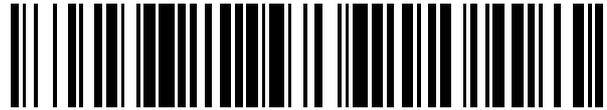


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 726**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/02** (2006.01)  
**C01B 3/32** (2006.01)  
**C01B 3/38** (2006.01)  
**C22C 38/02** (2006.01)  
**C22C 38/04** (2006.01)  
**C22C 38/48** (2006.01)  
**C22C 38/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2004 E 04792523 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012 EP 1679387**

54 Título: **Acero colado termo-resistente para tubo de reacción de producción de hidrógeno siendo excelente en cuanto a ductilidad frente al envejecimiento y resistencia frente a la ruptura por deformación plástica**

30 Prioridad:

**20.10.2003 JP 2003359203**

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

**14.02.2013**

73 Titular/es:

**KUBOTA CORPORATION (100.0%)  
2-47, SHIKITSUHIGASHI 1-CHOME, NANIWA-KU  
OSAKA-SHI, OSAKA 556-8601, JP**

72 Inventor/es:

**TAKAHASHI, MAKOTO y  
HASHIMOTO, KUNIHIDE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 395 726 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

Acero colado termo-resistente para tubo de reacción de producción de hidrógeno siendo excelente en cuanto a ductilidad frente al envejecimiento y resistencia frente a la ruptura por deformación plástica

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a un acero colado termo-resistente que resulta excelente en cuanto a ductilidad frente al envejecimiento y resistencia frente a la ruptura por deformación plástica para su uso como material para la fabricación de tubos de reacción de producción hidrógeno para la generación de hidrógeno o gas de síntesis que consiste principalmente en hidrógeno a partir de hidrocarburos, tales como combustibles de petróleo, gas natural o similares por medio de reformado con vapor.

10 **Técnica anterior**

En los hornos de reformado con vapor para la generación de hidrógeno de las refinerías de petróleo, se alimenta una mezcla de gases de un combustible de petróleo (nafta, gasolina bruta o similar) y vapor en un tubo de reacción y se somete a la reacción de reformado  $[C_mH_n + mH_2O \rightarrow (n/2 + m)H_2 + mCO]$  a temperatura elevada y presión elevada (temperatura: de aproximadamente 700-900 °C, presión; de aproximadamente 1 a 3 MPa) en presencia de un catalizador para producir gas de síntesis que consiste principalmente en hidrógeno. El tubo de reacción de reformado necesita disponer de resistencia frente a temperaturas elevadas y resistencia frente a la deformación plástica a temperatura elevada para soportar una operación continua a largo plazo bajo las condiciones de temperatura elevada y presión elevada. De manera convencional, se ha usado acero colado, termo-resistente de elevado contenido en carbono y elevado contenido de Cr-Ni, que es una aleación de endurecimiento por precipitación, como material para la fabricación del tubo de reacción. De manera más específica, hasta el momento, los materiales desarrollados hasta la fecha son SCH22 (0,4C-25Cr-20Ni-Fe) como material de primera generación, IN519(0,3C-24Cr-24Ni-1,5Nb-Fe) como material posterior de segunda generación y materiales de micro-aleación, tales como HP-Nb, aleación de Ti (0,5C-25Cr-35Ni-Nb, Ti-Fe) que contiene una cantidad muy pequeña de Nb, Ti o similar, como materiales de tercera generación.

- 25 Literatura de patente 1: publicación de JP-B N°. 55-47105  
 Literatura de patente 2: publicación de JP-B N°. 57-40900  
 Literatura de patente 3: publicación de JP-A N°. 5-239599  
 Literatura de patente 4: EP 1342807 A2.

30 En los últimos años, existe una demanda creciente de energía limpia como medida de lucha contra la contaminación ambiental, y las células de combustible que emplean combustible de hidrógeno han captado la atención y se piensa que resultan prometedoras, por ejemplo, para el uso como fuentes energéticas para los vehículos a motor. Las células de combustible se desarrollan también como fuentes de energía distribuida a pequeña escala y se han introducido, de forma parcial, en el uso actual. Junto con esta tendencia, se han llevado a cabo grandes esfuerzos para desarrollar sistemas de generación de hidrógeno para el suministro de hidrógeno a las células de combustible.

35 Estos sistemas incluyen pequeños generadores de hidrógeno y unidades de generación de hidrógeno in-situ (tal como las denominadas "estaciones de hidrógeno") para producir hidrógeno a partir de gas licuado de petróleo (GLP), gas ciudad (GLN) e hidrocarburos que incluyen alcoholes, queroseno y aceites ligeros.

