

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 387**

51 Int. Cl.:

B23K 35/30 (2006.01)
B23K 10/02 (2006.01)
C22C 19/05 (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/50 (2006.01)
B23K 35/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2017** **PCT/JP2017/036070**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.05.2018** **WO18088069**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2017** **E 17870473 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024** **EP 3539714**

54 Título: **Aleación para soldadura por recubrimiento, polvo para soldadura y tubo de reacción**

30 Prioridad:

09.11.2016 JP 2016219085
09.11.2016 JP 2016219086

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MATSUBARA, MOTOYUKI;
HASHIMOTO, KUNIHIDE;
YAMAGUCHI, HIROSHI y
TOMITA, MASAYUKI

74 Agente/Representante:

ANGOLOTI BENAVIDES, Joaquín

ES 2 979 387 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 para soldadura por recubrimiento, polvo para soldadura y tubo de reacción

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a una aleación para soldadura por recubrimiento, a un polvo para soldadura para su uso en soldadura por recubrimiento, y a un tubo de reacción provisto de un saliente que se suelda por recubrimiento en una superficie interior como elemento agitador.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 Las olefinas, tales como el etileno y el propileno, se producen haciendo que el fluido de materia prima de gas hidrocarburo (nafta, gas natural, etano o similar) fluya a través de un tubo de reacción calentado desde el exterior, y craqueando térmicamente el fluido de materia prima mediante el calentamiento del fluido de materia prima a un intervalo de temperatura de reacción.

20 El tubo de reacción está expuesto a una atmósfera de alta temperatura y tiende a verse influenciado por la oxidación, carburación, nitruración y similares por el gas que fluye y, por lo tanto, es necesario aplicar, al tubo de reacción, materiales con excelente resistencia a estos efectos. En vista de ello, en el Documento de patente 1, el solicitante propone un tubo de reacción en el que una superficie interior del cuerpo principal de tubo está provista de una capa de barrera de alúmina que contiene un óxido de Al.

25 La formación de la capa de barrera de alúmina en la superficie interior del cuerpo principal de tubo permite obtener una excelente resistencia a la oxidación, resistencia a la carburación, resistencia a la nitruración y similares durante el uso en una atmósfera a alta temperatura.

30 Por otro lado, el tubo de reacción debe tener una alta eficiencia de transferencia de calor y una pérdida de presión reducida. En vista de ello, en el Documento de patente 2, el solicitante propone un tubo de reacción en el que una superficie interior del cuerpo principal de tubo está provista de salientes helicoidales como elementos agitadores. Como material para los salientes helicoidales, se divulgan 25Cr-Ni (SCH22), 25Cr-35Ni (SCH24) e Incoloy (nombre comercial), y los salientes se forman en la superficie interior del cuerpo principal de tubo mediante soldadura por recubrimiento. El Documento de patente 3 describe un tubo de reacción para la fabricación de etileno provisto de salientes formados por una aleación que comprende C: 0,1-0,6 %, Si: 4,0 % o menos, Mn: 5,0 % o menos, Ni: 30,0-50,0 %, Cr: 20,0-50,0 %, Al: 4,0 % o menos, uno a dos tipos o más de elementos seleccionados del grupo de W, Ca, Hf, Y si se desea y/o uno a dos tipos o más de elementos seleccionados del grupo B de Nb, Mo, Ti, Zr, elementos de tierras raras y el resto está formado por Fe.

40 LISTA DE REFERENCIAS CITADAS

Documento de patente

45 [Documento de patente 1] WO 2010/113830
[Documento de patente 2] JP 2008-249249A Documento de patente 3 JPH09243284

SUMARIO DE LA INVENCION

50 Los salientes se forman en la superficie interior del cuerpo principal de tubo, con lo que se consigue un aumento de la eficacia de transferencia de calor y una disminución de la pérdida de presión. Sin embargo, los salientes sobresalen de la superficie interior del cuerpo principal de tubo y, por lo tanto, están más expuestos al gas en comparación con la superficie interior del cuerpo principal de tubo, por lo que los salientes tienden a verse influenciados por la oxidación, carburación, nitruración y similares. Además, existe el riesgo de que el coque generado por la alteración o el craqueo del gas hidrocarburo se adhiera a las superficies de los salientes y la eficacia de la transferencia de calor disminuya o se pierda presión. Además, existe el riesgo de que aumente la frecuencia de una tarea de descoquización para eliminar el coque adherido y disminuya la eficiencia operativa.

60 Es un objeto de la presente invención proporcionar una aleación para soldadura por recubrimiento con la que pueda formarse una capa de barrera de alúmina que contenga un óxido de Al en un saliente que se suelda por recubrimiento en una superficie interior de un tubo de reacción, polvo para soldadura, y un tubo de reacción provisto de un saliente que está soldado por recubrimiento en la superficie interior como elemento agitador.

65 La aleación para soldadura por recubrimiento según la presente invención se describe en las reivindicaciones adjuntas.

La superficie interior del cuerpo principal de tubo tiene preferiblemente una capa de barrera de alúmina que contiene un óxido de Al.

La aleación para soldadura por recubrimiento contiene una gran cantidad de Al y, por tanto, tiende a provocar un deterioro de la soldabilidad y el alargamiento. Además, el cuerpo principal de tubo de reacción necesita contener una gran cantidad de C para aumentar la resistencia a la fluencia, mientras que la soldabilidad disminuye debido a la gran cantidad de C y el alargamiento disminuye. Sin embargo, en la presente invención, puesto que la aleación para soldadura por recubrimiento y el polvo para soldadura contienen Nb, el Nb se une al C durante la soldadura para formar NbC y, de este modo, puede reducirse la concentración de carbono en el material de soldadura, se aumenta la soldabilidad y se evita la formación de grietas durante la soldadura. Además, el Nb incluido en los salientes formados mediante soldadura forma NbC (carburo de niobio) durante la soldadura y puede aumentar la resistencia a la fluencia mediante el fortalecimiento de los límites cristalinos. Además, cuando los óxidos de los salientes se eliminan mediante procesos de granallado o similares, los salientes con mejor linealidad permiten una fácil eliminación de los óxidos y puede mejorarse la capacidad de formación de un óxido de Al. Mediante la formación adecuada de la capa de barrera de alúmina sobre el saliente, el tubo de reacción es capaz de prevenir la coquización y aumentar la eficiencia del craqueo térmico y, por tanto, es capaz de aumentar el rendimiento de las olefinas.

Además, el C en el saliente formado forma NbC con prioridad y, por lo tanto, es posible suprimir la formación de carburo de Cr, como resultado de lo cual es posible promover la formación del óxido de Al en el saliente mediante tratamiento térmico. Debido a que la capa de barrera de alúmina se forma en el saliente, el tubo de reacción también es capaz de suprimir la adhesión de coque, evitando la pérdida de presión, la disminución en la eficiencia de transferencia de calor, y también la disminución en la eficiencia operativa causada por una tarea de descoquización.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es una vista en sección transversal de un tubo de reacción provisto de un saliente de superficie interior en la dirección del eje del tubo según una realización de la presente invención.

