

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 534**

51 Int. Cl.:  
**C22C 38/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07788846 .9**  
96 Fecha de presentación: **07.06.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2027300**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2009**

54 Título: **COMPOSICIONES DE ACERO PARA USOS ESPECIALES.**

30 Prioridad:  
**09.06.2006 FR 0605133**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.01.2012**

73 Titular/es:  
**V & M FRANCE**  
**27 AVENUE DU GÉNÉRAL LECLERC**  
**92100 BOULOGNE-BILLANCOURT, FR**

72 Inventor/es:  
**FOUQUET, Annie;**  
**PETELOT, Catheline;**  
**PETELOT, Emilie;**  
**PETELOT, Adeline;**  
**LEPINGLE, Viviane y**  
**LOUIS, Ghislain**

74 Agente: **Espiell Volart, Eduardo María**

**ES 2 371 534 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**

La invención se refiere a una nueva composición de acero para usos especiales, en particular, con altos rendimientos en presencia de corrosión debida a unos medios oxidantes tales como, por ejemplo, humos o vapor de agua, a presión y/o temperatura elevadas.

5 Los ambientes de presión y temperatura elevadas en presencia de vapor de agua se encuentran principalmente en la producción industrial de electricidad. La generación, el acondicionamiento (principalmente el recalentamiento y el segundo recalentamiento) y el transporte del vapor de agua se llevan a cabo con ayuda de elementos de acero, en particular, de tuberías sin soldadura. A pesar de un largo historial de soluciones consideradas o realizadas, sobre las que se tratará más adelante, siguen existiendo graves problemas en términos de resistencia en el entorno en que se trata, así como respecto al tiempo.

10 Estos problemas resultan particularmente difíciles de resolver, principalmente, de hecho, debido a la variabilidad significativa de las propiedades de los aceros en función de sus constituyentes, y por la pesadez de los ensayos de corrosión térmica durante un periodo de tiempo prolongado.

15 A lo largo del presente documento se empleará el término «corrosión» o «corrosión térmica» para designar los fenómenos de pérdida de metales debida a la oxidación a temperaturas elevadas.

La presente invención viene a mejorar la situación.

20 La invención propone, en general, una composición de acero para aplicaciones especiales, que se sitúa en la zona que comprende, en contenido en peso, aproximadamente de 1,8 a 11% de cromo (y preferiblemente entre aproximadamente de 2,3 y 10% de cromo), menos de 1% de silicio, y entre 0,20 y 0,45% de manganeso. Se ha demostrado que es posible ajustar los contenidos de la composición según un modelo predeterminado, seleccionado para obtener las características de corrosión sensiblemente óptimas en las condiciones dadas de comportamiento a elevada temperatura. Este modelo puede hacer intervenir como material adicional o como material residual al menos un elemento seleccionado entre el molibdeno, el tungsteno, el cobalto, y el níquel.

25 Más particularmente, la composición tiene un contenido de silicio en peso que comprende entre aproximadamente 0,20 y 0,50%, preferiblemente entre aproximadamente 0,30 y 0,50%. Puede tener también un contenido de manganeso en peso que comprende entre aproximadamente 0,25 y 0,45%, y más preferiblemente entre aproximadamente 0,25 y 0,40%.

30 Según la invención, dicho modelo contiene al menos un único término de contribución de cromo, y un único término de contribución del manganeso. El único término de contribución de manganeso puede comprender una función polinómica de segundo grado del contenido de manganeso. El término de contribución de cromo puede comprender un término cuadrático inversamente proporcional al contenido de cromo, y un término inversamente proporcional a la cantidad que contiene el contenido de cromo.

Según los modos de realización, que se describirán más detalladamente:

- la composición del acero contiene entre aproximadamente 2,3 y 2,6% en peso de cromo.
- 35 - la composición del acero contiene entre aproximadamente 8,9 y 9,5 a 10% en peso de cromo.

40 La invención cubre igualmente una tubería sin soldadura o sus accesorios, constituida esencialmente por una composición de acero propuesta, aplicando una composición de acero a las tuberías sin soldadura y accesorios, destinadas a generar, transportar o acondicionar el vapor de agua a presión y a temperatura elevadas, así como a la técnica descrita para optimizar las propiedades de las composiciones de aceros especiales, en particular para su aplicación a las tuberías sin soldadura y accesorios, destinadas a generar, transportar o acondicionar el vapor de agua a presión y temperatura elevadas.

Otras características y ventajas de la invención serán más evidentes tras la lectura de la descripción detallada que aparece a continuación, que en referencia a los dibujos anexos, en los cuales;

45 la fig. 1 ilustra esquemáticamente el desarrollo temporal de un primer mecanismo de oxidación, denominado aquí como de <tipo 1>;

la fig. 2 ilustra esquemáticamente el desarrollo temporal de un segundo mecanismo de oxidación, denominado aquí como de <tipo 2>;

la fig. 3 es un gráfico ilustrativo de las propiedades de la composición de acero;

50 la fig. 4 es una tabla de composiciones de acero, que ha sido objeto de medidas de corrosión a largo plazo a 650°C, las cuales figuran en la última columna de la tabla;

la fig. 5 es un gráfico que representa una correspondencia entre las medidas dadas y los datos calculados; y

la fig. 6 es un gráfico que constituye un detalle parcial de la fig. 5.

Los dibujos, la descripción que sigue y sus anexos contienen, esencialmente, los elementos de carácter seguro. Pueden, por tanto, servir no solamente para hacer comprender mejor la presente invención, sino también contribuir a su definición, en su caso.

5 Se examinan ahora las condiciones en las cuales se puede aplicar la invención.

10 Se considera, por ejemplo, el caso de una central térmica de combustible fósil, que comprende una caldera potente que suministra vapor de agua recalentado a una turbina de vapor acoplada a un alternador. Se conoce el buen rendimiento térmico de este tipo de centrales térmicas, de las que se busca, sin embargo, que sean cada vez menos contaminantes, limitando los residuos tanto de humos como de gases nocivos tales como el SO<sub>2</sub>, los NO<sub>x</sub> y el CO<sub>2</sub>, siendo este último particularmente responsable del efecto invernadero. De este modo, la reducción de la cantidad relativa de CO<sub>2</sub> producido durante la combustión pasa por el aumento del rendimiento de la caldera, que está relacionado con la temperatura y la presión del vapor suministrado a la turbina.

15 Puesto que el vapor de agua se encuentra esencialmente confinado en tuberías de acero sin soldadura, se ha intentado desde hace mucho tiempo mejorar las características de resistencia a largo plazo de las tuberías que contienen fluido presurizado a temperatura elevada y mejorar su resistencia a la deformación y principalmente su resistencia a la ruptura por deformación a las 100 000 horas.

El grupo denominado American Society for Testing and Material ("ASTM") ha establecido las normas o especificaciones por las cuales los expertos en la técnica se guían para seleccionar sus aceros. Cuando se trata de aceros especiales para uso a alta temperatura, estas son:

- 20 - la norma A213, titulada "Standard Specification for Seamless Ferritic and Austenitic Alloy-Steel Boiler, Superheater and Heat-Exchanger Tubes", y
- la norma A335; "Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature Service".

25 Las calderas de la década de 1960 utilizaban aceros no aleados para los paneles de las pantallas de la caldera y calidades con 2,25% de Cr y 1% de Mo (calidades T22 según la Norma ASTM A213 y P22 según la Norma ASTM A335) para las partes calientes de las tuberías de los recalentadores y las conducciones de vapor recalentado (160 bares – 560°C).

30 Los aceros inoxidables austeníticos con 18% de Cr y 10% de Ni poseen intrínsecamente mejores características de resistencia a la deformación que las calidades con aleación inferior y estructura ferrítica, pero poseen graves inconvenientes derivados del hecho que entonces la propia caldera debe comprender unas partes de acero con estructura austenítica y otras partes con estructura ferrítica: esto da como resultado por una parte que se producen diferencias en los coeficientes de dilatación térmica, y por otra parte, la necesidad de realizar las uniones soldadas entre las tuberías de estructura metalúrgica diferente.

La tendencia ha sido, por tanto, una mejora de los materiales con estructura ferrítica.

35 El acero X 20 Cr Mo V 12 – 1 con un 12% de Cr según la norma alemana DIN 17.175 no se utiliza mucho habitualmente puesto que su realización es muy delicada y sus características de deformación han quedado superadas.