La reacción de reformado con vapor de los sistemas de generación de hidrógeno para las células de combustible se lleva a cabo a una temperatura y presión (temperatura: aproximadamente 750-800 °C, presión: hasta aproximadamente 1 MPa) relativamente menores que las condiciones de operación para los aparatos de gran tamaño de las refinerías de petróleo, mientras que la demanda de energía de la célula de combustible fluctúa entre el día y la noche, con el resultado de que la operación de los sistemas de generación de hidrógeno implica fluctuaciones repetidas en la carga del tubo de la reacción de reformado en relación correspondiente a la demanda de energía. Si dichas fluctuaciones de carga se repiten diariamente, la deformación plástica y la fatiga se acumulan en el tubo de reacción, conduciendo a un fallo por fatiga. Además de la resistencia a temperatura elevada y la resistencia frente a la fractura por deformación plástica a temperatura elevada, se requieren por tanto características de fatiga pendientes del tubo de reacción de reformado para su uso en los sistemas de generación de hidrógeno para células de combustible. Aunque el acero colado, termo-resistente, de elevado contenido en Cr-Ni y elevado contenido en carbono, de tipo endurecimiento por precipitación, para su uso en los aparatos de gran tamaño de las refinerías de petróleo presenta las características a temperatura elevada (resistencia a temperatura elevada y resistencia frente a la deformación plástica) necesarias para una operación continua a temperatura elevada y presión elevada, el acero todavía se puede mejorar en cuanto a ductilidad envejecida y resistencia frente al fallo por fatiga requeridas para los sistemas de generación de hidrógeno, de tipo fluctuación de carga, y no es apto para uso con buena estabilidad durante un periodo de tiempo prolongado. Cuando se usa en un entorno que presenta un intervalo de temperatura de aproximadamente 800 °C durante un largo período de tiempo, el acero también encuentra el problema de la fragilidad que resulta de la precipitación de la fase sigma y apreciada en el caso del material HK40.

55

**Divulgación de la invención**

Problema a resolver por la invención

5 Un objeto de la presente invención consiste en resolver los problemas anteriores apreciados con el material para los tubos de reacción de reformado para la generación de hidrógeno y proporcionar un acero colado termo-resistente que presente resistencia térmica y resistencia frente a la ruptura por deformación plástica a temperatura elevada requerida por los tubos de reacción de reformado de vapor para su uso en entornos de elevada presión y elevada temperatura en los cuales se mejore la ductilidad envejecida y las características de fatiga y resulte económicamente ventajoso para proporcionar una mayor durabilidad y estabilidad al tubo de reacción que ha de ser sometido a fluctuaciones de carga repetidas como en el caso de los sistemas de generación de hidrógeno de las células de combustible.

Medios para resolver el problema

15 La presente invención proporciona un acero colado termo-resistente para los tubos de reacción que producen hidrógeno caracterizado por que el acero colado consiste, en % en masa, en una cantidad de 0,18 a 0,5% de C, presente hasta 2,5% de Si, presente hasta 2,5% de Mn, de 15 a 26% de Cr, de 8 a 23% de Ni, de 0,1 a 1,2% de Nb, de 0,01 a 1,0% de Ti, de 0,001 a 0,15% de Ce, presente hasta 0,06% de N y de manera opcional uno o al menos dos elementos seleccionados entre 0,001 y 0,05 de B, de 0,01 a 0,5% de Zr y de 0,001 a 0,15% de La, de manera opcional de 0,01 a 0,3% de Al y Fe de equilibrio e impurezas inevitables, presentando el acero colado un valor de parámetro P de 20 a 45 representado por medio de la Expresión [1] proporcionada a continuación:

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{P = 89,3 - 78,4 C + 0,1 Si - 5,7 Mn - 1,7 Cr} \\
 & \mathbf{+ 0,01 Ni + 2 Nb + 5,3 Ti - 36,5 N - 50,8 Ce..... [1]}
 \end{aligned}$$

20 en la que el valor unido al símbolo de cada elemento representa el contenido (%) del elemento.

El acero colado termo-resistente de la invención está dotado de una composición que contiene elementos en una de las siguientes combinaciones (1) a (3) cuando se desea.

- 25 (1) uno o al menos dos elementos seleccionados entre 0,001 a 0,05% de B, de 0,01 a 0,5% de Zr y de 0,001 a 0,15% de La,
- (2) de 0,01 a 0,3% de Al, y
- (3) de 0,001 a 0,3% de Al y uno o al menos dos elementos seleccionados entre 0,001 a 0,05% de B, de 0,01 a 0,5% de Zr y de 0,001 a 0,15% de La.