La FIG. 2 es una fotografía del Ejemplo Inventivo 3.

La FIG. 3 es una fotografía del Ejemplo Comparativo 1.

La FIG. 4 es una fotografía del Ejemplo Comparativo 2.

La FIG. 5 es una fotografía del Ejemplo Comparativo 3.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A continuación, se describirá en detalle una realización de la presente invención. Cabe señalar que, a menos que se indique lo contrario, "%" significa % en masa.

Una aleación para soldadura por recubrimiento de la presente invención puede utilizarse como material de un saliente que se suelda por recubrimiento en una superficie interior de un tubo de reacción tal como un tubo de craqueo térmico para fabricar etileno, un tubo de craqueo térmico para craquear térmicamente olefinas tales como gas hidrocarburo, o un tubo de craqueo para craquear térmicamente un monómero de estireno. El tubo de reacción está dispuesto en un horno de calentamiento para la fabricación, por ejemplo, de hidrocarburos.

Como se muestra en la FIG. 1, un tubo de reacción 10 provisto de un saliente de superficie interior de la presente invención está provisto de salientes 14, que son elementos agitadores, en una superficie interior de un cuerpo principal de tubo 12. Los salientes 14 pueden formarse soldando por recubrimiento una aleación para soldadura por recubrimiento, que se describirá más adelante, en la superficie interior del cuerpo principal de tubo 12. Como se muestra en la FIG. 1(a), los salientes 14 pueden formarse como columnas de salientes helicoidales continuas. El número de columnas de salientes puede ser una o más. Además, las FIGS. 1(b) y 1(c) muestran la forma en la que se proporcionan ranuras 16 entre los salientes 14. Las ranuras 16 también pueden proporcionarse de modo que sean paralelas en la dirección del eje del tubo en las columnas de salientes adyacentes, o las ranuras 16 en columnas de salientes adyacentes pueden desplazarse en la dirección de la superficie circunferencial del cuerpo principal de tubo 12. Los salientes 14 no se limitan a formarse como columnas de salientes helicoidales, y pueden formarse en una orientación perpendicular al eje del tubo.

Debido a que los salientes 14 se forman en la superficie interior del cuerpo principal de tubo 12, el gas hidrocarburo que fluye a través de la porción interior del cuerpo principal de tubo 12 genera un flujo en remolino que circula alrededor de los bordes circunferenciales de los salientes 14 cuando el gas hidrocarburo pasa sobre los salientes 14, el calor puede intercambiarse entre el gas hidrocarburo y el cuerpo principal de tubo 12, y la eficiencia del craqueo térmico puede aumentarse tanto como sea posible.

En el cuerpo principal de tubo 12 puede utilizarse un material que contenga Al en una cantidad igual o superior a 2,0 %. El material contiene Al en una cantidad igual o superior a 2,0 %, y por lo tanto es posible formar una capa de barrera de alúmina que contiene un óxido de Al en la superficie interior del cuerpo principal de tubo 12 mediante tratamiento térmico, y el cuerpo principal de tubo puede exhibir una excelente resistencia a la oxidación, resistencia

a la carburación, resistencia a la nitruración y similares durante el uso en una atmósfera a alta temperatura. El cuerpo principal de tubo 12 puede fabricarse mediante fundición centrífuga, por ejemplo.

Además, el cuerpo principal de tubo 12 puede contener Nb. El Nb se une al C para formar NbC y puede aumentar la resistencia a la fluencia debido al fortalecimiento de los límites de grano. Sin embargo, aunque se añada Nb al cuerpo principal de tubo 12 en una cantidad igual o superior a 0,5 %, el efecto no se mejora aún más y, por lo tanto, aunque el cuerpo principal de tubo 12 contenga Nb, es deseable que el cuerpo principal de tubo 12 contenga Nb en una cantidad de más de 0 % a 0,5 % o menos.

Ejemplos de este tipo de material incluyen un material que contiene C en una cantidad de 0,40 % a 0,60 %, Si en una cantidad de más de 0 % a 1,0 % o menos, Mn en una cantidad de más de 0 % a 1,0 % o menos, Cr en una cantidad de 22 % a 28 %, Ni en una cantidad de 29 % a 37 %, W en una cantidad de 0,5 % a 2,0 %, Nb en una cantidad de más de 0 % a 0,50 % o menos, Al en una cantidad de 2,0 % a 4,0 %, un elemento de tierra rara en una cantidad de 0,05 % a 0,40 %, Ti en una cantidad de 0,05 a 0,20 %, y Fe e impurezas inevitables como porción restante. Por "elementos de tierras raras" se entienden los 15 tipos de lantanoides de La a Lu de la tabla periódica. De preferencia, los elementos de tierras raras incluyen principalmente La, y es deseable que La constituya el 80 % o más de los elementos de tierras raras, y deseablemente constituya el 90 % o más de los elementos de tierras raras. Cabe señalar que los ejemplos de impurezas inevitables incluyen P y S, y el límite superior de estos elementos es de 0,06 % en total.

Los salientes 14 pueden formarse como cordones para soldadura utilizando un método de soldadura por recubrimiento tal como PPW (soldadura por plasma en polvo) o soldadura de arco transferido por plasma (soldadura PTA) soldando polvo para soldadura que está hecho de una aleación para soldadura por recubrimiento que tiene la siguiente composición sobre la superficie interior del cuerpo principal de tubo 12.

Una aleación que contiene C en una cantidad de 0,2 % a 0,6 %, Si en una cantidad de más de 0 % a 1,0 %, Mn en una cantidad de más de 0 % a 0,6 % o menos, Cr en una cantidad de 25 % a 35 %, Ni en una cantidad de 35 % a 50 %, Nb en una cantidad de 0,5 % a 2,0 %, Al en una cantidad de 3,0 % a 6,0 %, Y en una cantidad de 0,005 % a 0,05 %, y Fe e impurezas inevitables como porción restante se utilizan como aleación para la soldadura por recubrimiento. Cabe señalar que los ejemplos de impurezas inevitables incluyen P y S, y el límite superior de estos elementos es de 0,01 % en total.

La razón para limitar los componentes de la aleación descrita anteriormente para soldadura por recubrimiento (salientes) es la siguiente.

