garantizar un vertido fácil de la masa fundida. Al mismo tiempo, se prepara el molde para la fundición centrífuga.

El molde es un molde de fundición centrífuga convencional y este tipo de molde es bien conocido para el experto. El procedimiento de preparación del molde implica lavar el molde con agua/vapor para limpiarlo y eliminar cualquier lavado o recubrimiento antiguo que pueda haber sido utilizado en un procedimiento de fundición anterior. Luego, el molde lavado se recubre con un agente aislante/desmoldante necesario para evitar que la aleación se adhiera al molde después de la fundición. Un agente aislante/liberador típico es sílice o alúmina.

Luego se agrega un disco de cerámica al molde de fundición centrífuga de la manera conocida en la técnica para garantizar que el molde sea hermético a los líquidos y esté listo para la fundición. Esto evita cualquier fuga de aleación durante el procedimiento de fundición. La temperatura del molde se ajusta en preparación para la fundición y puede estar en el intervalo de 200 ° a 300 °C. Luego se hace girar el molde a alta velocidad para obtener generalmente el intervalo de 80 g a 120 g, siendo típica una rotación que proporciona 100 g para una velocidad de fundición centrífuga.

Luego se lleva una cuchara al horno y se extrae el peso deseado de aleación fundida para fines de fundición, incluidas las adiciones pertinentes, tales como titanio e itrio, para alcanzar la cantidad final deseada de aluminio y otros elementos reactivos de la composición de la aleación. La propia cuchara se precalienta a una temperatura del orden de 800° a 1000 °C para minimizar el enfriamiento de la aleación después del vertido. Luego la aleación se transfiere a la cuchara caliente. En esta etapa, se puede realizar un análisis adicional de la aleación.

Luego, la aleación fundida en la cuchara se transfiere a una taza de vertido. La punta de la copa de vertido se ha ajustado previamente para garantizar que coincida y se ajuste correctamente al tamaño del tubo de entrada para el molde de fundición centrífuga. El nivel de aleación fundida en la copa de vertido se mantiene para mantener un flujo adecuado de aleación hacia el interior del molde que, de hecho, se alimenta por gravedad. Esto proporciona un flujo continuo de aleación dentro del molde hasta que todo el peso de la aleación se haya vertido en el molde. El molde gira a alta velocidad, es decir, se mantiene a la velocidad de fundición centrífuga durante el procedimiento y mientras se funde la aleación. El tiempo que lleva el procedimiento de fundición depende en última instancia del espesor deseado del tubo requerido y el experto es capaz de determinar un tiempo de rotación apropiado para un espesor particular de tubo y peso de aleación. El molde se ralentiza gradualmente a medida que la aleación se enfría desde su punto de solidificación. En términos generales, un procedimiento de solidificación "rápido" es aquel en el que la aleación se funde y luego se enfría a una velocidad de más de aproximadamente 100 °C por minuto y un procedimiento de solidificación "lento" es aquel en el que la aleación se funde y luego se enfría a una velocidad de aproximadamente 50 °C o más por minuto. El procedimiento de fundición suele completarse en menos de 10 minutos. El tubo se extrae una vez que se detiene el molde y se puede repetir el procedimiento nuevamente.

Los tubos de acero de la presente invención muestran una excelente resistencia a altas temperaturas y una alta resistencia a la fluencia. Los tubos también muestran una excepcional resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas durante un período prolongado de tiempo. En consecuencia, estos aceros son particularmente adecuados para su uso en plantas químicas en entornos exigentes tales como el craqueo por vapor. Además, se espera que los tubos de acero según la invención puedan usarse en una variedad de otras aplicaciones tales como reformadores de vapor y en aplicaciones nucleares en intercambios de calor y similares, tales como las que se encuentran en reactores de agua a presión.

Las aleaciones de la invención se probaron para demostrar la formación efectiva de alúmina (óxido de aluminio) en la superficie en el ambiente hostil de una prueba de carburación en bloque a 1100 °C durante un período de 200 horas para una aleación que contiene 3.86 % en peso de aluminio. La composición de la aleación se muestra en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

	C	Ni	Cr	Nb	Si	Mn	W	Ti	Y	Al
% en peso	0.25	43.3	29.6	0.81	0.56	0.54	0.05	0.11	0.01	3.86

La aleación fue analizada por E.D.X (rayos X de dispersión de energía). El mapeo de superficie de sección transversal EDX identifica los elementos de la capa de óxido en la composición en todo su espesor y permite la comparación con la composición de aleación inmediatamente debajo. Cada uno de los elementos en la composición de la aleación posee una línea de rayos X característica como K_{α} , y en el mapa EDX una mayor cantidad de un elemento particular en un área se indica mediante un mayor brillo en el área.

Algunos de los beneficios técnicos clave de la invención se pueden ver en las siguientes figuras en las que:

La figura 1 muestra una aleación según la invención que ha sido sometida a mapeo de superficie de sección transversal EDX a la magnitud relativamente baja de 500X.