La década de 1980 ha visto la aparición de las normas de calidad para microaleaciones con un 9% de Cr (T91 y P91, T92 y P92 según las Normas ASTM A213 y A335) que presentan a la vez una buena resistencia a la deformación y excelentes propiedades de puesta en práctica.

40 En paralelo, en la década de 1990, han aparecido calidades de microaleaciones con un 2,25% de Cr (T23, P23, T24, P24) para mejorar los rendimientos de los paneles de pantallas y/o algunas partes de los recalentadores.

Han surgido en ese momento unos problemas de resistencia a la oxidación térmica, principalmente en el caso de los aceros con un 9% de Cr en comparación con el acero X 20 Cr Mo V 12 – 1, que contiene un 12% de Cr. Es sabido, en efecto, que el Cr e igualmente el Si y el Al son unos elementos que reducen la oxidación térmica.

El término <oxidación térmica> agrupa 2 tipos de fenómenos:

- 45 - oxidación debida a los humos oxidantes, y
- oxidación debida al vapor de agua.

#### **Oxidación sobre la superficie exterior de las tuberías**

50 Los fenómenos de oxidación debidos a los humos oxidantes se producen en el exterior de las tuberías y más particularmente en el exterior de las tuberías de los recalentadores debido al flujo de humos que pasan por estas tuberías.

Se traducen en una pérdida de espesor del metal y, debido a esto, en un aumento de la resistencia a la cizalladura  $\sigma$  en la tubería, que se puede escribir mediante la relación [11] adjunta, donde D es el diámetro exterior, e es el espesor y P la presión interna de vapor en el interior de las tuberías.

5 La cinética de oxidación es tanto más rápida cuanto la capa de óxido (o calamina) es delgada. Se podría por tanto creer que se autolimita con el crecimiento de la capa de calamina. Desgraciadamente, cuando la capa de calamina es gruesa, pierde la adherencia y se desprende en hojas (exfoliación). De ello resulta que la oxidación vuelve a empezar con gran velocidad allí donde el metal está desnudo.

Un metal que tenga una cinética de oxidación lenta y apta para formar calaminas finas y adherentes es, por tanto, muy deseado.

#### 10 **Oxidación sobre la superficie interior de las tuberías**

Sucede lo mismo por otras razones con los fenómenos de oxidación debidos al vapor de agua que se manifiestan en el interior de las tuberías y que han sido más recientemente estudiados. En efecto, la calamina formada en el interior de las tuberías de los recalentadores constituye un aislante térmico entre los humos (fuente de calor) y el vapor de agua a recalentar. Y una calamina gruesa del lado del vapor (interior de la tubería) se traduce en una temperatura más elevada del metal que donde la calamina es delgada. De este modo, la influencia negativa de la temperatura sobre la resistencia a la deformación es exponencial.

15

Con la misma característica de resistencia a la deformación, un tubo de acero resistente a la oxidación por el vapor podrá, por tanto, recalentar el vapor a una temperatura más elevada que un tubo de acero menos resistente a la oxidación por el vapor.

20

Adicionalmente, en el caso de que una capa gruesa de calamina y/o poco adherente, una exfoliación de la misma puede tener por consecuencia:

- en el caso de las tuberías de los recalentadores, una acumulación de la calamina exfoliada en las horquillas de los serpentines de los recalentadores perturba la circulación del vapor y puede producir el estallido de las tuberías de los recalentadores debido a un recalentamiento catastrófico.

25

- un arrastre de la calamina exfoliada, procedente tanto de las tuberías de los recalentadores como de los colectores de vapor o de las conducciones de vapor, hasta los álabes de la turbina con riesgo de erosión y/o abrasión y de destrucción de estas.

#### **Estado de la técnica**

30

Por el momento, las normas de cálculo de la caldera no tienen en cuenta de manera detallada las características de resistencia a la oxidación térmica (se utilizan reglas empíricas que definen de manera demasiado pesimista un sobreengrosamiento debido a la oxidación térmica tanto debida a humo como debida al vapor de agua).

#### **Enfoque de la solicitante**

35

En la patente WO 02/081766, la solicitante ha propuesto una composición de acero para tuberías sin soldadura con muy buenas propiedades en términos tanto de resistencia a la ruptura por deformación como de resistencia a la oxidación térmica.

Se ha designado esta composición comercialmente como VM12. Ha sorprendido a los inventores en lo que se refiere a la resistencia a la oxidación térmica debida al vapor a 600°C y 650°C, que es muy superior a la de los aceros con un 9% de Cr, incluso superior a la del acero X 20 Cr Mo V12-1, que contiene igualmente un 12% de Cr y casi tan buena como la de la calidad austenítica TP 347 FG, que contiene 18% de Cr.

40

Los resultados experimentales obtenidos en l'Ecole des Mines de Douai han sido presentados en la conferencia "High Temperature Corrosion and Protection of Materiaux 6, les Embiez 2004, y han sido publicados en Materials Science Forum, Vol 461-464 (2004) p. 1039-1046, con el título "Steam Corrosion Resistance of New 12% Ferrite Boiler Steels".

45

Los inventores (V. Lepingle y col.) han observado que es difícil predecir de manera cuantitativa la cinética de la oxidación térmica, ya que los elementos de la composición química del acero pueden tener una influencia no lineal, o incluso actuar sinérgicamente.

Los inventores destacan especialmente la existencia de dos tipos distintos de mecanismos de crecimiento que intervienen en la oxidación térmica, ilustrados en las figs. 1 y 2.

La fig. 1 ilustra el mecanismo que controla normalmente la oxidación térmica de los aceros con un 9-12% de Cr. Como se ve, el óxido se desarrolla de una manera homogénea sobre el conjunto de la superficie.

50

El mecanismo de la fig. 2 se refiere a la calidad VM 12, a determinadas composiciones de acero X20 Cr Mo V 12-1 y a la calidad austenítica TP 347 FG de grano fino: aquí, el óxido nace en forma de semillas aisladas que deben desarrollarse en la superficie antes de constituir una capa y desarrollarse en profundidad. Este mecanismo conduce a

unas cinéticas de oxidación lentas y a unas calaminas adherentes.

Otros trabajos se han interesado igualmente por predecir la cinética de oxidación térmica debida al vapor de agua.

5 Una comunicación de Zurek y col. fue igualmente presentada en la conferencia de Les Embiez y se ha publicado en "Material Sciences Forum", Vol 461-464 (2004) pp 791-798. Muestra cualitativamente la influencia de diversos elementos químicos sobre la variación de la constante  $K_p$  de la ley de oxidación empírica

$$\Delta m = K_p t^z$$

en la que  $\Delta m$  es el crecimiento de masa debido a la oxidación y  $t$  el tiempo, mientras que  $z$  se toma generalmente igual a  $\frac{1}{2}$ . La constante  $K_p$  presenta un fuerte decrecimiento a partir de un determinado contenido en cromo.

Las principales conclusiones que se pueden extraer de Zurek y col., son las siguientes (ver la fig. 3):

10 - La adición de manganeso desplaza hacia la derecha la zona de fuerte decrecimiento de la  $K_p$  en función del contenido en cromo; según este trabajo, la adición de Mn tiende a contrarrestar el efecto benéfico del Cr;

- La adición de silicio o de cobalto desplaza al contrario hacia la izquierda la zona de fuerte decrecimiento de la  $K_p$  en función del contenido en cromo. Según este trabajo Si y Co tienen una influencia beneficiosa que amplía el dominio de acción del Cr.

15 Se comprende que es difícil extraer unas indicaciones precisas sobre las propiedades de tal o cual aleación.

Osgerby y col. (S. Osgerby, A. Fry "Assessment of steam oxidation behaviour of high temperature plant Materials" Proceedings from the 4th international EPRI conference, Octubre 25-28, 2004 – Hilton Head Island, Carolina del Sur – pp 388-401) han estudiado igualmente la oxidación de diversos aceros y aleaciones de Ni debida al vapor de agua. Ellos han efectuado sobre los resultados un tratamiento con la ayuda de redes de neuronas. Han obtenidos unas ecuaciones  
20 que, en el caso de los aceros ferríticos con 9 – 12% de Cr muestran cuantitativamente una influencia positiva del Cr, Si, y Mo y una influencia negativa del W.