C: 0,2 % a 0,6 %

El C tiene la función de aumentar la resistencia a la rotura por fluencia a alta temperatura. Por tanto, la aleación para soldadura por recubrimiento contiene C en una cantidad de al menos 0,2 %. Sin embargo, si el contenido es demasiado alto, el carburo primario Cr_7C_3 tiende a formarse ampliamente en los salientes y se inhibe la migración de Al que forma la capa de barrera de alúmina, lo que da lugar a un suministro insuficiente de Al del material base a la porción de superficie del cuerpo fundido, al desconchado localizado de la capa de barrera de alúmina y al deterioro de la continuidad de la capa de barrera de alúmina. Por este motivo, el límite superior es de 0,6 %. Cabe señalar que el contenido de C es preferiblemente entre 0,3 % y 0,5 %.

Si: más de 0 % a 1,0 % o menos

La aleación para soldadura por recubrimiento contiene Si como desoxidante para aumentar la fluidez del material durante la soldadura. Sin embargo, si la aleación para soldadura por recubrimiento contiene Si en exceso, la resistencia a la rotura por fluencia a alta temperatura disminuye y el Si se oxida, lo que provoca la formación de una capa de óxido con una densidad baja, y la soldabilidad disminuye, por lo que el límite superior de Si es de 1,0 %. Cabe señalar que el contenido de Si es más preferiblemente de 0,6 % o menos.

Mn: más de 0 % a 0,6 % o menos

Aunque la aleación para soldadura por recubrimiento contiene Mn como desoxidante para una aleación fundida con el fin de fijar el S en el metal fundido, si la aleación para soldadura por recubrimiento contiene Mn en exceso, se forma una película de óxido de MnCr_2O_4 y se produce la rotura por fluencia a alta temperatura. La resistencia disminuye y, por tanto, el límite superior de Mn es de 0,6 %. Cabe señalar que el contenido de Mn es más preferiblemente de 0,3 % o menos.

Cr: 25 % a 35 %

Con el fin de contribuir a aumentar la resistencia a altas temperaturas y a la oxidación, la aleación para soldadura por recubrimiento contiene Cr en una cantidad igual o superior a 25 %. Sin embargo, si la aleación para soldadura por recubrimiento contiene Cr en exceso, se forman óxidos de cromo (Cr_2O_3 y similares) y se inhibe la formación de

la capa de barrera de alúmina y, por tanto, el límite superior de Cr es de 35 %. Cabe señalar que el contenido de Cr es más preferiblemente de entre 27 % y 33 %.

Ni: 35 % a 50 %

5 El Ni es un elemento necesario para garantizar la resistencia a la carburación, la resistencia a la oxidación y la estabilidad de una estructura metálica. Además, el Ni tiene la función de mejorar la capacidad de regenerar una capa de barrera de alúmina. Además, si el contenido de Ni es bajo, el contenido de Fe aumenta relativamente, como resultado de lo cual tiende a producirse un óxido de Cr-Fe-Mn en la superficie del cuerpo fundido y, por tanto, se inhibe la producción de la capa de barrera de alúmina. Por tanto, la aleación para soldadura por recubrimiento contiene Ni en una cantidad de al menos 35 % o más. Por otra parte, si la aleación para soldadura por recubrimiento contiene Ni en una cantidad superior a 50 %, el efecto del aumento no mejora más y, por tanto, el límite superior de Ni es de 50 %. Cabe señalar que el contenido de Ni es más deseablemente de entre 38 % y 47 %.

15 Nb: 0,5 % a 2,0 %

El Nb suprime la aparición de grietas de soldadura y forma NbC para aumentar la resistencia a la fluencia, por lo que la aleación para soldadura por recubrimiento contiene Nb en una cantidad de 0,5 % o más. Por otro lado, si se contiene Nb en exceso, es más probable que la capa de barrera de alúmina se desprenda y, por lo tanto, el límite superior de Nb es de 2,0 %. Cabe señalar que el contenido de Nb es más preferiblemente de entre 1,0 % y 1,5 %.

Al: 3,0 % a 6,0 %

25 El Al es un material esencial del óxido de Al que forma la capa de barrera de alúmina. Para que los salientes soldados por recubrimiento 14 exhiban la capacidad de formar y regenerar de forma estable la capa de barrera de alúmina, la aleación para soldadura por recubrimiento contiene Al en una cantidad de 3,0 % o más. Por otra parte, si el contenido de Al excede el 6,0 %, estas capacidades no se mejoran más y, por tanto, el límite superior de Al es de 6,0 %. Cabe señalar que el contenido de Al es más deseablemente superior al 3,0 % e inferior al 5,0 %, e incluso más deseablemente superior al 4,0 % e inferior al 5,0 %.

30 Y: 0,005 % a 0,05 %

Para suprimir los meandros de los cordones de soldadura y aumentar la soldabilidad en la soldadura por recubrimiento, se añade Y en una cantidad de 0,005 % o más. Por otra parte, si el contenido de Y excede el 0,05 %, la ductilidad de los salientes soldados por recubrimiento 14 disminuirá y, por tanto, el límite superior de Y es de 0,05 %. Cabe señalar que el contenido de Y es más deseablemente de entre 0,01 % y 0,03 %.

40 Cabe señalar que la aleación para soldadura por recubrimiento contiene deseablemente Y en una cantidad de 0,002 veces o más el contenido de Al. Es decir, $Y/Al \geq 0,002$. Por consiguiente, Y puede compensar una disminución de la soldabilidad, que se inhibe debido a la adición de Al. Cabe señalar que se añaden, además, los elementos de tierras raras que se muestran a continuación, es deseable que $(Y + \text{elementos de tierras raras})/Al \geq 0,002$.

Además, pueden añadirse los siguientes elementos a la aleación para soldadura por recubrimiento.

45 Elementos de tierras raras: 0,01 % a 0,20 %

Por "elementos de tierras raras" se entienden los 15 tipos de lantanoideos de La a Lu de la tabla periódica. Los elementos de tierras raras preferiblemente incluyen principalmente La, y es deseable que La constituya el 80 % o más de los elementos de tierras raras, y deseablemente constituya el 90 % o más de los elementos de tierras raras. Los elementos de tierras raras contribuyen a la capacidad de formar de forma estable la capa de barrera de alúmina y, por tanto, la aleación para soldadura por recubrimiento contiene elementos de tierras raras en una cantidad de 0,01 % o más. Por otra parte, si el contenido de elementos de tierras raras excede el 0,20 %, esta capacidad no se mejora más y, por tanto, el límite superior es de 0,20 %. Cabe señalar que el contenido de elementos de tierras raras es más deseablemente superior al 0,01 % e inferior o igual al 0,10 %.

55 Uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en W en una cantidad de más de 0 % a 2,0 % o menos, Mo en una cantidad de más de 0 % a 1,0 % o menos, Ti y/o Zr en una cantidad total de más de 0 % a 0,5 % o menos, y Hf en una cantidad de más de 0 % a 0,5 % o menos.

60 Estos elementos tienen el efecto de aumentar la resistencia a la carburación y se añaden para mejorar la resistencia a altas temperaturas. Sin embargo, una adición excesiva de los mismos reducirá la ductilidad y similares, por lo que el contenido será el especificado anteriormente.