Puede observarse en la figura 1 que el aluminio y el oxígeno aparecen en la muestra de aleación según la invención como una línea muy brillante y continua. Esto indica dos cosas. En primer lugar, el aluminio y el oxígeno están presentes en una concentración muy alta, como alúmina, exactamente en la misma posición donde se observa la capa de óxido de la superficie mediante fotografía SEM (microscopio electrónico de barrido). En segundo lugar, hay una capa continua de alúmina en la superficie del material.

Este análisis demuestra que hay una capa de alúmina (óxido de aluminio) densa, adherente, delgada y continua en la superficie de la aleación incluso después de la carburación en bloque a 1100 °C durante un período de 200 horas. También se puede observar que la capa de alúmina se mantiene muy estable y por lo tanto no se transforma en carburo de aluminio, y actúa como una capa protectora, es decir, una barrera contra la carburación.

La figura 2 muestra el mapeo de la superficie EDX con el mayor aumento de 2000X para una aleación según la invención que tiene la composición mostrada en la tabla 1. En la figura 2, se puede ver que el aluminio y el oxígeno aparecen como los componentes más brillantes y, por consiguiente, están presentes en concentraciones muy altas. Además, se puede ver que estos elementos aparecen exactamente en la misma posición donde se observa la capa de óxido superficial mediante SEM. Una característica adicional importante son las áreas oscuras de la figura que indican la ausencia de elementos tales como níquel, hierro y cromo. La figura 2 también ilustra la capa superficial de alúmina continua, densa, adherente y delgada e indica que es pura y está libre de elementos altamente catalíticos como níquel y hierro. La capa superficial continua y la ausencia de elementos catalíticos contribuyen al efecto antioque de la aleación cuando se expone a una fuente externa de carbono. Puede verse en la figura 2 que la capa de alúmina es antioque y no se une ni reacciona catalíticamente con el carbono durante la carburación en bloque a 1100 °C durante un período de 200 horas.

La figura 3 muestra una fotografía SEM con gran aumento de la superficie carburizada de la aleación según la invención que tiene la composición de la tabla 1 (una aleación que contiene 3.8 % en peso de aluminio). La fotografía ilustra claramente una capa protectora continua de alúmina en la superficie. Se determinó que el espesor de la capa de alúmina era $4.28 \pm 1.21 \mu\text{m}$ basándose en 100 mediciones.

Por lo tanto, puede verse que las aleaciones de la invención demuestran propiedades superiores en términos de resistencia a la carburación y también presentan resistencia a la oxidación debido a la capa de alúmina que puede formarse in situ sobre las aleaciones en uso.

Las aleaciones de la presente invención se pueden probar usando una prueba de ciclo de oxidación térmica. Esta prueba implica hacer circular la aleación a través de temperaturas altas y bajas durante un período de tiempo prolongado para exponer la aleación al estrés oxidativo. Esta prueba se usa frecuentemente para estudiar las características de oxidación de materiales tales como las superaleaciones/recubrimientos de superaleaciones empleados en turbinas de gas que están destinadas a uso a alta temperatura y/o uso en condiciones extremas.

La máquina de prueba consta de un horno llevado a la temperatura de prueba y un aparato de manipulación de muestras que puede introducir y retirar la muestra del horno muy rápidamente para facilitar un calentamiento y un enfriamiento rápidos. Las aleaciones de la presente invención se probaron a 1150 °C. Cuanto mayor es la temperatura, más rápido crece la capa de óxido, por lo que es probable que se forme una capa de óxido gruesa.

El aparato de manipulación de muestras es un mecanismo para introducir y sacar rápidamente la muestra de prueba del horno. Cuanto mayor sea la temperatura del horno, más extremo será el choque térmico en la muestra a medida que se introduce y se retira del horno. La exposición repetida de la muestra en estas condiciones conduce a la posible espalación de la capa de óxido. La adhesión y el espesor de la capa de óxido resultante sobre la superficie pueden entonces investigarse y usarse como base para establecer el rendimiento de las aleaciones de la invención con respecto a las de la técnica anterior.

Las aleaciones de la invención se probaron repitiendo la exposición al choque térmico durante 50 ciclos. La figura 4 de los dibujos ilustra el perfil de temperatura en la prueba de oxidación térmica. Las muestras se oxidaron previamente a 875 °C, durante un período de 48 horas. Posteriormente, las muestras se expusieron a 50 ciclos dentro y fuera del horno y el perfil de temperatura se muestra en la figura 4. Cada ciclo consiste en calentar la muestra sometida a prueba a partir de la temperatura ambiente introduciéndola en el horno a 1150 °C, mantener la muestra en el horno durante 45 minutos a esa temperatura en una atmósfera de aire y, a continuación, sacar la muestra del horno y enfriarla a temperatura ambiente durante un período de 15 minutos. En el gráfico de la figura 4, el eje vertical representa tanto la temperatura de la muestra en grados centígrados como también la presión del aire en milibar. En el gráfico se puede ver que la presión del aire en milibar es ligeramente inferior a 1000 milibar (aproximadamente 975 mbar). También se puede ver en el gráfico que la temperatura máxima alcanzada en los ciclos de calentamiento es de 1150 °C y que la temperatura mínima, representada por los picos inversos en el gráfico, es efectivamente la temperatura ambiente. El eje horizontal del gráfico indica el tiempo en horas durante toda la prueba.