Globalmente, las conclusiones de estos trabajos son diversas, e incluso opuestas en lo que concierne al caso del manganeso en los aceros ferríticos.

25 La solicitante ha buscado un mejor modo de trabajar, y, en particular de obtener unos elementos cuantitativos que permitan mejorar los aceros existentes, especialmente aquellos con un 9% de Cr en los que la resistencia a la oxidación se considera hasta el momento insuficiente y aquellos con un 2,25% de Cr.

### **Experimentos de la solicitante**

30 En primer lugar, l'Ecole de Mines de Douai ha celebrado para la ocasión un contrato con la solicitante para estudiar una fórmula de previsión de la pérdida de grosor del metal (determinada después del decapado del óxido formado sin ataque del metal) durante un año a partir de una modelización de la influencia del conjunto de los elementos de la composición química.

Esta fórmula, denominada como LPL (Lowest Protective Layer of Scale) no es pública y los términos no son conocidos por la solicitante.

35 La solicitante ha podido constatar sencillamente las notables diferencias entre los resultados experimentales y los resultados obtenidos por aplicación de la fórmula LPL, que le han sido comunicados.

La solicitante, por tanto ha recuperado las mediciones de la cinética de oxidación térmica por vapor de agua a 650°C presentadas en la conferencia de Les Embiez 2004 (véanse a continuación) realizadas sobre 16 muestras de aceros con estructura ferrítica (ferrita + perlita, bainita revenida, martensita revenida) cuyo contenido en Cr va de 2,25% (T22 – T23) a 13%. La fig. 4 es una tabla de composición de aceros ensayados que contiene, en la última columna, los valores  
40 de las mediciones de la corrosión correspondientes a la pérdida de grosor del metal durante un año (velocidad de corrosión  $V_{cor}$ ) de estos aceros.

El término « ND » en la tabla de la fig. 4 significa « no disponible ».

45 La solicitante ha realizado sobre estos resultados experimentales un análisis estadístico multidimensional. Se ha basado sobre una pluralidad de términos que traducen un enfoque empírico razonado acerca de determinados mecanismos o influencias, que determinan la velocidad de corrosión  $V_{cor}$ .

Después de numerosos ensayos, la solicitante ha obtenido la fórmula [21] anexa, que expresa la velocidad de corrosión  $V_{cor}$  a 650°C, a largo plazo, es decir, durante un periodo del orden de un año.

La fórmula [21] proporciona la pérdida de grosor media del metal (en mm) durante un año de exposición al vapor de agua a 650°C. Esta pérdida de grosor media se deduce de una pérdida de peso del metal después del decapado

selectivo con óxido en condiciones normalizadas. La fórmula [21] comporta diferentes términos precisos de la siguiente forma:

<b>Término</b>	<b>Influencia representada</b>
1/Cr <sup>2</sup>	representa principalmente la influencia del contenido en cromo, aquí una dependencia inversamente proporcional al cuadrado del contenido en cromo
1/A	representa principalmente la influencia de los contenidos en molibdeno, tungsteno, níquel y cobalto, teniendo en cuenta una interacción con el contenido en cromo
B	representa principalmente la influencia del contenido en silicio, teniendo en cuenta también una interacción con el contenido en cromo
C	representa principalmente la influencia del contenido en manganeso, teniendo en cuenta las interacciones con los contenidos en tungsteno y el níquel

Los contenidos de la fórmula [21] se expresan en % en peso (o en masa).

5 Los coeficientes  $\alpha$  (alfa),  $\beta$  (beta) y  $\delta$  (delta) y los que intervienen en las expresiones B y C tienen sensiblemente los valores indicados en el anexo 1, Sección 3, expresiones [31] a [36].

Al lado de esto, si se examina la fórmula [21] globalmente, parece que comporta principalmente:

- 10 - una función del contenido en cromo la cual comprende un término en 1/Cr<sup>2</sup> con un término de comportamiento en 1/Cr (término 1/A), y un término correctivo en Cr (término B),
- una función polinómica (aquí de segundo grado) del contenido en manganeso (término C),
- una contribución conjunta (denotada como q) de W + Ni (tungsteno + níquel) la cual por una parte es 1/q en el término A, y por otra parte es q en el término C.
- 15 - los otros contenidos no intervienen más que una sola vez, de una manera que se lee directamente sobre la fórmula.

Las figs. 5 y 6 ilustran la comparación entre esta nueva fórmula V<sub>cor</sub> en ordenadas (V<sub>cor</sub> prevista) y los resultados experimentales conocidos por la solicitante en abscisas (V<sub>cor</sub> medida). De lo que resulta:

- 20 - en la fig. 5 (parte de la derecha), que la correspondencia es excelente para los contenidos en cromo próximos a 2,25%,
- en la fig. 5 (parte de la izquierda), así como en la fig. 6, que es un detalle de la parte de la izquierda de la fig. 5, que la correspondencia es igualmente excelente para los contenidos en cromo próximos a 9% y 12%.

25 De manera breve, la modelización y la experiencia proporcionan los resultados notablemente concordantes. De manera bien evidente, la invención no está limitada a la expresión de la fórmula [21], ya que es sabido expresar equivalentes de comportamiento diferentes. Se pueden expresar igualmente los equivalentes simplificados, de uso más local (en términos de promedios de contenidos), teniendo en cuenta las propiedades de variación de cada uno de los términos, o de sus elementos. Finalmente, si la fórmula [21] se ha establecido a 650°C, es naturalmente válida para otras

30 temperaturas, inferiores o superiores. Por ejemplo, una calidad de acero que tenga una velocidad de corrosión bastante más elevada de 650°C podrá ser aceptable a unas temperaturas inferiores, si tiene propiedades interesantes desde cualquier punto de vista, incluso un menor coste de fabricación.

35 De manera más precisa, la solicitante ha constatado una fuerte influencia negativa del contenido en Mn por encima de aproximadamente de 0,25%, conforme a las indicaciones de la fórmula [21] (promedio de contenidos estudiado: 0,2 – 0,53%). Ella ha constatado igualmente que el contenido en Si tiene poca importancia cuando Si es superior o igual a 0,20% (promedio de contenidos estudiado: 0,09 – 0,47%). Ha señalado igualmente la ausencia de influencia significativa del contenido en carbono en los límites estudiados (0,1-0,2%)

40 La solicitante se ha interesado a continuación por investigar entre las calidades de buen comportamiento ferríticas incluidas en las especificaciones de las Normas ASTM, A213 y A335 para utilización en calderas (T91, P91, T92, P92, T23, P23, T24, P24) la existencia de particulares dominios de composición química que conducen a unas laminas delgadas y muy adherentes que permiten que las tuberías trabajen mejor a las temperaturas de vapor del orden de 600°, incluso 650°C y a unas presiones de vapor del orden de 300 bares.

45 En general, los fabricantes de tuberías solicitan hasta este momento su acero en la parte inferior de las horquillas de contenido en cromo, teniendo en cuenta el coste de este elemento y el carácter alfégeno de este elemento. Por ejemplo, para una horquilla teórica de 8,00 a 9,50% para la calidad T91 de la Norma ASTM A213, los fabricantes de tuberías solicitan un acero que contiene aproximadamente un 8,85% de Cr, lo que minimiza el riesgo de presencia de ferrita delta en el producto

En cuanto al manganeso, es sabido que permite fijar el azufre del acero, y que esta fijación evita los problemas de la forjabilidad (quemadura del acero). Así, mientras que la horquilla de la Norma ASTM A213 es de 0,30 – 0,60% para la calidad T91, es habitual elaborar los aceros para uso a elevada temperatura con un contenido en manganeso próximo a 0,50%, por tanto, hacia la parte alta de esta horquilla.

- 5 En general, las calidades de acero propuestas aquí para las tuberías sin soldadura destinadas a transportar el vapor de agua a presión y temperatura elevadas comprenden (en peso) 1,8 a 13% de cromo (Cr), menos de 1% de silicio (Si) y entre 0,10 y 0,45% de manganeso (Mn). Si se desea, el acero comprende una adición de al menos 1 elemento seleccionado entre el molibdeno (Mo), el tungsteno (W), el cobalto (Co), el vanadio (V), el niobio (Nb), el titanio (Ti), el boro (B) y el nitrógeno (N).
- 10 A la vista de la experiencia adquirida, la solicitante se ha centrado sobre dos grupos de calidades con buen comportamiento frente a la deformación tanto aleados con Mo o con W como microaleados (Nb, V, N y eventualmente B y Ti) y que se pueden mejorar desde el punto de vista de la oxidación térmica. Estos son:
- primer grupo, los aceros con 2,25% de Cr: calidades T/P22, T/P23, T/P24
  - segundo grupo, los aceros con un 9% de Cr: calidades T/P91, T/P92
- 15 De lo cual resulta la identificación de calidades de aceros especiales particularmente ventajosas en términos de velocidad de corrosión, tal como se verá a continuación.