65 En la presente invención, los salientes 14 fabricados con la aleación para soldadura por recubrimiento contienen Nb y, por lo tanto, se suprime la aparición de grietas de soldadura. El Nb incluido en la aleación para la soldadura por recubrimiento forma NbC durante la soldadura para la formación de los salientes y puede aumentar la resistencia a

la fluencia mediante el fortalecimiento de los límites cristalinos. Además, el Nb se une al C para formar NbC y, por tanto, es posible reducir la concentración de carbono en el material de soldadura y aumentar la soldabilidad.

Además, el C en los salientes formados forma NbC con prioridad y, por tanto, puede suprimirse la formación de carburo de Cr. Como resultado, la formación de óxido de Al en los salientes puede ser promovida por el tratamiento térmico. Debido a que la capa de barrera de alúmina se forma en los salientes, la adhesión de coque también puede ser suprimida y, por lo tanto, es posible evitar la pérdida de presión y una disminución en la eficiencia de transferencia de calor, y también evitar una disminución en la eficiencia operativa causada por una tarea de descoquización.

A fin de que la concentración de Nb en los salientes formados 14 sea superior a la concentración de Nb en el cuerpo principal de tubo 12, la concentración de Nb en la aleación para soldadura por recubrimiento es preferiblemente superior a la concentración de Nb en el cuerpo principal de tubo 12. La razón es la siguiente: aunque un aumento en la concentración de Al en los salientes formados 14 mejora la capacidad de formar una película, los salientes necesitan tener soldabilidad y, por consiguiente, tanto la capacidad de formación de película como la soldabilidad se consiguen aumentando la concentración de Nb. Cabe señalar que la concentración de Nb en los salientes 14 es preferiblemente dos veces o más, y más preferiblemente cinco veces o más, la concentración de Nb en el cuerpo principal de tubo 12.

Además, los salientes formados contienen Al, por lo que la capa de barrera de alúmina que contiene el óxido de Al puede formarse adecuadamente mediante tratamiento térmico. Esto puede conseguirse haciendo que el contenido de Al en la aleación para soldadura por recubrimiento sea mayor que el contenido de Al en el cuerpo principal de tubo 12. La razón es la siguiente: los salientes 14 están más expuestos al gas hidrocarburo en comparación con la superficie interior del cuerpo principal de tubo 12, por lo que los salientes 14 tienden a verse influenciados por la oxidación, carburación, nitruración y similares y, por lo tanto, es necesario formar una capa de barrera de alúmina estable. Deseablemente, el contenido de Al de la aleación para soldadura por recubrimiento que sirve como salientes 14 es de 0,5 % o más del contenido de Al del cuerpo principal de tubo 12.

Cabe señalar que se cree que la capacidad de formar de forma estable la capa de barrera de alúmina se mejora aumentando también el contenido de Al del cuerpo principal de tubo 12 como en los salientes 14. Sin embargo, si aumenta el contenido de Al del cuerpo principal de tubo 12, disminuye la capacidad de moldeo del cuerpo principal de tubo y, en particular, la capacidad de moldeo durante la fundición centrífuga. Además, existe el riesgo de que disminuyan las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la rotura por fluencia y la ductilidad a la tracción del cuerpo principal de tubo 12. Además, aunque una pluralidad de tubos de reacción 10 están unidos mediante soldadura y se instalan en el horno de calentamiento, si el contenido de Al del cuerpo principal de tubo 12 aumenta, la soldabilidad disminuye. Por lo tanto, en la presente invención, el contenido de Al del cuerpo principal de tubo 12 se reduce en comparación con el contenido de Al en la aleación para soldadura por recubrimiento que sirve como salientes 14.

Como se ha descrito anteriormente, la aleación para soldadura por recubrimiento contiene Nb, Al e Y, y por lo tanto tiene una excelente soldabilidad, y los salientes 14 formados por esta aleación para soldadura por recubrimiento tienen una alta resistencia a la fluencia y son capaces de mejorar la capacidad de formar de manera estable la capa barrera de alúmina. Por tanto, los salientes 14 presentan una excelente resistencia a la oxidación, resistencia a la carburación, resistencia a la nitruración y similares durante su uso en una atmósfera a alta temperatura. Además, es posible evitar que el coque se adhiera a los salientes 14 y, por tanto, evitar una disminución de la eficacia de transferencia de calor y de la pérdida de presión. Además, se suprime la adhesión de coque y, por tanto, es posible reducir la frecuencia de una tarea de descoquización y lograr un aumento en la eficiencia operativa.

El tubo de reacción 10 provisto de los salientes 14 en la superficie interior utilizando la aleación para soldadura por recubrimiento de la presente invención puede fabricarse de la siguiente manera, por ejemplo.

<Fundición del cuerpo principal de tubo 12>

El cuerpo principal de tubo 12 se moldea en forma tubular mediante fundición de metal fundido que tiene la composición de componentes descrita anteriormente, fundición centrífuga, fundición estática o similares. La presente invención es particularmente adecuada para un cuerpo principal de tubo producido mediante fundición centrífuga. La razón es la siguiente: aplicando la fundición centrífuga, crece una estructura metálica diminuta con una orientación en la dirección del diámetro a medida que progresa el enfriamiento utilizando un molde y, de este modo, puede obtenerse una estructura de aleación en la que el Al se mueve fácilmente. Por consiguiente, en el tratamiento térmico, que se describirá más adelante, es posible obtener el cuerpo principal de tubo 12 provisto de una película que tiene una excelente resistencia incluso en un entorno en el que el cuerpo principal de tubo 12 se calienta repetidamente, aunque la película sea una capa de barrera de alúmina que es más delgada que una película convencional.

<Mecanizado>

Después de cortar el cuerpo principal de tubo 12 obtenido a una dimensión predeterminada y corregir la curvatura por desdoblamiento, se realiza un desbastado de la superficie interior y se realiza la preparación del borde para la soldadura en una porción de extremo.

5 <Soldadura por recubrimiento para salientes 14>

10 A continuación, la superficie interior del cuerpo principal de tubo 12 se suelda por recubrimiento mediante soldadura PPW, PTA o similar con un polvo constituido por la aleación para soldadura por recubrimiento con la composición descrita anteriormente. El polvo de aleación para soldadura por recubrimiento contiene Y en el rango descrito anteriormente y, por lo tanto, se suprimen los meandros de los cordones de soldadura y el polvo de aleación para soldadura por recubrimiento tiene una buena soldabilidad. Como resultado, se obtiene el tubo de reacción 10 con los salientes 14 en la superficie interior del cuerpo principal de tubo 12 soldados por recubrimiento.