La naturaleza repetitiva de la prueba expone efectivamente la muestra tanto a fatiga mecánica como a fatiga térmica, de modo que se pueden investigar los efectos en la interfaz entre la muestra a granel y su superficie de óxido. La tasa de crecimiento de la capa de óxido se mide cuando la muestra se expone a altas temperaturas. Por lo tanto, la cantidad de tensión y fisura térmica de la capa de óxido se puede observar a medida que se desarrolla la capa de óxido.

- 5 El cambio de masa de la muestra se registra antes y después de la prueba para evaluar la estabilidad de la capa de óxido. Se espera que la masa de cualquier muestra expuesta a estas duras condiciones cambie porque la prueba es muy rigurosa. Sin embargo, una variación menor en la masa antes y después de la prueba es indicativa de una capa de óxido más estable y adherente. Esto a su vez es indicativo de la estabilidad de la aleación durante un período prolongado, tal como durante un servicio prolongado. Los resultados obtenidos con las aleaciones según la invención son muy impresionantes.

La figura 5 muestra las composiciones de tres aleaciones según la invención que fueron sometidas a la prueba de oxidación térmica.

- 15 La figura 6 muestra fotografías de las tres muestras luego de la prueba de termooxidación y la variación de masa para cada una de las muestras. Puede verse en la figura 6 que la variación de masa después de la prueba es insignificante (todos muestran un cambio de masa de menos de 1.15 mg) y, en consecuencia, que las aleaciones de la invención demuestran una excelente estabilidad en estas condiciones. Esto también demuestra que las aleaciones serán estables durante un período prolongado de uso.

- 20 La figura 7 ilustra la sección transversal de la superficie de la muestra C de la figura 5 después de 50 ciclos de termooxidación. Esto se investiga mediante espectroscopia de rayos X usando radiación $K\alpha$ de cobre. Se puede observar que hay una capa continua de óxido que está presente en la mayor parte de la muestra. El espesor del óxido es de $3.61 \mu\text{m} \pm 0.61 \mu\text{m}$ (basado en 137 mediciones). La figura 7 también resalta la escala de los componentes de aluminio y oxígeno de la aleación, así como la escala del niquelado en la aleación.

- 25 Los resultados de la prueba de termooxidación demuestran que las aleaciones de la invención tienen una buena resistencia a la oxidación en condiciones extremas. Estos resultados también muestran que las aleaciones tendrán una larga vida útil.

REIVINDICACIONES

1. Una aleación que comprende:
 desde 0.15 a 0.35 % en peso de carbono,
 desde 2.5 a 5.0 % en peso de aluminio,
 5 desde 40 a 45 % en peso de níquel,
 desde 25 a 35 % en peso de cromo,
 desde 0.50 a 1.50 % en peso de niobio y/o vanadio,
 desde 0.01 % en peso hasta 0.25 % en peso de itrio,
 desde 0.01 % en peso hasta 0.25 % en peso de tungsteno y/o tantalio,
 10 desde 0.01 % en peso hasta 0.25 % en peso en total de uno o más de titanio y/o circonio y/o hafnio,
 hasta 0.9 % en peso de manganeso,
 hasta 0.9 % en peso de silicio, y
 hasta 0.10 % en peso de nitrógeno,
 siendo el resto de la composición hierro e impurezas incidentales,
 15 opcionalmente en la que hasta un 75 % en peso del níquel se reemplaza con cobalto.
2. Una aleación según la reivindicación 1, que comprende:
 desde 0.15 a 0.35 % en peso de carbono,
 desde 2.5 a 5.0 % en peso de aluminio,
 desde 40 a 45 % en peso de níquel,
 20 desde 25 a 35 % en peso de cromo,
 desde 0.50 a 1.50 % en peso de niobio, y/o vanadio
 desde 0.01 % en peso hasta 0.05 % en peso de itrio,
 desde 0.05 % en peso hasta 0.25 % en peso de tungsteno y/o tantalio,
 desde 0.04 % en peso hasta 0.15 % en peso en total de uno o más de titanio y/o circonio y/o hafnio,
 25 una cantidad de hasta 0.9 % en peso de manganeso,
 una cantidad de hasta 0.6 % en peso de silicio, y
 una cantidad de hasta 0.10 % en peso de nitrógeno,
 siendo el resto de la composición hierro e impurezas incidentales opcionalmente en donde hasta el 75 % en peso del
 níquel se reemplaza con cobalto.
- 30 3. Una aleación según la reivindicación 1 o 2, en la que el carbono está presente en una cantidad desde 0.20 % en
 peso a 0.35 % en peso.
4. Una aleación según la reivindicación 1, 2 o 3, en la que el aluminio está presente en una cantidad desde 3.5 % en
 peso a 4.5 % en peso.
5. Una aleación según la reivindicación 1, 2, 3 o 4, en la que el níquel está presente en una cantidad desde 42 % en
 35 peso a 45 % en peso.
6. Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el cromo está presente en una cantidad
 desde 28 % en peso a 30 % en peso.
7. Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el niobio está presente en una cantidad
 desde 0.80 % en peso a 1.50 % en peso.

8. Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el silicio está presente en una cantidad desde 0.3 % en peso a 0.6 % en peso.
9. Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el manganeso está presente en una cantidad desde 0.4 % en peso a 0.8 % en peso.
- 5 10. Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tungsteno está presente en una cantidad desde 0.05 % en peso a 0.15 % en peso.
11. Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el titanio está presente en una cantidad desde 0.08 % en peso a 0.15 % en peso.
- 10 12. Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el itrio está presente en una cantidad desde 0.01 % en peso a 0.03 % en peso.
13. Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el nitrógeno está presente en una cantidad desde 0.03 % en peso a 0.06 % en peso.
- 15 14. Una aleación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que entre un 1 % en peso y un 75 % en peso del níquel se sustituye por cobalto, opcionalmente en la que entre un 5 % en peso y un 15 % en peso del níquel se sustituye por cobalto.
15. Un tubo de acero fabricado a partir de una aleación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

Mapeo de superficies EDX (bajo aumento, x500)

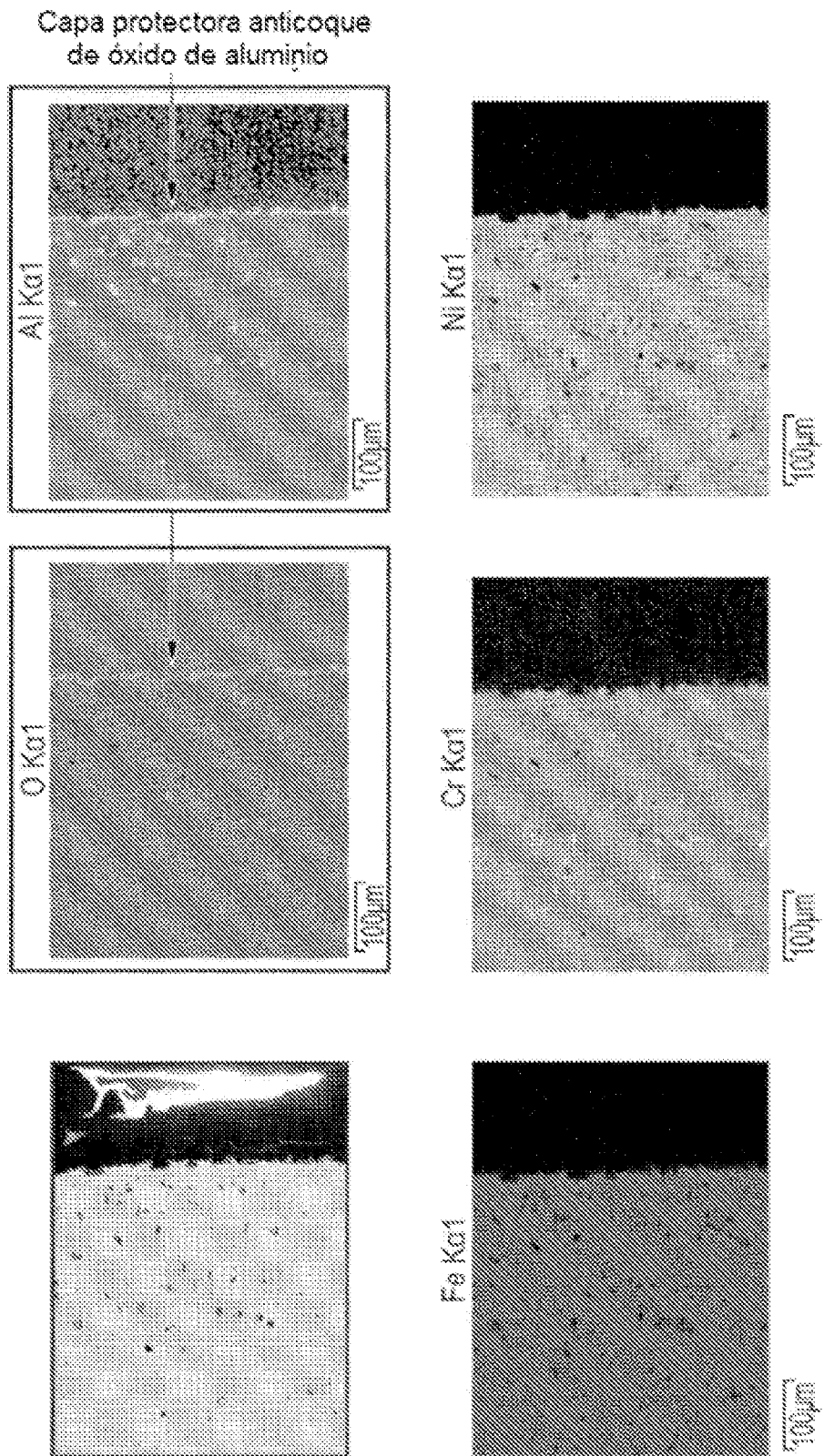


FIG. 1

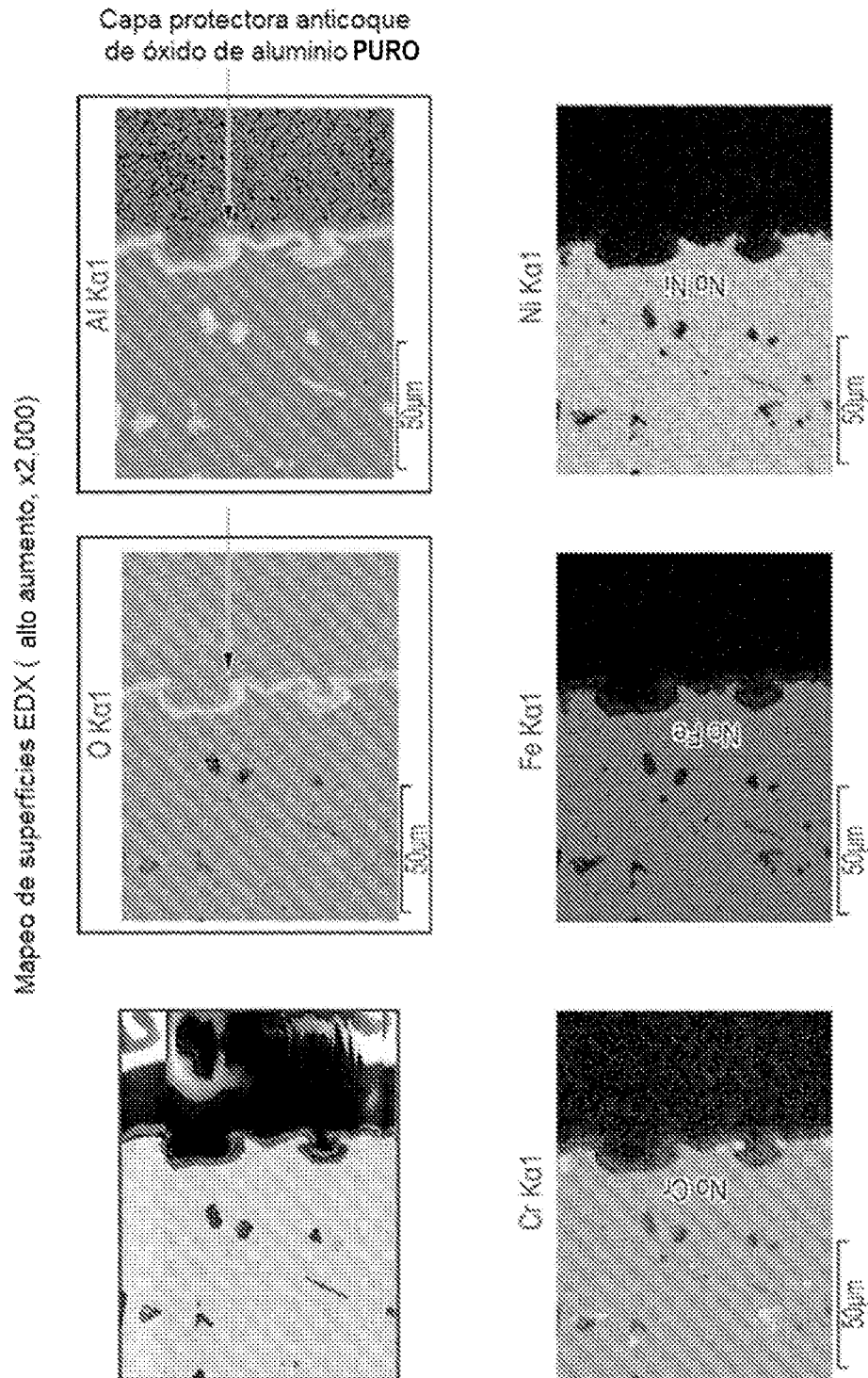


FIG. 2

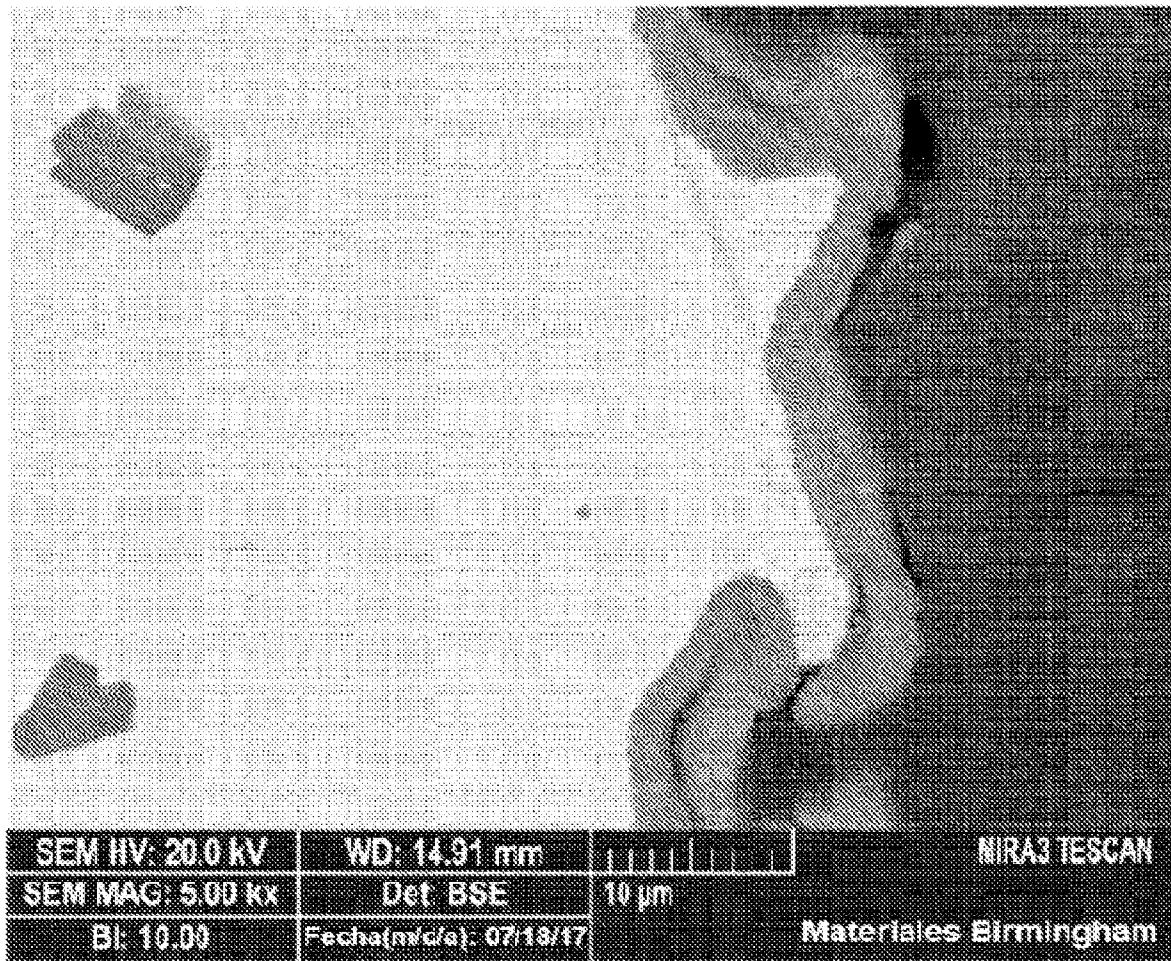


FIG. 3

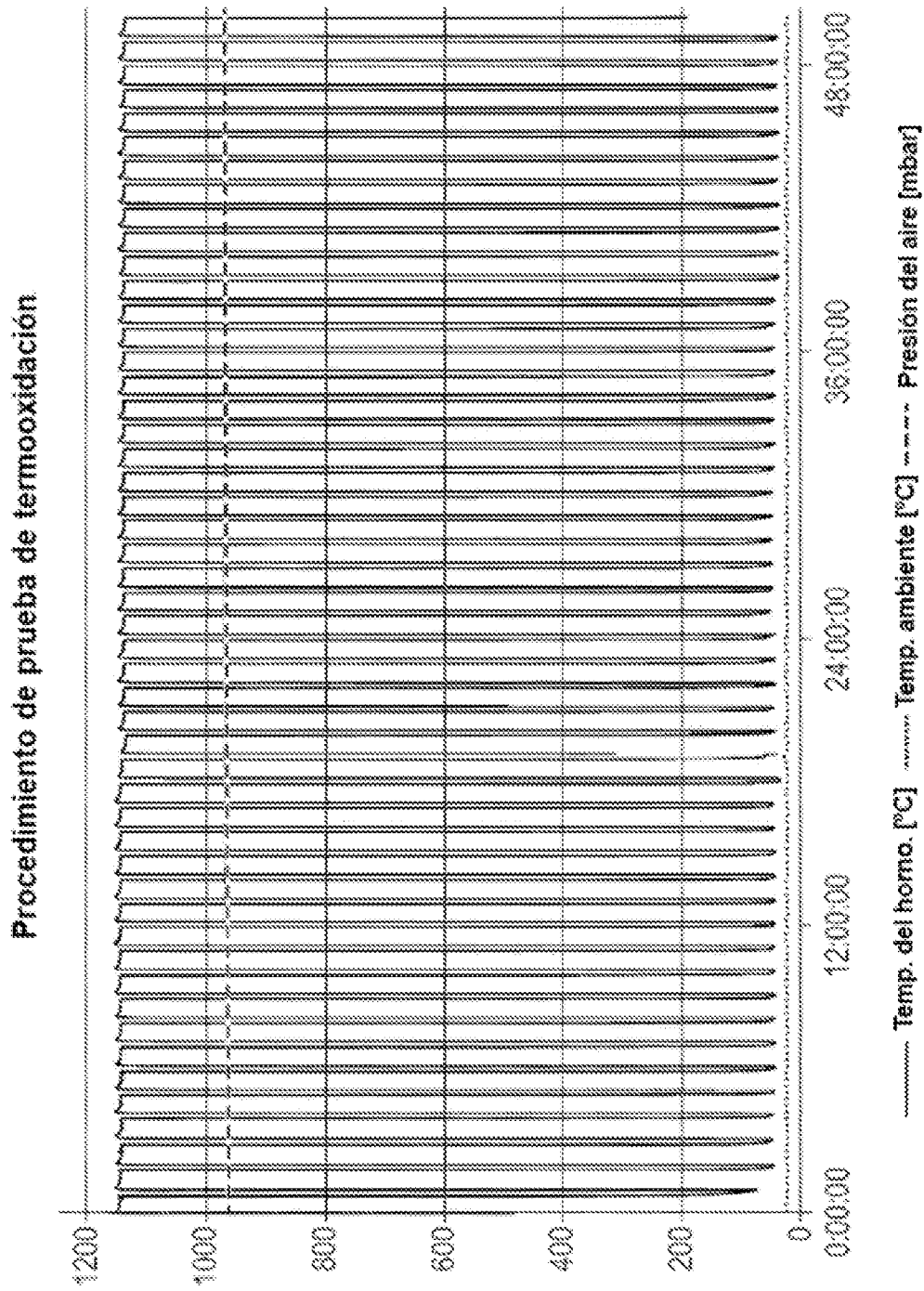


FIG. 4

Composición química de las 3 muestras de la invención probadas
mediante la prueba de termooxidación durante 50 ciclos.

% en peso	C	Ni	Cr	Nb	Si	Mn	W	Ti	Y	Al
A	0.27	42.7	28.3	0.85	0.61	0.75	0.04	0.12	0.01	4.00
B	0.28	43.2	30.1	0.95	0.75	0.87	0.05	0.10	0.01	3.27
C	0.25	42.2	26.2	1.05	0.62	0.76	0.04	0.13	0.01	4.53

FIG. 5

Fotografías de las muestras después de la prueba de Termooxidación y la variación de masa (Δm)