**Modo de realización E10: aceros T22 y P22**

Las normas ASTM A213 y A335 definen respectivamente las calidades T22 y P22 como conteniendo:

- 20 - 0,30 a 0,60% de Mn  
 - un máximo de 0,50% de Si  
 - 1,90 a 2,60% de Cr  
 - 0,87 a 1,13% de Mo  
 - 0,05 a 0,15% de C  
 25 - un máximo de 0,025% de S  
 - un máximo de 0,025% de P

Tratándose de calidades antiguas, no contienen ninguna microadición de Ti, Nb, V y B.

30 En la siguiente tabla T10, las columnas 2 a 7 precisan las composiciones para un acero de referencia del dominio, y para otros tres aceros propuestos (designados en la columna 1). En la columna Vcor medida, « ND » significa no disponible. Se comprenderá que los ensayos requeridos para determinar una velocidad de corrosión fiable y precisa a elevada temperatura durante un año son particularmente largos, delicados y costosos.

Para el acero de referencia (R10), se ve que el valor medido y el valor previsto por la fórmula [21] se corresponden casi exactamente. Al mismo tiempo que se verifica la fórmula [21], se extraen las indicaciones sobre otras calidades del acero de este modo de realización E10. Estas otras calidades se representan por tres ejemplos, señalados por E10-max, E10-med, y E10-min, a partir de la velocidad de corrosión obtenida.

35 **Tabla T10**

	Mn	Si	Cr	Mo	W	Ni	Co	Vcor medida	Vcor calculada
<i>Referencia (R10)</i>	<i>0,46</i>	<i>0,23</i>	<i>2,06</i>	<i>1</i>	<i>0,014</i>	<i>0,15</i>	-	<i>1,035</i>	<i>1,04</i>
E10-max	0,45	0,20	2,30	1,0	-	0,2	-	ND	0,86
E10-min	0,30	0,45	2,60	0,9	-	0,1	-	ND	0,61
E10-med1	0,40	0,20	2,30	1,0	-	0,2	-	ND	0,83
E10-med2	0,35	0,30	2,45	0,95	-	0,15	-	ND	0,70

La selección de las calidades E10 permite una ganancia comprendida entre un 18% (para E10-max) y un 42% (para E10-min), respecto a la velocidad de corrosión de la composición de « referencia » R10.

En este modo E10, el acero comporta entre 2,3 y 2,6% de Cr.

40 Preferiblemente, el acero del modo E10 comporta un contenido en Si comprendido entre 0,20 y 0,50% y muy preferiblemente entre 0,30 y 0,50%. Preferiblemente, el acero comprende un contenido en Mn que comprende entre un 0,30 y un 0,45%.

El acero según este modo E10 comporta preferiblemente entre un 0,87 y un 1% de Mo. No comporta ninguna adición voluntaria de W, siendo el tungsteno un residuo del acero y su contenido del orden de 0,01%.

45 Muy preferiblemente, el acero según el modo E10 posee unos contenidos en Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co, cuyo valor Vcor

calculado según la ecuación [21] es un máximo igual a aproximadamente de 0,9 mm/año, preferiblemente 0,85 mm/año. Los mejores resultados se obtienen para un máximo de Vcor igual a aproximadamente de 0,7 mm/año.

**Modo de realización E11: aceros T23 y P23**

Las normas ASTM A213 y A335 definen respectivamente las calidades T23 y P23 como conteniendo:

- 5 - 0,10 a 0,60% de Mn
- un máximo de 0,50% de Si
- 1,90 a 2,60% de Cr
- 0,05 a 0,30% de Mo
- 1,45 a 1,75% de W
- 10 - 0,04 a 0,10% de C
- un máximo de 0,030% de P
- un máximo de 0,010% de S
- 0,20 a 0,30% de V
- 0,02 a 0,08% de Nb
- 15 - 0,0005 a 0,006% de B
- un máximo de 0,030% de N
- un máximo de 0,030% de Al

20 La sustitución de una parte importante del molibdeno por tungsteno y las microadiciones dan a estas calidades unas importantes propiedades de resistencia a la deformación muy mejoradas con respecto a las calidades T/P22. Tal mejora no permite, por el contrario, aumentar el límite superior frente a la oxidación térmica.

En la tabla T11 que sigue, las columnas 1 a 7 precisan las composiciones para un acero de referencia del dominio, y para otros tres aceros propuestos (designados en la columna 1). Para el acero de referencia, se ve que el valor medido y el valor previsto por la fórmula [21] se corresponden exactamente. Al mismo tiempo que se verifica la fórmula [21], se extraen las indicaciones sobre las otras tres calidades de acero de este modo de realización E11, señaladas por E11-max, E11-med, y E11-min, a partir de la velocidad de corrosión obtenida.

**Tabla T11**

	Mn	Si	Cr	Mo	W	Ni	Co	Vcor medida	Vcor calculada
<i>Referencia (R11)</i>	<i>0,48</i>	<i>0,24</i>	<i>2,07</i>	<i>0,10</i>	<i>1,54</i>	<i>0,15</i>	-	<i>1,43</i>	<i>1,43</i>
E11-max	0,45	0,20	2,30	0,20	1,60	0,10	-	ND	1,26
E11-min	0,25	0,50	2,60	0,05	1,45	0,02	-	ND	0,70
E11-med1	0,40	0,20	2,30	0,10	1,60	0,10	-	ND	1,12
E11-med2	0,30	0,30	2,45	0,10	1,50	0,05	-	ND	0,84

La selección de las calidades E11 permite una ganancia comprendida entre un 12% (para E11-max) y un 51% (para E11-min), respecto a la velocidad de corrosión de la composición « referencia ».

30 En este modo E11, el acero contiene entre 2,3 y 2,6% de Cr.

Preferiblemente, el acero del modo E11 comporta un contenido en Si comprendido entre 0,20 y 0,50% y muy preferiblemente entre 0,30 y 0,50%. Preferiblemente, el acero comprende un contenido en Mn comprendido entre un 0,25 y un 0,45%.

35 El acero según este modo E11 comporta preferiblemente entre un 1,45% y un 1,60% de W y entre un 0,05 y un 0,20% de Mo.

Muy preferiblemente, el acero según el modo E11 posee unos contenidos en Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co, cuyo valor Vcor calculado según la ecuación [21] es inferior a aproximadamente de 1,4 mm/año, preferiblemente, un máximo igual a aproximadamente 1,25 mm/año. Los mejores resultados se obtienen para un máximo de Vcor igual a aproximadamente de 0,9 mm/año.

40 **Modo de realización E12: aceros T24/P24**

Estos aceros contienen según la norma ASTM A213

- 0,30 a 0,70% de Mn
- 0,15 a 0,45% de Si
- 2,20 a 2,60% de Cr
- 45 - 0,70 a 1,10% de Mo
- 0,04 a 0,10% de C

- un máximo de 0,020% de P
- un máximo de 0,010% de S
- 0,20 a 0,30% de V
- 0,06 a 0,10% de Ti
- 5 - 0,0015 a 0,0020% de B
- un máximo de 0,012% de N
- un máximo de 0,020% de Al

La tabla T12 que sigue se ha construido de manera parecida a las tablas T10 y T11.

**Tabla T12**

	Mn	Si	Cr	Mo	W	Ni	Co	Vcor medida	Vcor calculada
<i>Referencia (R12)</i>	0,50	0,25	2,30	0,85	-	0,05	-	ND	0,83
E12-max	0,45	0,25	2,40	0,90	-	0,10	-	ND	0,76
E12-min	0,30	0,45	2,60	0,70	-	0,02	-	ND	0,58
E12-med	0,40	0,30	2,50	0,80	-	0,05	-	ND	0,67

10

La ganancia es más limitada sobre la selección según la invención: de 9% (E12-max) a 30% (E12-min). Se estima que se ajusta esencialmente al hecho de que el margen sobre el contenido en Cr es más fiable que para los modos de realización E10 o E11.