15 <Mecanizado de precisión de la superficie interior>

20 En la superficie interior del cuerpo principal de tubo 12 y en la superficie de los salientes 14 quedan óxidos superficiales en y alrededor de las porciones metálicas soldadas generadas en la soldadura por recubrimiento de los salientes 14. Estos óxidos se eliminan mediante esmerilado. En la presente invención, los salientes tienen una excelente soldabilidad y, por lo tanto, los óxidos pueden eliminarse fácilmente de los mismos y puede mejorarse la capacidad de formación de óxido de Al. Ejemplos de métodos de esmerilado incluyen esmerilado de superficies, pulido con amoladora y granallado. En particular, el granallado tiene una excelente trabajabilidad en el caso en que la superficie interior tenga salientes.

25 <Tratamiento térmico>

30 Los tubos de reacción 10 se someten a tratamiento térmico en una atmósfera oxidante después de realizar el mecanizado de precisión de la superficie interior en las superficies interiores de los tubos de reacción 10, y de ese modo se forma la capa de barrera de alúmina en la superficie interior del cuerpo principal de tubo 12 y en las superficies de los salientes 14. Cabe señalar que este tratamiento térmico puede implementarse como un proceso independiente, y también puede implementarse en una atmósfera a alta temperatura cuando los tubos de reacción 10 se instalan y utilizan en un horno de calentamiento.

35 El tratamiento térmico se realiza en atmósfera oxidante. "Atmósfera oxidante" se refiere a un entorno oxidante en el que se mezclan gas oxidante o vapor que contiene oxígeno en una cantidad de 20 % en volumen o CO_2 .

40 Al realizar el tratamiento térmico, la superficie interior del cuerpo principal de tubo 12 y las superficies de los salientes 14 entran en contacto con el oxígeno, y el Al, Cr, Ni, Si y Fe que se encuentran distribuidos sobre la superficie de la base se oxidan para formar una capa de óxido. Al realizar el tratamiento térmico en un rango de temperatura adecuado de 800 °C o más durante 1 hora o más, el Al forma óxidos (Al_2O_3) con prioridad sobre Cr, Ni, Si y Fe en la superficie interior del cuerpo principal de tubo 12 y en las superficies de los salientes 14, y se forma la capa barrera de alúmina constituida principalmente por el óxido de Al. En particular, los salientes 14 contienen Nb y forman NbC con prioridad, y por lo tanto se consume C, y es posible suprimir la producción de carburo de Cr que inhibe la formación de la capa de barrera de alúmina y promover la formación de la capa de barrera de alúmina.

45 Los tubos de reacción 10 de la presente invención son capaces de mantener una excelente resistencia a la oxidación, resistencia a la carburación, resistencia a la nitruración y resistencia a la corrosión durante el uso en una atmósfera de alta temperatura debido a la capa de barrera de alúmina formada en la superficie interior del cuerpo principal de tubo 12 y las superficies de los salientes 14. Además, el cuerpo principal de tubo 12 contiene Al en menor cantidad que los salientes 14, por lo que el cuerpo principal de tubo 12 tiene excelentes propiedades mecánicas y soldabilidad cuando el cuerpo principal de tubo 12 se instala en un horno de calentamiento. Por lo tanto, es posible aumentar significativamente la vida útil de los tubos de reacción 10 y aumentar la eficiencia operativa tanto como sea posible.

50 Además, los salientes 14 tienen una excelente soldabilidad y, por lo tanto, no se producen meandros ni grietas de soldadura, como resultado de lo cual los óxidos pueden eliminarse fácilmente cuando los óxidos de los salientes 14 se eliminan mediante proceso de granallado o similares, y es posible mejorar la capacidad de formación de un óxido de Al. La formación adecuada del óxido de Al en los salientes 14 permite reducir la aparición de coquización, aumentar la eficacia del craqueo térmico y aumentar el rendimiento de las olefinas.

60 [Ejemplos de trabajo]

65 Se fundió una aleación fundida (Tabla 1: análisis de cuchara) del cuerpo principal de tubo 12 mediante recubrimiento atmosférico en un horno de inducción de alta frecuencia, los cuerpos principales de tubo 12 (Tubos de muestra 1 a 3) se produjeron mediante fundición centrífuga. Se realizó un desbastado de las superficies interiores y procedió al mecanizado. Los tubos de muestra obtenidos tenían un diámetro interior de 80 mm, un diámetro exterior de 100 mm y una longitud de 3 m.

[Tabla 1]

	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Nb	Al	La	Ti	Fe
Tubo de muestra 1	0,44	0,32	0,22	23,78	34,13	0,99	0,07	3,33	0,26	0,14	Resto
Tubo de muestra 2	0,43	0,27	0,14	23,57	33,93	1,12	0,12	3,33	0,24	0,13	Resto
Tubo de muestra 3	0,44	0,29	0,13	23,99	34,42	1,05	0,13	3,29	0,23	0,14	Resto

5 Cada uno de los tubos de muestra obtenidos se dividió en cuatro partes en la dirección del diámetro, y los salientes 14 se soldaron por recubrimiento utilizando el polvo de aleación para soldadura por recubrimiento enumerado en la Tabla 2 a través de PPW (Ejemplos inventivos 1 a 4, Ejemplos Comparativos 1 a 3). Cabe señalar que (Y + elementos de tierras raras)/Al se enumeran colectivamente en la Tabla 2.

10

[Tabla 2]

	Cuerpo principal de tubo	C	Si	Mn	P	s	Cr	Ni	W	Nb	Al	Tierras raras	Y	N	Fe	(Y+tierras raras)/Al
Ej. inventivo 1	Tubo de muestra 2	0,45	0,36	0,09	0,003	0,002	31,77	42,28	0,02	1,32	4,24	<0,01	0,010	0,013	Resto	0,0024
Ej. inventivo 2	Tubo de muestra 1	0,45	0,35	0,10	0,003	0,002	31,68	42,14	0,02	1,34	3,23	<0,01	0,014	0,013	Resto	0,0043
Ej. inventivo 3	Tubo de muestra 3	0,44	0,28	0,09	0,002	<0,001	31,18	42,84	-	1,27	4,18	0,018	0,013	0,018	Resto	0,0031
Ej. inventivo 4	Tubo de muestra 3	0,44	0,93	0,10	0,002	0,002	31,46	42,68	-	1,37	4,15	0,009	0,008	0,018	Resto	0,0019
Ej. Comp. 1	Tubo de muestra 1	0,44	1,60	1,00	0,001	0,002	31,45	42,78	0,08	1,30	1,08	-	-	0,094	Resto	0,0000
Ej. Comp. 2	Tubo de muestra 1	0,46	0,34	0,10	0,003	0,005	31,78	42,21	0,02	1,37	4,22	<0,01	<0,01	0,011	Resto	0,0000
Ej. Comp. 3	Tubo de muestra 1	0,45	0,35	0,10	0,003	0,005	31,77	42,18	0,02	1,39	3,21	<0,01	<0,01	0,014	Resto	0,0000

* "<0,01" o "-" indica un límite inferior de medición o menos.
 * "W" indica la cantidad total de W + Ti + Zr

Los tubos de muestra provistos de salientes (Ejemplos inventivos 1 a 4, Ejemplos comparativos 1 a 3) se muestran en las FIGS. 2 a 5. Con referencia a los dibujos, se observa que todos los salientes se formaron en las superficies interiores de los tubos de muestra mediante soldadura por recubrimiento.