30 El acero colado termo-resistente de la invención está dotado además de una composición en la que C se encuentra limitado a un valor de 0,18 a 0,3%, y Cr y Ni se encuentran ajustados a los intervalos respectivos de 15 a 20% de Cr y de 8 a 18% de Ni.

Ventajas de la invención

35 El acero colado termo-resistente de la composición química descrita anteriormente de acuerdo con la invención tiene una estructura metálica que comprende una matriz de fase austenítica y partículas de endurecimiento por precipitación de carburo de cromo (Cr<sub>22</sub>C<sub>6</sub>) y similares dispersadas y precipitadas en la matriz. Esta estructura aporta al acero la termo-resistencia y la resistencia frente a la ruptura por deformación plástica a temperatura elevada que se requieren para su uso en el entorno de elevada temperatura y elevada presión de la reacción de reformado con vapor, de los sistemas de generación de hidrógeno, inhibe la precipitación de carburos secundarios durante un período prolongado de envejecimiento a temperatura elevada, y obvia el problema de la fragilidad de fase sigma encontrado en el material convencional de HK40, permitiendo que el acero conserve un estiramiento elevado durante un período de servicio prolongado como resultado de estas ventajas. Al tiempo que se requieren mejores características de fatiga de los tubos de reacción de reformado que posteriormente son sometidos de forma repetida a ciclos de fatiga térmica debido a las fluctuaciones de carga implicadas en la operación de los sistemas de generación de hidrógeno de células de combustible, se pueden garantizar mejores características de fatiga y una vida de servicio más prolongada para el acero como efecto de la presente mejora en cuanto a ductilidad envejecida.

**Mejor modo de llevar a cabo la invención**

50 Con el fin de obtener resistencia térmica y resistencia a temperatura elevada frente al entorno de elevada temperatura y elevada presión de la reacción de reformado con vapor para la generación de hidrógeno, y con el fin de garantizar las características de ductilidad envejecida y fatiga que se requieren para su uso en entornos que implican fluctuaciones de carga, el acero colado termo-resistente de la presente invención se ajusta para que tenga la composición que se describe a continuación. Los contenidos de los componentes se expresan todos en % en masa.

C: 0,18-0,5%

C se combina con Nb cuando el acero solidifica tras la colada, cristalizando NbC en la frontera de grano. Además, cuando se usa el tubo de reacción a temperatura elevada, el C forma una solución de sólidos en la matriz de la fase austenítica unida a Cr, produciendo de este modo partículas finas de precipitado de carburo de Cr ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ). El efecto de endurecimiento por precipitación da lugar a una mejor resistencia frente a la ruptura por deformación plástica. El acero necesita tener un contenido de C de al menos 0,18% para exhibir una resistencia frente a la ruptura por deformación plástica capaz de aguantar un entorno de servicio de hasta 1000 °C, cuando se usa para el tubo de reacción de reformado a incorporar en el interior del aparato de gran tamaño de las plantas de refinería de petróleo. Aunque un contenido mayor conduce a una resistencia mayor frente a la ruptura por deformación plástica, los contenidos de C que exceden de 0,5% implican un perjuicio sobre la ductilidad, debido a una mayor acumulación de precipitado de carburo secundario ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) durante el uso a largo plazo a temperatura elevada y el perjuicio resultante de las características de fatiga. Por este motivo, el contenido debería estar restringido a 0,5% o menos. Preferentemente, el contenido de C debería quedar restringido al intervalo de 0,18 a 0,3% para el material de los tubos de reacción de unidades in-situ que se encuentran sometidos a fluctuaciones repetidas de carga como las de los sistemas de generación de hidrógeno de célula de combustible y para los cuales se precisan elevadas características de fatiga.

Si: presente hasta 2,5%

Si es un elemento que se añade para desoxidar el acero fundido y proporcionar fluidez al acero fundido. La presencia de hasta 2,5% de Si resulta suficiente para permitir este efecto. En cantidades que exceden este contenido, el elemento implica una ductilidad envejecida menor y perjudica la aptitud de soldadura que se requiere para las tuberías del dispositivo de reformado para la construcción del sistema de generación de hidrógeno. Preferentemente, el contenido es de 0,3 a 1,0%.

Mn: presente hasta 2,5%

Mn es un elemento para desoxidar el acero fundido y fijar S (formación de MnS) en el acero fundido con el fin de proporcionar una aptitud de soldadura mejorada que se requiere para las tuberías del dispositivo de reformado y para contribuir a una mejora de la ductilidad. Este efecto se nivela cuando el contenido supera 2,5%, que debería por tanto representar el valor límite superior. Preferentemente, el contenido es de 0,4 a 1%.