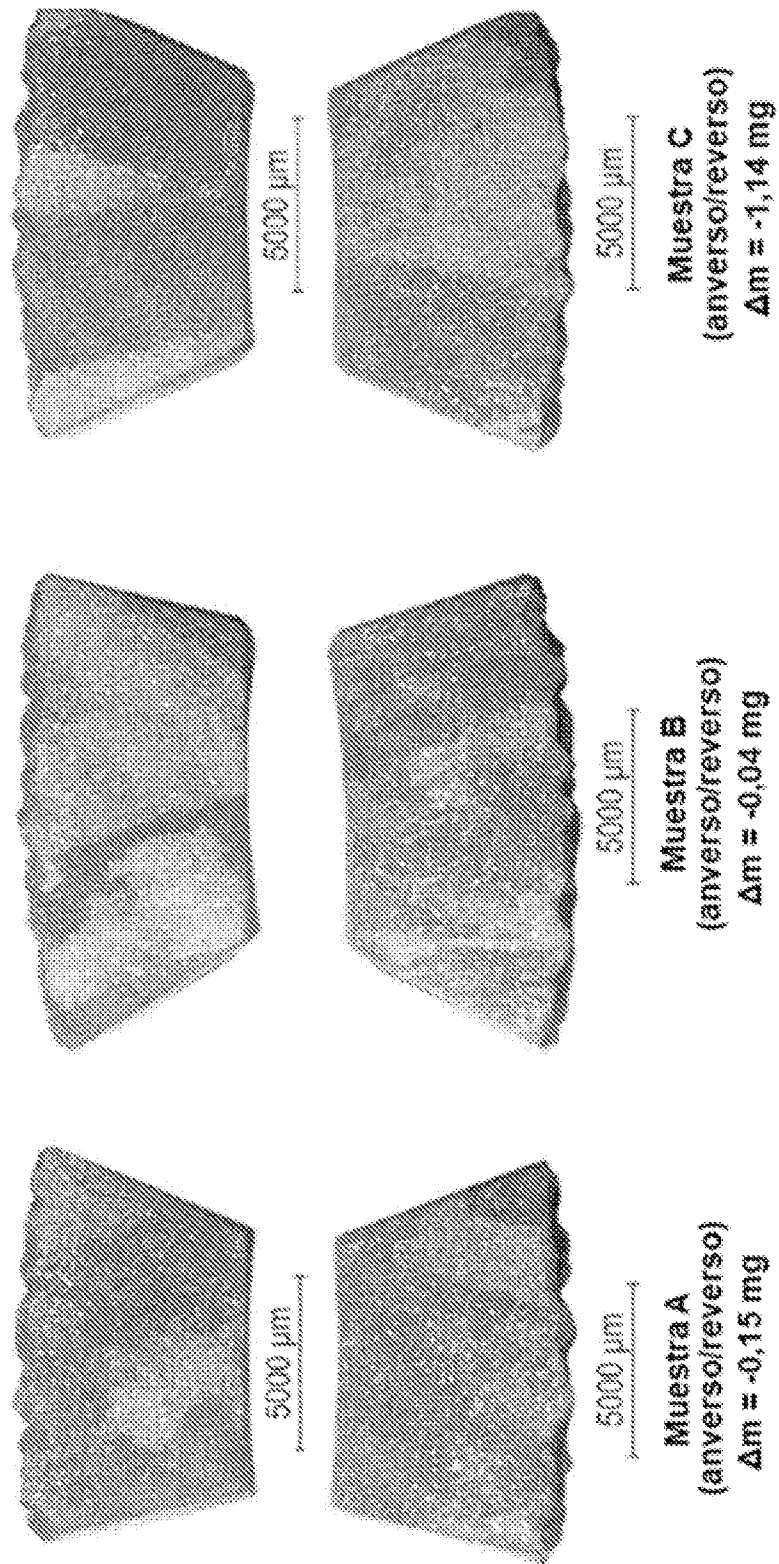


FIG. 6

Sección transversal de la superficie de la