En esta etapa se evaluó visualmente la soldabilidad durante la soldadura por recubrimiento. La soldabilidad se juzgó desde la Evaluación A a la Evaluación C en función de si la linealidad era excelente o no, es decir, en función del grado de curvatura de los salientes. Los resultados se enumeran en la Tabla 3.

[Tabla 3]

	Soldabilidad	Capacidad de formación de Al_2O_3	Evaluación integral
Ej. inventivo 1	A	94	A
Ej. inventivo. 2	A	91	A
Ej. inventivo 3	A	95	A
Ej. inventivo 4	A	89	A
Ej. Comp. 1	A	0	C
Ej. Comp. 2	C	89	C
Ej. Comp. 3	B	95	B

Con referencia a las FIGS. 2 a 5 y la Tabla 3, se observa que los salientes de los ejemplos inventivos se formaron linealmente sin meandros y tenían una excelente soldabilidad (Evaluación A). Por otro lado, con respecto a los ejemplos comparativos, el Ejemplo Comparativo 1 tenía una soldabilidad excelente (Evaluación A), pero en el Ejemplo Comparativo 2, se produjeron meandros significativos en los salientes, y el Ejemplo Comparativo 2 tenía una soldabilidad extremadamente deficiente (Evaluación C). Además, en el Ejemplo Comparativo 3, no se produjeron meandros significativos en los salientes, pero se encontraron muchas deformaciones diminutas, y el Ejemplo Comparativo 3 tenía un grado moderado de linealidad (Evaluación B).

La razón por la que los ejemplos inventivos tenían una soldabilidad excelente era que los ejemplos inventivos contenían una gran cantidad de Al que inhibe la soldabilidad, pero se añadió Y en una cantidad que compensa el efecto de inhibición. Cabe señalar que $(Y + \text{elementos de tierras raras})/\text{Al}$ era de 0,002 o más en todos los ejemplos (Tabla 2). Por otro lado, no se añadió Y al Ejemplo Comparativo 1, pero el contenido de Al que inhibe la soldabilidad era bajo, por lo que, de manera similar, al Ejemplo Comparativo 1 recibió la Evaluación A. Además, al Ejemplo Comparativo 2 se añadió una gran cantidad de Al que inhibe la soldabilidad, pero el Ejemplo Comparativo 2 no contenía Y que compensa el efecto de inhibición, y $(Y + \text{elementos de tierras raras})/\text{Al}$ también era 0, por lo que los salientes eran meandriformes, y el Ejemplo Comparativo 2 se evaluó como C. Asimismo, el Ejemplo Comparativo 3 no contenía Y, pero el contenido de Al era bajo y, por lo tanto, el Ejemplo Comparativo 3 tenía mejor soldabilidad que el Ejemplo Comparativo 2 y se evaluó como B.

A continuación, se evaluó la capacidad de formación de una capa de barrera de alúmina con respecto a los ejemplos inventivos y los ejemplos comparativos. Específicamente, la capacidad de formación se evaluó sometiendo los salientes a esmerilado superficial, pulido con amoladora o granallado, realizando un procesamiento para calentar y enfriar el horno en una atmósfera de aire oxidante (el oxígeno era aproximadamente 21 %) para formar una capa de barrera de alúmina sobre la superficie de los salientes, y medir el % del área de la capa de barrera de alúmina formada. La capacidad de formación de la capa de barrera de alúmina de cada material de muestra se enumeró colectivamente en la Tabla 3.

Con referencia a la Tabla 3, se observa que en todos los ejemplos inventivos y los Ejemplos Comparativos 2 y 3, la capacidad de formación de la capa de barrera de alúmina fue tan alta como 90 % de área o más, y los ejemplos inventivos y los Ejemplos Comparativos 2 y 3 tenían una excelente capacidad de formación de capas de barrera de alúmina. Se cree que la razón es la siguiente: esos ejemplos contenían mucho Al, el Nb formaba NbC y se suprimía la formación de carburo de Cr que inhibe la formación del óxido de Al. Por otro lado, el Ejemplo Comparativo 1 contenía poco Al, que forma el óxido de Al, por lo que no se formó la capa de barrera de alúmina. Además, se cree que el Ejemplo Comparativo 3 tenía mucho Al y Nb, pero tenía una soldabilidad deficiente y, por lo tanto, las superficies de los salientes eran significativamente rugosas incluso mediante el esmerilado superficial, y se inhibió la formación del óxido de Al.

<Evaluación integral>

Los ejemplos inventivos y los ejemplos comparativos se evaluaron de forma integral, y las evaluaciones se