Cr: 15-26%

Cr es necesario para garantizar la resistencia a temperatura elevada y la resistencia frente a la oxidación. La presencia de al menos 15% de Cr resulta necesaria para obtener una resistencia frente a la ruptura por deformación plástica capaz de soportar el entorno de servicio que presenta una temperatura elevada de hasta 1000 °C y que se requiere para el tubo de reacción de los sistemas de generación de hidrógeno de gran tamaño de las refinerías de petróleo. La resistencia a temperatura elevada y la resistencia de oxidación mejoran con un aumento del contenido de Cr, mientras que contenidos que exceden 26% dan lugar a una menor ductilidad envejecida y menores características de fatiga, aunque se dispone de una resistencia de oxidación elevada. El perjuicio sobre las características de fatiga es un fenómeno que resulta de una mayor acumulación de carburo de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) que precipita durante un largo período de uso. Por consiguiente, el valor límite superior para el contenido de Cr es de 26%. Preferentemente, el contenido de Cr debería estar limitado al intervalo de 15 a 20% para su uso en un entorno en el que las fluctuaciones de carga requieren características de fatiga elevadas como es el caso del tubo de reacción del dispositivo de reformado de los sistemas de generación de hidrógeno in-situ para células de combustible. Por otra parte, un intervalo más elevado de Cr de 20 a 26% resulta ventajoso para el uso en operación continua a temperatura elevada como es el caso de los sistemas de generación de hidrógeno de gran tamaño de las refinerías de petróleo.

Ni: 8-23%

Ni es un elemento necesario para proporcionar resistencia a la oxidación y garantizar la estabilidad de las estructuras de metal. Si el contenido es menor que 8 %, resulta difícil obtener la resistencia frente a la ruptura por deformación plástica a temperatura elevada necesaria para el tubo de reacción del dispositivo de reformado, mientras que tiene lugar una ductilidad envejecida deteriorada en gran medida. Por tanto, el contenido de Ni debe ser de al menos 8 %. No obstante, un aumento en el contenido de Ni disminuye la cantidad de solución de sólidos de C en la matriz, y la disminución aumenta la cantidad de precipitado de los carburos secundarios (principalmente  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) durante el uso actual del tubo de reacción, lo que implica por consiguiente una menor ductilidad envejecida y características de fatiga deterioradas. Por este motivo, el contenido de Ni no debería encontrarse en cantidades que excedan 23 %. Preferentemente, el contenido de Ni se encuentra limitado al intervalo de 8 a 18 % para su uso en un entorno en el que las fluctuaciones de carga requieren mayores características de fatiga como es el caso del tubo de reacción del dispositivo de reformado a incorporar en los sistemas de generación de hidrógeno in-situ para células de combustible. Por otra parte, un intervalo de Ni que exceda 18 a 23% resulta ventajoso para su uso en una operación continua a temperatura elevada como es el caso de los sistemas de generación de hidrógeno de gran tamaño de las refinerías de petróleo.

## ES 2 395 726 T3

Nb: 0,1-1,2%

5 Nb se une a C para formar NbC, que proporciona una resistencia mejorada frente a la ruptura por deformación plástica y contribuye a una mejora de la ductilidad envejecida. Este efecto se encuentra disponible cuando al menos 0,1% de Nb se encuentra presente. No obstante, un aumento excesivo del contenido conduce a una menor resistencia de oxidación, de manera que el valor límite superior debería ser de 1,2%.

Ti: 0,01-1,0%

10 Ti presenta una intensa actividad desoxidante al tiempo que, cuando se encuentra en forma de solución de sólidos en la matriz, produce partículas finas de precipitado de carburo doble (Nb, Ti)C y permite una mayor resistencia frente a la ruptura por deformación plástica. Al menos 0,01% de Ti debería estar presente para obtener este efecto. No obstante, un exceso de Ti produce una mayor cantidad de óxido de titanio que deteriora la limpieza del acero y da lugar a un deterioro de la calidad, por tanto el valor límite es de 1,0%.

Ce: 0,001-0,15

15 Ce forma una solución de sólidos en la matriz y resulta eficaz para proporcionar una mayor resistencia de oxidación a temperatura elevada. Este efecto requiere la presencia de al menos 0,001% de Ce, preferentemente al menos 0,01% del mismo. Aunque el efecto mejora con un aumento en el presente contenido, un exceso de Ce produce una gran cantidad de óxido de cerio que da lugar a un deterioro de la limpieza y a una menor calidad. Por tanto, el valor límite superior es de 0,15%.