15

Según este modo E12, el acero comporta entre 2,4 y 2,6% de Cr. Preferiblemente, el acero comporta un contenido en Si comprendido entre 0,20 y 0,45%, y muy preferiblemente entre 0,30 y 0,45%. Preferiblemente, el acero comprende un contenido en Mn comprendido entre 0,30 y 0,45%.

El acero según este modo E12 no comporta ninguna adición de W (contenido en tungsteno residual del orden de 0,01%); su contenido en Mo está preferiblemente comprendido entre 0,70 y 0,9%.

20

Muy preferiblemente, el acero según este modo E12 posee unos contenidos en Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, CO cuyo valor Vcor calculado según la ecuación [21] es un máximo igual a aproximadamente de 0,8 mm/año y preferiblemente un máximo igual a aproximadamente de 0,75 mm/año. Los mejores resultados se obtienen para un máximo de Vcor igual a aproximadamente de 0,7 mm/año.

25

Se observará que los modos E10, E11 y E12 (señalados globalmente como E1) están bastante próximos, en términos de contenido en cromo, manganeso y silicio. Así, se pueden aplicar otros contenidos en Cr, Mn y/o Si de uno de estos modos E1 al menos parcialmente a otro modo E1.

**Modo de realización E20: aceros T9 y P9**

Las normas ASTM A213 y A335 definen respectivamente las calidades T9 y P9 como conteniendo:

30

- 0,30 a 0,60% de Mn
- 0,25 a 1,00% de Si
- 8,00 a 10,00% de Cr
- 0,90 a 1,10% de Mo
- un máximo de 0,15% de C
- un máximo de 0,025% de P
- un máximo de 0,025% de S

35

Con respecto a los modos de realización E21 y E22 expuestos posteriormente en el texto, los aceros según el modo de realización E20 no contienen ninguna microadición de V, Nb, N o B.

40

En la tabla T20 que sigue, las columnas 2 a 7 precisan las composiciones para un acero de referencia del dominio, y para otros tres aceros propuestos (designados en la columna 1). En la columna Vcor medida, « ND » significa no disponible. Se comprenderá que los ensayos requeridos para determinar una velocidad de corrosión fiable y precisa a elevada temperatura durante un año son particularmente largos, delicados y costosos

Se han extraído de la fórmula [21] las indicaciones sobre diferentes calidades de acero de este modo de realización E20. Se representan estas calidades con tres ejemplos, señalados por E20-max, E20-med, y E20-min, a partir de la velocidad de corrosión obtenida.

Tabla T20

	Mn	Si	Cr	Mo	W	Ni	Co	Vcor medida	Vcor calculada
<i>Referencia (R20)</i>	<i>0,50</i>	<i>0,30</i>	<i>8,50</i>	<i>0,95</i>	<i>0,01</i>	<i>0,15</i>	-	ND	<i>0,137</i>
E20-max	0,45	0,25	9,20	1,00	0,01	0,2	-	ND	0,089
E20-min	0,30	0,45	10,00	0,90	0,01	0,02	-	ND	0,012
E20-med1	0,35	0,40	9,60	0,95	0,01	0,15	-	ND	0,034
E20-med2	0,40	0,35	9,40	0,95	0,01	0,15	-	ND	0,060

La selección de las calidades E20 permite una ganancia comprendida entre un 16% (para E20-max) y 89% (para E20-min), con respecto a la velocidad de corrosión de la composición de « referencia » R20.

5 En este modo E20, el acero comporta entre 9,2 y 10,00% de Cr.

Preferiblemente, el acero del modo E20 comporta un contenido en Si comprendido entre 0,25 y 0,50% y muy preferiblemente entre 0,30 y 0,40%. Preferiblemente, el acero comprende un contenido en Mn comprendido entre 0,30 y 0,45%.

10 El acero según este modo E20 comporta preferiblemente entre 0,90 y 1,00% de Mo. No comporta ninguna adición voluntaria de W, siendo el tungsteno un residuo del acero y su contenido del orden de 0,01%.

Muy preferiblemente, el acero según el modo E20 posee unos contenidos en Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co cuyo valor Vcor calculado según la ecuación [21] es un máximo igual a aproximadamente de 0,09 mm/año, preferiblemente 0,06 mm/año. Los mejores resultados se obtienen para un máximo de Vcor igual a aproximadamente de 0,04 mm/año.

#### **Modo de realización E21: aceros T91/P91**

15 Estos aceros contienen según las normas ASTM A213 y A335:

- 0,30 a 0,60% de Mn
- 0,20 a 0,50% de Si
- 8,00 a 9,50% de Cr
- 0,85 a 1,05% de Mo
- 20 - un máximo de 0,40% de Ni
- 0,08 a 0,12% de C
- un máximo de 0,020% de P
- un máximo de 0,010% de S
- 0,18 a 0,25% de V
- 25 - 0,06 a 0,1% de Nb
- 0,030 a 0,070% de N
- un máximo de 0,040% de Al

La tabla T-2 que sigue se ha construido de manera parecida a la tabla T10.

Tabla T21

	Mn	Si	Cr	Mo	W	Ni	Co	Vcor medida	Vcor calculada
<i>Referencia (R21)</i>	<i>0,46</i>	<i>0,31</i>	<i>8,73</i>	<i>0,99</i>	<i>0,01</i>	<i>0,26</i>	-	<i>0,094</i>	<i>0,106</i>
E21-max	0,45	0,3	8,90	0,95	-	0,20	-	ND	0,095
E21-min	0,30	0,50	9,50	0,85	-	0,02	-	ND	0,021
E21-med	0,40	0,35	9,00	0,90	-	0,05	-	ND	0,066

30

La ganancia sobre la selección de estos modos de realización E21 va de 10% (E21-max) a 80% (E21-min). Es notable que, para E21-min, el valor obtenido es cinco veces más fiable que el valor de referencia.

Según este modo E21, el acero comporta entre 8,9 y 9,5% de Cr.

35 Preferiblemente, el acero comporta un contenido en Si comprendido entre 0,20 y 0,50% y, muy preferiblemente, entre 0,30 y 0,50%.

Preferiblemente, el acero comprende un contenido en Mn comprendido entre 0,30 y 0,45%. Comporta preferiblemente entre 0,85% y 0,95% de Mo.

Preferiblemente, el acero según el modo de realización E21 comprende un máximo de 0,2% de Ni (y muy

preferiblemente un máximo de 0,1%), y prácticamente nada de tungsteno (residual del orden del 0,01%).

Muy preferiblemente, el acero según el modo E21 posee unos contenidos en Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co, cuyo valor Vcor calculado según la ecuación [21] es inferior a aproximadamente de 0,1 mm/año. Los mejores resultados se obtienen para un máximo de Vcor igual a aproximadamente de 0,07 mm/año.

**5 Modo de realización E22: aceros T92/P92**

Estos aceros contienen según las normas ASTM A213 y A335:

- un máximo de 0,30 a 0,60% de Mn
- un máximo de 0,50% de Si
- 8,50 a 9,50% de Cr
- 10 - 0,30 a 0,60% de Mo
- 1,50 a 2,00% de W
- un máximo de 0,40% de Ni
- 0,07 a 0,13% de C
- un máximo de 0,020% de P
- 15 - un máximo de 0,010% de S
- 0,15 a 0,25% de V
- 0,04 a 0,09% de Nb
- 0,01 a 0,006% de B
- 0,030 a 0,070% de N
- 20 - un máximo de 0,040% de Al

La tabla T22 que sigue está constituida de manera parecida a la tabla T10

**Tabla T22**

	Mn	Si	Cr	Mo	W	Ni	Co	Vcor medida	Vcor calculada
<i>Referencia (R22)</i>	<i>0,41</i>	<i>0,22</i>	<i>8,51</i>	<i>0,44</i>	<i>1,69</i>	<i>0,13</i>	-	<i>0,113</i>	<i>0,113</i>
E22-max	0,40	0,25	8,90	0,45	1,70	0,20	-	ND	0,11
E22-min	0,30	0,50	9,50	0,30	1,50	0,02	-	ND	0,055
E22-med	0,35	0,30	9,20	0,40	1,70	0,1	-	ND	0,082

Aquí, la ganancia sobre la selección de estos modos de realización E22 va de un 2% (E22-max) a un 52% (E22-min).