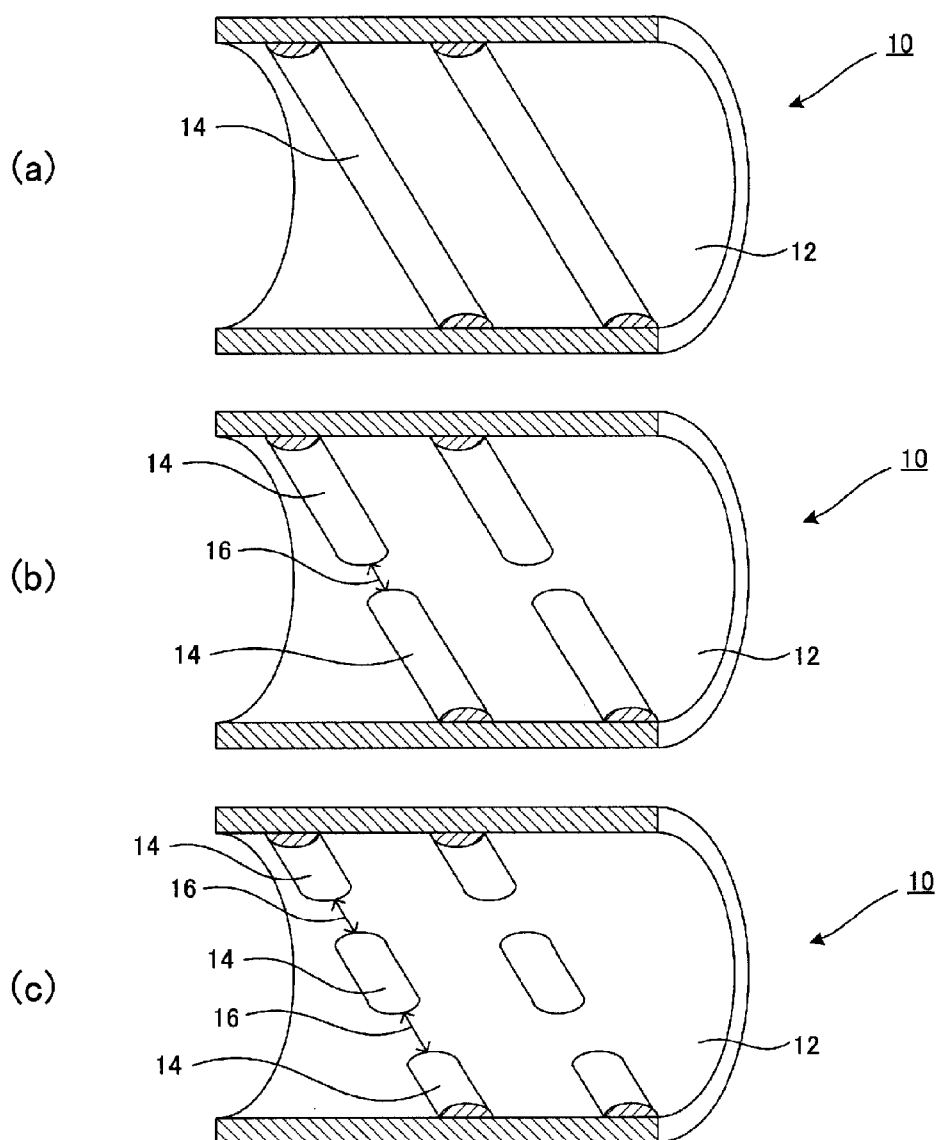
enumeran en "Evaluación integral" en la Tabla 3. Con referencia a la Tabla 3, los salientes de los ejemplos inventivos tenían una excelente soldabilidad y tenían una capacidad de formación de capa de barrera de alúmina del 90 % o más, por lo que la evaluación integral fue A. Es decir, en los tubos de reacción 10 de la presente invención, los salientes 14 tenían una excelente soldabilidad y, por lo tanto, los óxidos pueden eliminarse fácilmente cuando los óxidos de los salientes se eliminan mediante proceso de granallado o similar, y es posible mejorar la capacidad de formación del óxido de Al. Por consiguiente, es posible suprimir la aparición de coquización, aumentar la eficacia del craqueo térmico y, como resultado, aumentar el rendimiento de las olefinas. Además, se forma una buena capa de barrera de alúmina no solo en el cuerpo principal de tubo 12 sino también en los salientes 14, por lo que es poco probable que la capa de barrera de alúmina se desprenda de los mismos cuando la capa de barrera de alúmina se somete a ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento. Así, el cuerpo principal de tubo 12 y los salientes 14 tienen una excelente resistencia a la oxidación, resistencia a la carburación, resistencia a la nitruración, resistencia a la corrosión, resistencia a la coquización y similares durante mucho tiempo durante su uso en una atmósfera a alta temperatura, y tienen excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia a la rotura por fluencia y ductilidad a la tracción, y la soldabilidad de los tubos de reacción 10 es excelente. Además, es poco probable que se produzca coquización en el cuerpo principal de tubo 12 y en los salientes 14, por lo que es posible reducir el tiempo y la frecuencia de mantenimiento, como una tarea de descoquización, y aumentar la eficiencia operativa tanto como sea posible.

Por otro lado, los ejemplos comparativos tenían una soldabilidad deficiente y una capacidad de formación de capa de barrera de alúmina deficiente y, por lo tanto, cuando se utilizan como tubos de craqueo térmico, se produce coquización y tienen una resistencia a la oxidación, una resistencia a la carburación y una resistencia a la nitruración deficientes. Así pues, la evaluación integral fue B o C.