N: presente hasta 0,06%

20 N es un elemento de solución de sólidos intersticiales y presenta un efecto para estabilizar la fase austenítica de la matriz y proporciona una mayor resistencia frente a la tracción a temperatura elevada. No obstante, un aumento excesivo del contenido de N impide la ductilidad envejecida en el intervalo de temperatura de aproximadamente 800 °C. El valor límite superior es de 0,06% para evitar este deterioro de la ductilidad. El intervalo preferido es de 0,01 a 0,05%.

B: 0,001-0,05%

25 B precipita en la frontera de grano, permitiendo una ductilidad mejorada de frontera de grano, inhibe el crecimiento de partículas (formación de partículas gruesas) de carburo de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ) y contribuye a una mejora de la resistencia frente a la ruptura por deformación plástica. Este efecto se encuentra disponible cuando al menos 0,001% de B se encuentra presente. No obstante, aumentos que exceden 0,05% conducen a una sensibilidad mejorada de craqueo por soldadura, deteriorando la aptitud de soldadura que se requiere para las tuberías del dispositivo de reformado, de manera que se toma el presente valor como valor límite superior.

Zr: 0,01-0,5%

35 Zr produce un precipitado de carburo de tipo MC, actuando para proporcionar una resistencia mejorada frente a la fractura por deformación plástica. La presencia de al menos 0,01% de Zr produce este efecto. Aunque contenidos mayores resultan más eficaces, contenidos grandes que exceden 0,5% producen una mayor cantidad de óxido de circonio que implica un deterioro de la limpieza y un deterioro de la ductilidad resultante, de manera que el presente valor se toma como valor límite superior.

La: 0,001-0,15%

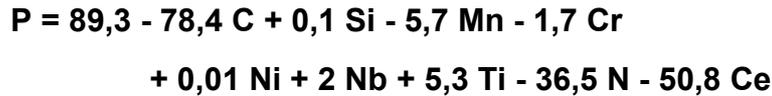
40 La produce una solución de sólidos en la matriz para dar como resultado una resistencia mejorada de oxidación a temperatura elevada. La presencia de al menos 0,001% de La permite el presente efecto. Aunque el presente efecto aumenta con un aumento de la cantidad de La, la presencia de un exceso de este elemento produce una gran cantidad de óxido de lantano, que conduce a una menor limpieza y al deterioro de la ductilidad. Por tanto, el valor límite superior es de 0,15%, y el contenido preferido es de 0,001 a 0,1%.

Al: 0,01-0,3%

45 Al se añade como desoxidante y resulta eficaz para permitir una resistencia mejorada frente a la oxidación a temperatura elevada. Este efecto se encuentra disponible cuando al menos se encuentra presente 0,01% de Al.

No obstante, grandes contenidos que exceden 0,3% producen una mayor cantidad de óxido de aluminio, que deterioran la limpieza del acero e implican una ductilidad menor. Por tanto, se adopta este valor como el valor límite superior.

50 La composición química del acero colado termo-resistente de la presente invención comprende los elementos definidos anteriormente y es preciso ajustar el equilibrio de los componentes de manera que el presenten un valor de parámetro P de 20 a 45, estando el valor del parámetro P representado por medio de la siguiente expresión:



La presente expresión se determinó de forma experimental llevando a cabo un ensayo de ductilidad envejecida [tratamiento de envejecimiento a 800 C durante 3000 horas, seguido de la medición del estiramiento hasta fractura]. El valor del parámetro (= de 20 a 45) fue un valor obtenido como el requisito para garantizar una ductilidad elevada en términos de mejor estiramiento hasta fractura de al menos 20 %, al tiempo que se permite que el acero conserve una resistencia frente a la fractura por deformación térmica a temperatura elevada. Mientras que el problema de la fatiga se encuentra con el tubo de reacción del dispositivo de reformado con carga fluctuante para su uso en los sistemas de generación de hidrógeno in-situ, se garantizan mejores características de fatiga para el tubo de reacción en forma de efecto de una mejora notable en cuanto a ductilidad mejorada procedente del ajuste del equilibrio de los componentes.

El tubo de reacción del dispositivo de reformado a fabricar a partir del acero colado termo-resistente de la invención se produce en forma de tubo colado para colada centrífuga. Por tanto, el tubo colado resulta notablemente más ventajoso desde el punto de vista económico, a diferencia de los producidos por medio de procesado de plástico en caliente. El tubo colado obtenido se somete a acabado por medio de maquinizado y se monta por medio de soldadura como material de tubo de componente del dispositivo de reformado.