25 Según este modo de realización E22, el acero comporta entre 8,9 y 9,5% de Cr.

Preferiblemente, el acero del modo E22 comporta un contenido en Si comprendido entre 0,20 y 0,50% y muy preferiblemente entre 0,30 y 0,50%.

Preferiblemente, el acero del modo E22 comprende un contenido en Mn comprendido entre 0,30 y 0,45% y más preferiblemente entre 0,30 y 0,40%.

30 El acero según el modo E22 comporta preferiblemente entre 0,30% y 0,45% de Mo. Comporta entre 1,50 y 1,75% de W.

Preferiblemente, el acero según el modo E22 comprende un máximo de 0,2% de Ni y muy preferiblemente un máximo de 0,1%.

35 Muy preferiblemente, el acero según el modo E22 posee unos contenidos en Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co que, según la ecuación [21], proporcionan un valor máximo de Vcor igual a aproximadamente de 0,11 mm/año. Los mejores resultados se obtienen para un máximo de Vcor igual a aproximadamente de 0,08 mm/año.

Se observará que los modos E21 y E22 (señalados globalmente como E2) están bastante próximos, en términos de contenido en cromo, manganeso y silicio. Así, se pueden aplicar otros contenidos en Cr, Mn y/o Si de uno de estos modos E2 al menos parcialmente al otro.

40 Se considerará ahora una situación intermedia.

El modelo utilizado lleva a aumentar el contenido en determinados elementos alfégenos tales como Cr, Si y a reducir el contenido en ciertos elementos gammágenos tales como Mn y Ni, lo cual puede favorecer la aparición de ferrita delta.

45 Si la reducción del contenido en Mo y/o W (elementos alfégenos) es insuficiente para compensar el aumento del contenido en Cr, Si y la reducción de este en Mn y Ni desde el punto de vista de la aparición de ferrita delta, habrá que ajustar el contenido de elementos gammágenos como N y C los cuales no intervienen en el presente modelo. Se

utilizarán a este respecto las fórmulas conocidas de previsión de ferrita delta en función de los contenidos en cromo equivalente y níquel equivalente.

5 La técnica propuesta para optimizar los aceros especiales comprende los elementos siguientes. Se parte de una calidad o característica del acero conocido que presenta unas propiedades conocidas diferentes que la corrosión térmica, que se investigan para optimizarla desde el punto de vista de la corrosión térmica. Se calcula una propiedad de corrosión a largo plazo según un modelo tal como el de la fórmula [21] sobre una composición de referencia. Se investiga en la proximidad del acero conocido una horquilla concreta de composición de la calidad del acero que conduce a un mejor valor de la propiedad de corrosión según el mismo modelo

Puesto que el modelo es de gran fiabilidad, esta técnica tiene numerosas ventajas, puesto que:

- 10 - evita fabricar los aceros poco habituales solamente para las pruebas de corrosión,  
 - evita las pruebas de corrosión delicadas y costosas a largo plazo y elevada temperatura.

Esta técnica permite sobretodo utilizar datos dirigidos y no excesivamente negativos para el diseño de calderas o de conducciones de vapor y para minimizar el sobreengrosamiento de la corrosión teniendo en cuenta los cálculos de diseño.

15 Ello permite por otra parte aumentar la temperatura del vapor a la temperatura del metal dado y evitar las exfoliaciones de la calamina favoreciendo el desarrollo heterogéneo y discontinuo del óxido en la superficie del acero del lado del vapor.

20 El acero según la invención puede igualmente utilizarse sin que la lista sea exhaustiva como chapa para fabricar tuberías soldadas, empalmes, reactores, piezas de calderería, como piezas amoladas para fabricar los cuerpos de las turbinas o los cuerpos de compuertas de seguridad, como piezas forjadas para fabricar los ejes y los rotores de turbinas, empalmes, como polvos metálicos para realizar componentes diversos en la pulvimetalurgia, como metal de aporte de soldadura y otras aplicaciones similares.

**Anexo 1**

**Sección 1**

25 
$$\sigma = P \frac{(D - e)}{2e} \quad (11)$$

**Sección 2**

$$V_{COR}^{650^{\circ}C} = \alpha \frac{1}{Cr^2} + \beta \frac{1}{A} + \delta B + C \quad (21)$$

**Sección 3**

30 
$$Alfa = 2,828 \quad (31)$$

$$Beta = 0,237 \quad (32)$$

$$A = Cr - (Mo + W + Ni + Co) \quad (33)$$

$$Delta = 0,091 \quad (34)$$

$$B = 1,40 - 0,12 * Cr + 0,007 / Si \quad (35)$$

$$C = 1,2 * Mn * Mn - 0,53 * Mn + 0.02 * (W + Ni) - 0,012 \quad (36)$$

35

## REIVINDICACIONES

5 1.Composición de acero según las normas ASTM A213 y A335 que definen respectivamente las calidades T23 y P23, con buen comportamiento ante la corrosión térmica por medios oxidantes, tales como los humos o el vapor de agua, **caracterizada porque** comprende, en peso, entre 2,3 y 2,6% de cromo, un máximo de 0,5% de silicio, entre 0,20 y 0,45% de manganeso, entre 1,45 y 1,60% de tungsteno y entre 0,05 y 0,20% de molibdeno, estando los contenidos de la composición ajustados según un modelo predeterminado, seleccionado para obtener unas características de estabilidad a la oxidación térmica sensiblemente óptimas en las condiciones dadas de comportamiento a elevada temperatura durante un largo periodo, siendo el modelo:

$$V_{COR}^{650^{\circ}C} = \alpha \frac{1}{Cr^2} + \beta \frac{1}{A} + \delta B + C$$

$$Alfa = 2,828$$

$$Beta = 0,237$$

$$A = Cr - (Mo + W + Ni + Co)$$

$$Delta = 0,091$$

$$B = 1,40 - 0,12 * Cr + 0,007 / Si$$

$$C = 1,2 * Mn * Mn - 0,53 * Mn + 0,02 * (W + Ni) - 0,012$$

15 siendo los contenidos en peso de Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co tales que el valor de la corrosión Vcor es inferior a 1,4.

2. Composición de acero según la reivindicación 1, **caracterizada porque** los contenidos de Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co son tales que el valor de corrosión Vcor es como máximo igual a 1,25.

20 3. Composición de acero según las normas ASTM A213 y A335 que definen respectivamente las calidades T22 y P22, con buen comportamiento ante la corrosión térmica en medios oxidantes, tales como los humos o el vapor de agua, **caracterizada porque** comprende en peso, entre 2,3 y 2,6% de cromo, un máximo de 0,5% de silicio, entre 0,20 y 0,45% de manganeso, entre 0,87 y 1% de molibdeno y muy poco tungsteno, estando los contenidos de la composición ajustados según un modelo predeterminado, seleccionado para obtener características de estabilidad a la oxidación térmica sensiblemente óptimas en las condiciones dadas de comportamientos a elevada temperatura durante un largo periodo, siendo el modelo:

$$V_{COR}^{650^{\circ}C} = \alpha \frac{1}{Cr^2} + \beta \frac{1}{A} + \delta B + C$$

$$Alfa = 2,828$$

$$Beta = 0,237$$

$$A = Cr - (Mo + W + Ni + Co)$$

$$Delta = 0,091$$

$$B = 1,40 - 0,12 * Cr + 0,007 / Si$$

$$C = 1,2 * Mn * Mn - 0,53 * Mn + 0,02 * (W + Ni) - 0,012$$

30 siendo los contenidos en peso de Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co tales que el valor de la corrosión Vcor es como máximo igual a 0,9.

35 4. Composición de acero según la reivindicación 3, **caracterizada porque** los contenidos en peso de Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co son tales que el valor de la corrosión Vcor es como máximo igual a 0,85.