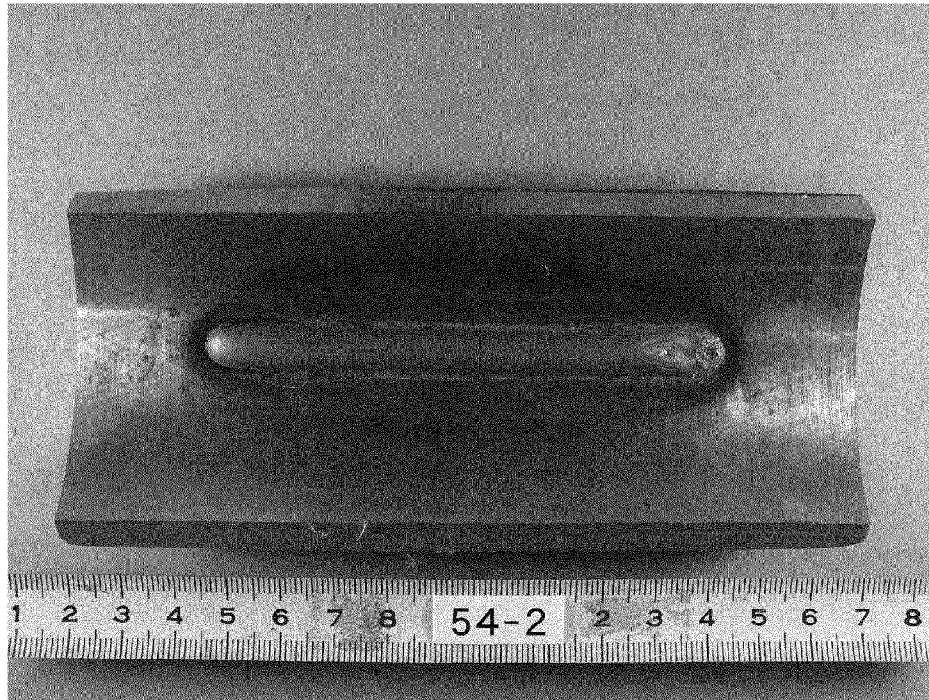
REIVINDICACIONES

1. Aleación para soldadura por recubrimiento para su uso en soldadura por recubrimiento, comprendiendo la aleación:
5 C en una cantidad de 0,2 % en masa a 0,6 % en masa, Si en una cantidad de más de 0 % en masa a 1,0 % en masa, Mn en una cantidad de más de 0 % en masa a 0,6 % en masa o menos, Cr en una cantidad de 25 % en masa a 35 % en masa, Ni en una cantidad de 35 % en masa a 50 % en masa, Nb en una cantidad de 0,5 % en masa a 2,0 % en masa, Al en una cantidad de 3,0 % en masa a 6,0 % en masa, Y en una cantidad de 0,005 % en masa a 0,05 % en masa, y Fe e impurezas inevitables que incluyen N como porción restante, comprendiendo opcionalmente la
10 aleación, además, un elemento de tierras raras en una cantidad de 0,01 % en masa a 0,20 % en masa; y/o uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en W en una cantidad de más de 0 % en masa a 2,0 % en masa o menos, Mo en una cantidad de más de 0 % en masa a 1,0 % en masa o menos, Ti y/o Zr en una cantidad total de más de 0 % en masa a 0,5 % en masa o menos, y Hf en una cantidad de más de 0 % en masa a 0,5 % en masa o menos.
15
2. Polvo para soldadura, que está hecho de la aleación para soldadura por recubrimiento según la reivindicación 1.
3. Tubo de reacción provisto de un saliente de superficie interior que tiene un saliente que está soldado por
20 recubrimiento en una superficie interior de un cuerpo principal de tubo,
en el que el cuerpo principal de tubo está hecho de una aleación resistente al calor que contiene Al en una cantidad de 2,0 % en masa o más y 4,0 % en masa o menos y Nb en una cantidad de más de 0 % en masa a 0,5 % en masa o menos, y
25 el saliente está hecho de la aleación para soldadura por recubrimiento según la reivindicación 1.
4. Tubo de reacción provisto de un saliente de superficie interior según la reivindicación 3,
en el que el saliente contiene Nb en una concentración superior a la del cuerpo principal de tubo.
5. Tubo de reacción provisto de un saliente de superficie interior según la reivindicación 3 o 4,
30 en el que el saliente contiene Al en una concentración superior a la del cuerpo principal de tubo.
6. Tubo de reacción provisto de un saliente de superficie interior según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5,
en el que una superficie del saliente tiene una capa de barrera de alúmina que contiene un óxido de Al.
- 35 7. Tubo de reacción provisto de un saliente de superficie interior según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6,
en el que la superficie interior del cuerpo principal de tubo tiene una capa de barrera de alúmina que contiene un óxido de Al.

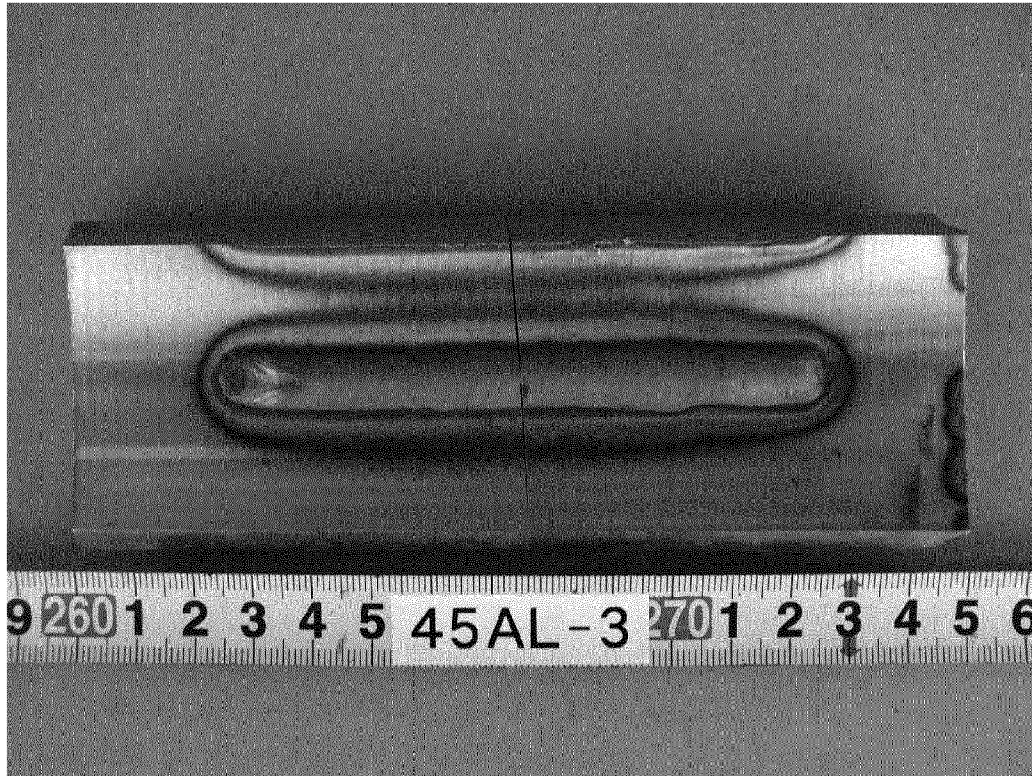
F I G. 1



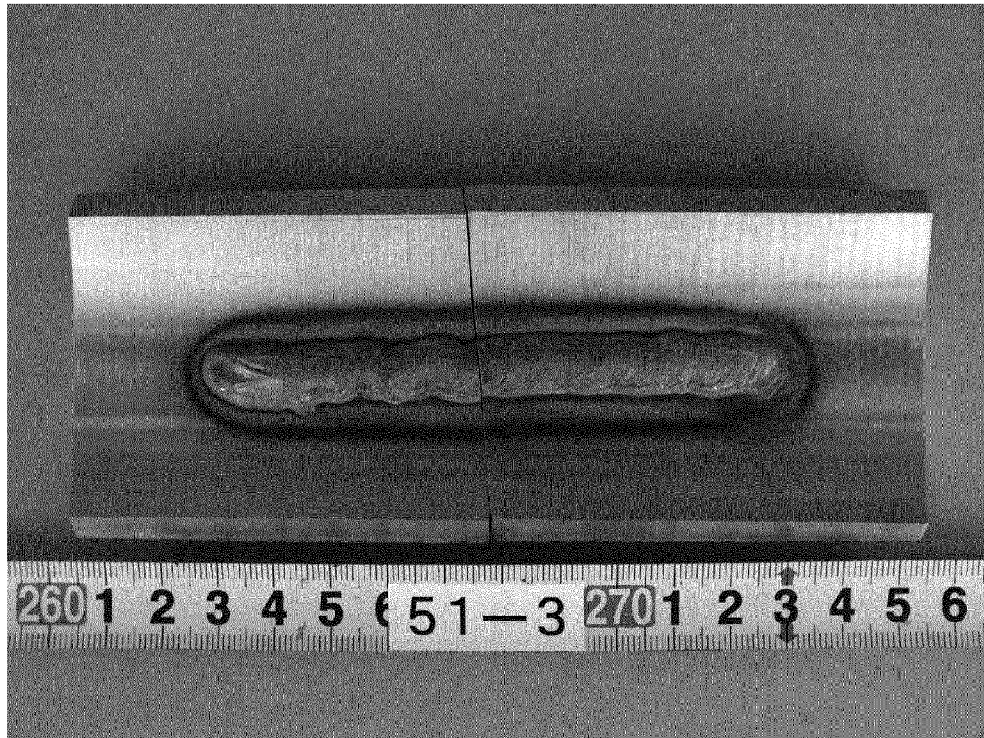
F I G. 2



F I G. 3



F I G. 4



F I G. 5