### Ejemplo

Se sometieron a colada tubos de muestra preparando aceros colados en masa fundida que presentaban cada uno una composición especificada en un horno de fusión de inducción de alta frecuencia que presenta una atmósfera de gas de Ar y sometiendo a colada los aceros por medio de colada centrífuga con un molde. Los tubos (según maquinizado) midieron 137 mm de diámetro exterior, 20 mm de espesor de pared y 260 mm de longitud. Se sometieron las piezas de ensayo cortadas a partir de los materiales de muestra a ensayo de tracción, ensayo de ruptura frente a la deformación plástica y ensayo de vida de fatiga y se observaron al microscopio. Se sometieron a ensayo las piezas de ensayo según se colaron en cuanto a resistencia frente a la ruptura por deformación plástica, mientras que los otros ensayos se llevaron a cabo tras someter las piezas de ensayo a un tratamiento de envejecimiento en un horno eléctrico.

La composición de los materiales de las muestras se muestra en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

#### <I> Ductilidad de tracción frente al envejecimiento

Se sometieron a envejecimiento tiras de materiales de ensayo (a 800 °C durante 3000 horas) y posteriormente se prepararon las piezas de ensayo a partir de las tiras para el ensayo de tracción y se sometieron a ensayo en cuanto a estiramiento hasta fractura por medio de un ensayo de tracción de acuerdo con JIS-Z2241. Forma de las piezas de ensayo: 8,75 mm-4D de diámetro de parte paralela.

Temperatura de ensayo: temperatura ambiente

Los símbolos de la Tabla 2, la columna de "ductilidad de ruptura envejecida" representa lo siguiente.

O: al menos 20% de estiramiento hasta fractura

X: menos de 20% de estiramiento hasta fractura

#### <II> Características de deformación plástica

Se prepararon piezas de ensayo a partir de los materiales de ensayo y se sometieron a ensayo en cuanto a vida de ruptura (horas) por medio de un ensayo de ruptura por deformación plástica por tracción de acuerdo con JIS-Z2272. Forma de las piezas de ensayo: 6 mm de diámetro de la parte paralela, 30 mm de longitud de calibre

Temperatura de ensayo: 800 °C

Deformación por tracción: 80 MPa

#### <III> Características de fatiga

Se sometieron a envejecimiento los materiales (a 800 °C durante 1000 horas) para preparar muestras de ensayo, que se sometieron al siguiente ensayo de fatiga de acuerdo con JIS-Z2273 para determinar el número de repeticiones hasta el fallo, Nf (el número de repeticiones hasta que el intervalo de esfuerzo alcanzó 75 % del esfuerzo máximo), con el fin de evaluar la vida de fatiga en términos del valor. Los símbolos de la Tabla 2, la columna de "características de fatiga" representa lo siguiente.

O: al menos 1000 en número de repeticiones

X: menos de 1000 en número de repeticiones

Forma de las piezas de ensayo: barra redonda sólida (10 mm de diámetro)

Temperatura de ensayo: 800 °C

Intervalo de deformación total (εt): ± 0,3%

## ES 2 395 726 T3

Velocidad de deformación: 10-1 %/s (onda triangular invertida de tipo C-C)  
Longitud de calibre (G.L.): 15 mm

<IV> Observación de la estructura metálica

5 Se pulieron las piezas tal y como se envejecieron (a 800 °C durante 3000 horas), se sometieron a corrosión electrolítica (solución corrosiva: solución de hidróxido de potasio acuosa 10N) y posteriormente se comprobó el precipitado de la fase sigma al microscopio.

10 En las Tablas 1 y 2, el Ejemplo Comparativo (Nº. 21-Nº. 26), el Nº. 21 es un material que corresponde a SCH13 (JIS-G5122), el Nº. 22 es un material que corresponde a SCH22 (JIS-G5122), el Nº. 23 es SCH13 + Nb, el Nº. 24 es SCH 22 + Nb, Ti, el Nº. 25 es un material de elevado contenido en N y el Nº. 26 es un acero austenítico de Ti de bajo contenido en C.

15 Los materiales del Ejemplo de la invención (Nº. 1 - Nº.3, Nº. 5 - Nº. 12) permanecen libres de precipitados de la fase sigma a pesar del envejecimiento a temperatura elevada durante un período de tiempo prolongado, resultan excelentes en cuanto a estabilidad de la estructura, presentan elevada ductilidad envejecida y vida de ruptura por deformación plástica, y son satisfactorios en cuanto a características de fatiga. De este modo, los materiales presentan características deseables para los tubos de reacción del dispositivo de reformado que produce hidrógeno, especialmente para los tubos de reacción del dispositivo de reformado del aparato de tipo operación de carga que se encuentran sometidos a ciclos repetidos de calor.