40 5. Composición de acero según las normas ASTM A213 y A335 que definen respectivamente las calidades T24 y P24, con buen comportamiento ante la corrosión térmica por medios oxidantes, tales como los humos o el vapor de agua, **caracterizada porque** comprende, en peso, entre 2,4 y 2,6% de cromo, entre 0,15 y 0,45% de silicio, entre 0,30 y 0,45% de manganeso, entre 0,70 y 0,90% de molibdeno, y prácticamente nada de tungsteno, estando los contenidos de la composición ajustados según un modelo predeterminado, seleccionado para obtener unas características de estabilidad a la oxidación térmica sensiblemente óptimas en las condiciones dadas de comportamientos a elevada temperatura durante un largo periodo, siendo el modelo:

$$V_{COR}^{650^{\circ}C} = \alpha \frac{1}{Cr^2} + \beta \frac{1}{A} + \delta B + C$$

$$Alfa = 2,828$$

$$Beta = 0,237$$

$$A = Cr - (Mo + W + Ni + Co)$$

$$Delta = 0,091$$

$$B = 1,40 - 0,12 * Cr + 0,007 / Si$$

$$C = 1,2 * Mn * Mn - 0,53 * Mn + 0,02 * (W + Ni) - 0,012$$

siendo los contenidos en peso de Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co tales que el valor de la corrosión Vcor es como máximo igual a 0,8.

5

10 6. Composición de acero según la reivindicación 5, **caracterizada porque** los contenido en peso de Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co son tales que el valor de la corrosión Vcor es como máximo igual a 0,75.

15

7. Composición de acero según las normas ASTM A213 y A335 que definen respectivamente las calidades T91 y P91, con buen comportamiento ante la corrosión térmica por medios oxidantes, tales como los humos o el vapor de agua, **caracterizada porque** comprende, en peso, entre 8,9 y 9,5% de cromo, entre 0,2 y 0,5% de silicio, entre 0,85 y 0,95% de molibdeno, entre 0,30 y 0,45% de manganeso, y sensiblemente una ausencia de W, estando ajustados los contenidos de la composición de acero según un modelo predeterminado, seleccionado para obtener las características de calidad con la oxidación térmica sensiblemente óptimas en las condiciones dadas de comportamientos a alta temperatura durante un largo periodo, siendo el modelo:

$$V_{COR}^{650^{\circ}C} = \alpha \frac{1}{Cr^2} + \beta \frac{1}{A} + \delta B + C$$

$$Alfa = 2,828$$

$$Beta = 0,237$$

$$A = Cr - (Mo + W + Ni + Co)$$

$$Delta = 0,091$$

$$B = 1,40 - 0,12 * Cr + 0,007 / Si$$

$$C = 1,2 * Mn * Mn - 0,53 * Mn + 0,02 * (W + Ni) - 0,012$$

20

de tal manera que el valor de la corrosión Vcor es inferior a 0,1.

25

8. Composición de acero según la reivindicación 7, **caracterizada porque** un valor de la corrosión Vcor es como máximo igual a 0,07.

30

9. Composición de acero según las normas ASTM A213 y A335 que definen respectivamente las calidades T92 y P92, con altos rendimientos en la corrosión térmica por unos medios oxidantes, tales como los humos o el vapor de agua, **caracterizada porque** comprende, en peso, entre 8,9 y 9,5% de cromo, un máximo de 0,5% de silicio, entre 0,30 y 0,45% de manganeso, entre 1,50 y 1,75% de tungsteno y entre 0,30 y 0,45% de molibdeno, estando ajustados los contenidos de la composición de acero según un modelo predeterminado, seleccionado para obtener unas características de estabilidad a la oxidación térmica sensiblemente óptimas en las condiciones dadas de comportamientos a elevada temperatura, durante un largo periodo, siendo el modelo:

35

$$V_{COR}^{650^{\circ}C} = \alpha \frac{1}{Cr^2} + \beta \frac{1}{A} + \delta B + C$$

$$Alfa = 2,828$$

$$Beta = 0,237$$

$$A = Cr - (Mo + W + Ni + Co)$$

$$Delta = 0,091$$

40

## ES 2 371 534 T3

$$B = 1,40 - 0,12 * Cr + 0,007 / Si$$

$$C = 1,2 * Mn * Mn - 0,53 * Mn + 0.02 * (W + Ni) - 0,012$$

los contenidos en peso de Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co, son tales que el valor de la corrosión  $V_{cor}$  es como máximo igual a 0,11.

5 10. Composición de acero según la reivindicación 9, **caracterizada porque** los contenidos en peso de Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co son tales que el valor de la corrosión  $V_{cor}$  es como máximo igual a 0,08.

11. Composición de acero según una de las reivindicaciones 7 a 10 **caracterizada porque** contiene menos de 0,2% de níquel.

10 12. Composición de acero según las normas ASTM A213 y A335 que definen respectivamente las calidades T9 y P9, con altos rendimientos en la corrosión térmica por medios oxidantes, tales como los humos o el vapor de agua, **caracterizada porque** comprende, en peso, entre 9,2 y 10% de cromo, entre 0,25 y 1% de silicio, entre 0,9 y 1% de molibdeno, entre 0,3 y 0,45% de manganeso, y sensiblemente una ausencia de W, estando los contenidos de la composición de acero ajustados según un modelo predeterminado, seleccionado para obtener unas características de estabilidad a la oxidación térmica sensiblemente óptimas en las condiciones dadas de comportamientos a elevada temperatura durante un largo periodo, siendo el modelo:

$$V_{COR}^{650^{\circ}C} = \alpha \frac{1}{Cr^2} + \beta \frac{1}{A} + \delta B + C$$

$$Alfa = 2,828$$

$$Beta = 0,237$$

$$A = Cr - (Mo + W + Ni + Co)$$

$$Delta = 0,091$$

$$B = 1,40 - 0,12 * Cr + 0,007 / Si$$

$$C = 1,2 * Mn * Mn - 0,53 * Mn + 0.02 * (W + Ni) - 0,012$$

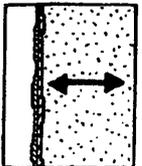
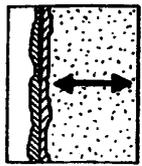
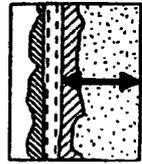
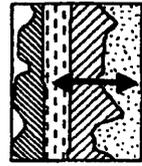
de tal manera que el valor de la corrosión  $V_{cor}$  es como máximo igual a 0,09.

25 13. Composición de acero según una de las reivindicaciones 1 a 4 y 7 a 11, **caracterizada porque** comporta un contenido en silicio en peso comprendido entre 0,20 y 0,50%, preferiblemente entre 0,30 y 0,50%.

14. Composición de acero según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** comporta un contenido de manganeso en peso comprendido entre 0,25 y 0,45%.

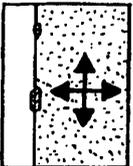
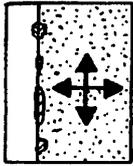
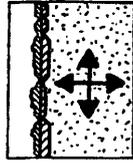
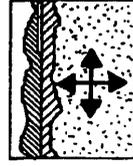
15. Tubería sin soldadura o accesorios, constituida esencialmente por una composición de acero según una de las reivindicaciones anteriores.

30 16. Aplicación de la composición de acero a las tuberías sin soldadura y accesorios, destinadas a generar, transportar o acondicionar el vapor de agua a elevadas presión y temperaturas.