muestra C después de 50 ciclos de termooxidación

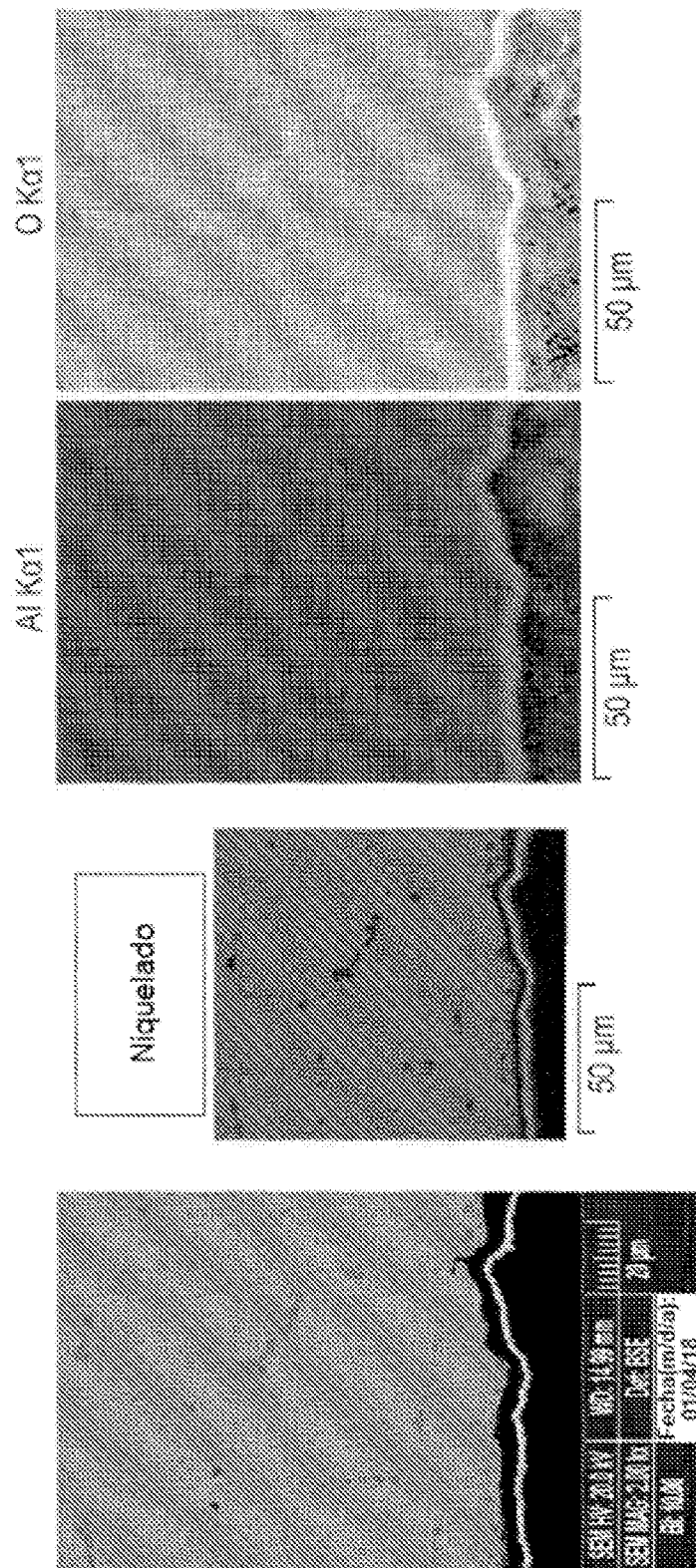


FIG. 7