20 Por otra parte, el Ejemplo Comparativo (Nº. 21-Nº. 26) muestra que el Nº. 21 (SCH13) y el Nº. 22 (SCH22) presentan un valor reducido de estiramiento hasta fractura en condición envejecida, presentan una vida corta de ruptura por deformación plástica y también presentan una vida corta de fatiga en condición envejecida.

25 Aunque el Nº. 23 presenta una vida de ruptura por deformación plástica ligeramente mejor como efecto de la adición de Nb a la base de SCH13, el material presenta un valor reducido de estiramiento hasta fractura en condición envejecida y características de fatiga. El Nº. 24 presenta una vida de ruptura por deformación plástica notablemente mejorada como efecto de la adición tanto de Nb como de Ti a la base de SCH22, mientras que el material presenta un precipitado de fase sigma, presenta un valor reducido de ductilidad envejecida y características de fatiga y no resulta apropiado como material para los tubos de reacción del dispositivo de reformado de tipo fluctuación de carga.

30 Aunque el Nº. 25 presenta una estabilidad elevada de estructura de matriz y sin precipitado de fase sigma como efecto del elevado contenido de N, el material presenta un valor reducido de ductilidad envejecida, vida de ruptura por deformación plástica y características de fatiga. El Nº. 26 resulta satisfactorio en cuanto a estiramiento hasta fractura en condición envejecida y características de fatiga, pero presenta un valor del parámetro P que excede el valor límite superior definido por la invención, presenta por tanto un valor reducido de resistencia frente a la ruptura por deformación plástica y no resulta apropiado para su uso a temperatura y presión elevadas como material para los tubos de reacción de reformado con vapor.

Tabla 1

Nº.	Composición Química (% en masa) de Fe de equilibrio														
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	Ti	Ce	N	Zr	B	La	Al
1	0,39	0,45	0,63	0,014	0,009	20,0	14,8	0,52	0,12	0,05	0,027	-	-	-	-
2	0,30	0,35	0,57	0,015	0,009	16,0	10,3	0,30	0,10	0,03	0,030	-	-	-	-
3	0,24	0,34	0,51	0,016	0,008	19,0	14,7	0,32	0,13	0,05	0,025	-	-	-	-
4*	0,13	0,32	0,45	0,014	0,007	18,6	14,5	0,28	0,15	0,06	0,022	-	-	-	-
5	0,45	0,43	0,55	0,015	0,010	15,3	11,6	0,43	0,09	0,02	0,028	-	-	-	-
6	0,21	0,54	0,47	0,016	0,007	18,9	22,4	1,18	0,07	0,07	0,059	-	-	-	-
7	0,20	0,41	0,53	0,015	0,007	22,3	16,7	0,60	0,15	0,07	0,023	-	-	0,03	-
8	0,18	1,84	2,04	0,015	0,009	15,3	21,8	0,27	0,16	0,05	0,027	-	-	-	-
9	0,23	0,60	0,71	0,014	0,008	18,6	14,3	0,40	0,38	0,10	0,013	-	0,009	-	-
10	0,22	0,37	0,51	0,016	0,007	19,7	14,7	0,37	0,11	0,01	0,045	0,12	-	-	-
11	0,23	0,33	0,49	0,017	0,007	19,9	15,0	0,36	0,08	0,06	0,030	-	0,011	-	0,12
12	0,30	0,56	0,70	0,016	0,009	24,9	16,5	0,61	0,78	0,02	0,015	-	-	-	-
21	0,41	1,07	1,18	0,017	0,008	24,7	12,5	-	-	-	0,047	-	-	-	-
22	0,42	0,98	1,21	0,015	0,007	24,8	19,7	-	-	-	0,061	-	-	-	-
23	0,36	1,03	1,09	0,017	0,006	25,6	12,4	1,36	-	-	0,055	-	-	-	-
24	0,40	0,99	1,05	0,015	0,009	25,1	21,2	0,48	0,09	-	0,033	-	-	-	-
25	0,34	0,44	0,65	0,014	0,009	21,3	14,1	0,39	-	-	0,166	-	-	-	-
26	0,04	0,38	0,52	0,015	0,010	19,7	13,0	-	0,21	-	0,027	-	-	-	-