Tipo I

Figuras 1



Tipo II

Figuras 2

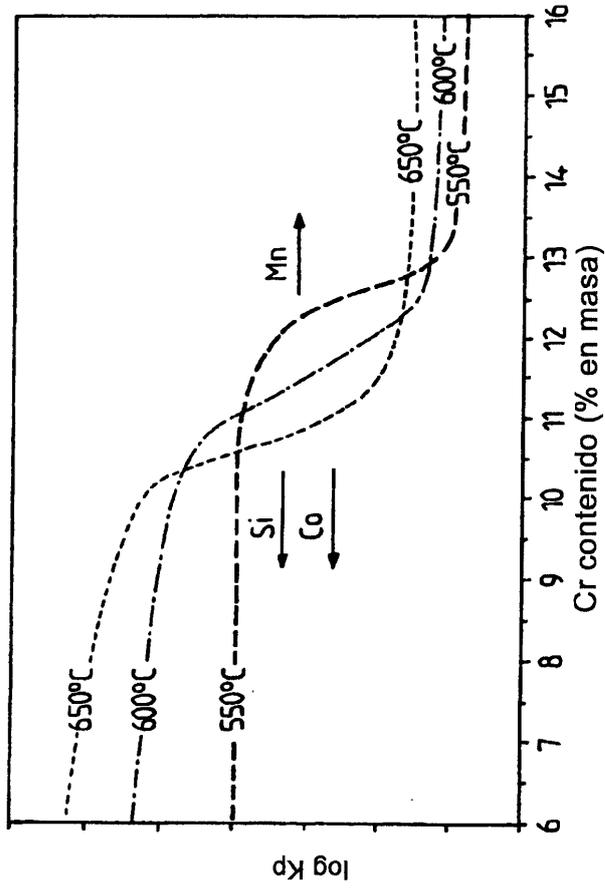


Figura 3

Rep	Elementos %																Vcor medida
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	W	V	Nb	Ni	Al	N	B	Co	Cu	
T23	0,1	0,48	0,01	ND	0,24	2,07	0,1	1,54	0,26	0,05	0,05	0,02	ND	ND	ND	1,427	
T22	0,15	0,46	0,014	ND	0,23	2,06	1	0,014	0,008	0,004	0,15	0,019	ND	ND	ND	1,035	
T91	0,1	0,46	0,016	0,002	0,31	8,73	0,99	0,01	0,22	0,08	0,26	0,02	ND	ND	ND	0,094	
X20T	0,18	0,52	0,02	0,003	0,25	10,98	0,93	0,02	0,26	0,007	0,37	0,015	ND	ND	ND	0,116	
C	0,16	0,53	0,006	0,001	0,09	11,25	1,46	ND	0,25	0,047	0,26	0,012	0,063	ND	0,9	0,104	
T92	0,13	0,41	0,017	ND	0,22	8,91	0,44	1,69	0,21	0,09	0,73	0,003	ND	ND	ND	0,113	
T122	0,14	0,52	0,02	ND	0,19	11,44	0,6	1,54	0,3	0,07	0,36	0,008	ND	ND	ND	0,114	
B	0,18	0,51	0,012	0,001	0,1	11,54	1,48	ND	0,26	0,058	0,25	0,01	0,047	ND	ND	0,081	
E	0,12	0,49	0,009	0,001	0,1	11,14	1,48	ND	0,25	0,057	0,26	0,011	0,045	0,006	3,02	0,078	
Glab	0,16	0,5	0,009	0,001	0,1	11,44	1,46	ND	0,25	0,044	0,27	0,006	0,05	0,0081	1,49	0,087	
Gindus	0,14	0,48	0,017	0,001	0,31	11,45	1,38	0,054	0,26	0,046	0,19	0,004	0,068	0,0051	1,42	0,075	
13Cr	0,21	0,47	0,02	ND	0,25	12,7	0,064	ND	0,054	0,002	0,13	0,009	ND	ND	ND	0,020	
X20U	0,2	0,41	0,019	0,002	0,34	11,68	1,17	0,05	0,35	0,007	0,42	0,009	ND	ND	ND	0,026	
Findus	0,11	0,36	0,017	0,001	0,47	11,49	0,28	1,43	0,28	0,049	0,29	0,008	0,061	0,0046	1,48	0,039	
VM12	0,11	0,336	0,014	0,003	0,456	11,39	0,257	1,466	0,26	0,045	0,271	0,01	0,051	0,0042	1,587	0,052	
F lab	0,11	0,2	0,013	0,002	0,45	11,5	0,28	1,4	0,24	0,065	0,23	0,015	0,056	0,003	1,3	0,013	

Figura 4

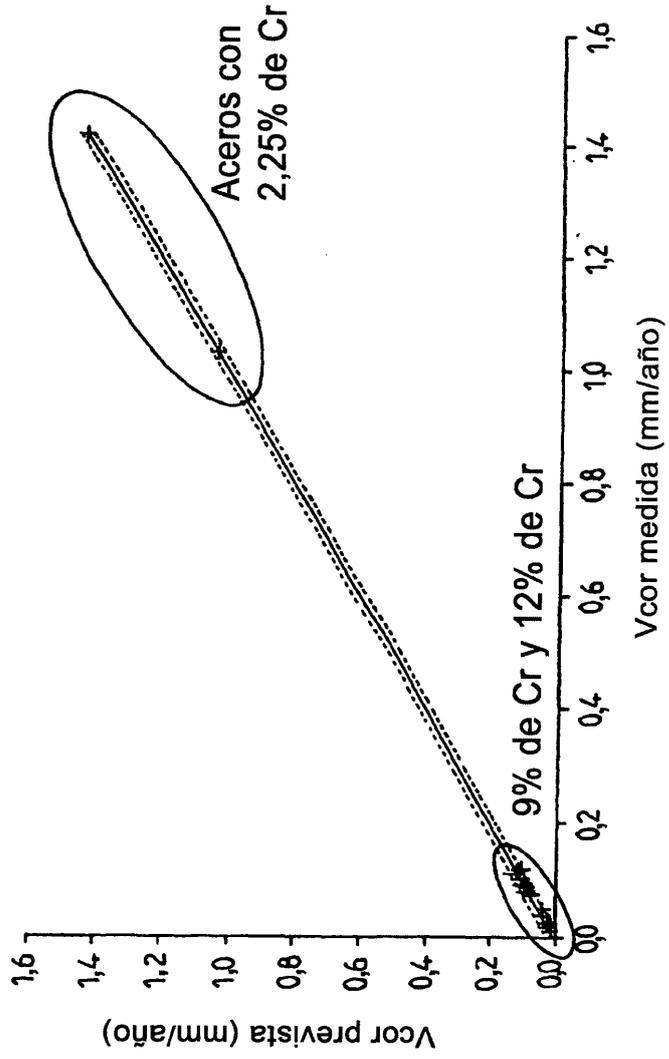


Figura 5

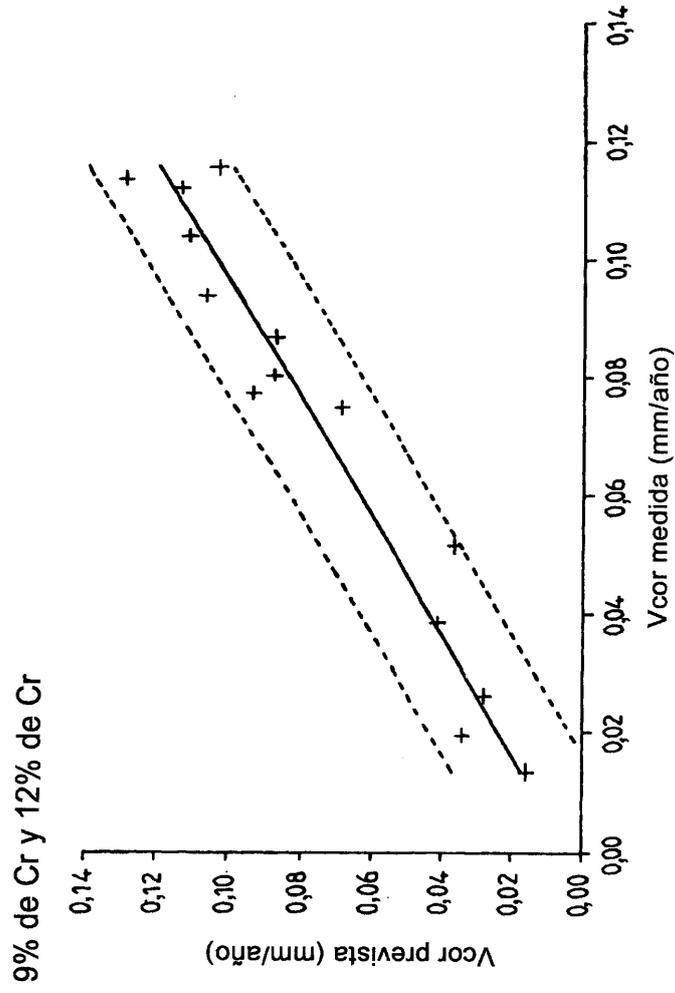


Figura 6

### DOCUMENTOS INDICADOS EN LA DESCRIPCIÓN

En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPA no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

#### 5 Documentos de patente indicados en la descripción

- WO 02081766 A [0033]

#### Literatura de patentes no citadas en la descripción

- Steam Corrosion Resistance of New 12 % Ferrite Boiler Steels. *Materials Science Forum*, 2004, vol. 461-464, 1039-1046 [0035]
- *Materials Sciences Forum*, 2004, vol. 461-464, 791-798 [0041]
- **S. Osgerby ; A. Fry.** Assessment of steam oxidation behaviour of high temperature plant materials. *Proceedings from the 4th international EPRI conference*, 25 Octubre 2004, 388-401 [0044]