\* fuera del ámbito de la invención

Tabla 2

Nº.	Valor de parámetro de expresión [1]	Precipitado de fase sigma <sup>*1</sup>	Ductilidad de ruptura envejecida <sup>*2</sup>	Vida de deformación plástica (h) <sup>*3</sup>	Características de fatiga <sup>*4</sup>
1	20	O	O	3854	O
2	34	O	O	2497	O
3	33	O	O	1680	O
4*	43	O	O	1055	O
5	24	O	O	4337	O
6	35	O	O	1640	O
7	31	O	O	1708	O
8	36	O	O	1673	O
9	33	O	O	1561	O
10	35	O	O	1379	O
11	32	O	O	1472	O
12	25	O	O	3557	O
21	7	X	X	275	X
22	5	O	X	323	X
23	12	X	X	1015	X
24	10	X	X	3017	X
25	18	O	X	534	X
26	50	O	O	4	O

\* fuera del ámbito de la invención  
 \*1 Envejecimiento: 800 °C x 3000 h O: sin precipitado de fase sigma X: precipitado de fase sigma  
 \*2 Envejecimiento: 800 °C x 3000 h O: estiramiento hasta fractura  $\geq 20$  % X: estiramiento hasta fractura  $< 20$  %  
 \*3 Ensayo de deformación plástica: 800 °C, carga de 80 MPa  
 \*4 Envejecimiento: 800 °C x 1000 h O: vida de fatiga  $\geq 10^3$  número de repeticiones hasta el fallo X: vida de fatiga  $< 10^3$  número de repeticiones hasta el fallo

**Aplicabilidad industrial**

5 El acero colado termo-resistente de la presente invención presenta una elevada ductilidad y vida hasta ruptura por deformación plástica incluso tras un largo período de envejecimiento a temperatura elevada y presenta características de fatiga mejoradas. Por consiguiente, el acero resulta apropiado como material para los tubos de reacción del dispositivo de reformado con vapor para su uso en sistemas de generación de hidrógeno de células de combustible y también en sistemas de generación de hidrógeno a gran escala operados a temperatura elevada y presión elevada en las refinerías de petróleo. Debido a las características de fatiga especialmente elevadas, el acero resulta apropiado como material para los tubos de reacción de los sistemas de generación de hidrógeno de célula de combustible de los de tipo fluctuación de carga, sometidos a ciclos térmicos repetidos debido a las fluctuaciones en la carga de operación entre el día y la noche, como en los sistemas de generación de hidrógeno in situ (estaciones de hidrógeno). El acero soluciona el problema del craqueo debido a los ciclos térmicos repetidos, dando lugar una operación estabilizada a largo plazo.

15 El acero termo-resistente de la invención presenta un contenido menor de Ni costoso y también resulta ventajoso en cuanto al coste. El tubo de reacción está fabricado por medio de colada centrífuga y resulta económicamente más ventajoso que el fabricado por medio de procesado de plástico. El acero termo-resistente de la invención se puede usar para rodillos de solera para tratamiento térmico destinados a la fabricación de hierro y acero.

**REIVINDICACIONES**

1. Un acero colado termo-resistente de excelente ductilidad frente al envejecimiento y resistencia frente a la ruptura por deformación plástica para tubos de reacción de producción de hidrógeno **caracterizado porque** el acero colado consiste, en % en masa, en un contenido de 0,18 a 0,5% de C, presente hasta 2,5% de Si, presente hasta 2,5% de Mn, de 15 a 26% de Cr, de 8 a 23% de Ni, de 0,1 a 1,2% de Nb, de 0,01 a 1,0% de Ti, de 0,001 a 0,15% de Ce, presente hasta 0,06% de N, de manera opcional uno o al menos dos elementos seleccionados entre de 0,001 a 0,05% de B, de 0,01 a 0,5% de Zr, de manera opcional de 0,01 a 0,3% de Al y de 0,001 a 0,15% de La; y resto de Fe e impurezas inevitables, presentando el acero colado un valor de parámetro P de 20 a 45 representado por medio de la expresión siguiente:

$$\begin{aligned}
 P = & 89,3 - 78,4 C + 0,1 Si - 5,7 Mn - 1,7 Cr \\
 & + 0,01 Ni + 2 Nb + 5,3 Ti - 36,5 N - 50,8 Ce
 \end{aligned}$$

2. El acero colado termo-resistente para tubos de reacción de producción de hidrógeno de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1, que contiene de 0,18 a 0,3% de C.

3. El acero colado termo-resistente para tubos de reacción de producción de hidrógeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que contiene de 15 a 20% de Cr y de 8 a 18% de Ni.