

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 420 839**

51 Int. Cl.:

**C22C 38/00** (2006.01)

**C22C 38/60** (2006.01)

**C22C 38/46** (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: **02.10.2008 E 08836748 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2199420**

54 Título: **Acero inoxidable austenítico**

30 Prioridad:

**04.10.2007 JP 2007260477**

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

**27.08.2013**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL  
CORPORATION (100.0%)  
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**OSUKI, TAKAHIRO;  
OGAWA, KAZUHIRO;  
HIRATA, HIROYUKI y  
NISHIYAMA, YOSHITAKA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 420 839 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 inoxidable austenítico

**SECTOR TÉCNICO**

5 La presente invención se refiere a un acero inoxidable austenítico, particularmente un acero inoxidable austenítico que contiene elementos fijadores de C. Más particularmente, la presente invención se refiere a un acero inoxidable austenítico que contiene elementos fijadores de C y que puede ser aplicado en la fabricación de tubos para hornos de calentamiento y similares, que se utilizan en centrales térmicas, plantas de refinado de petróleo y plantas petroquímicas. De modo más específico, la presente invención se refiere a un acero inoxidable austenítico que contiene elementos fijadores de C y que muestra excelente resistencia a las grietas por licuación y a las grietas por fragilidad en una zona de soldadura y que tiene también una elevada resistencia a la corrosión, en particular, elevada resistencia a las grietas por corrosión por estrés por ácido politiónico de cadena larga.

**ANTECEDENTES TÉCNICOS**

Debido a la reciente demanda creciente de energía, se han construido nuevas centrales térmicas, plantas de refinado de petróleo y plantas petroquímicas. Un acero inoxidable austenítico a utilizar en la fabricación de tubos para hornos de calentamiento y similares, es necesario que tenga, no solamente excelente resistencia a la corrosión, sino también excelente resistencia a altas temperaturas.

En este antecedente tecnológico, por ejemplo, el documento no de patente 1 da a conocer un acero inoxidable austenítico altamente resistente a la corrosión, que tiene un reducido contenido de C, junto con N, que es ajustado a un nivel dentro de un rango especificado, y que contiene Nb como elemento de fijación de C a un nivel dentro de un rango especificado, poseyendo de esta manera excelente resistencia a las grietas por corrosión por estrés y elevada resistencia a alta temperatura, y que no muestra sensibilización, incluso después de un largo periodo de envejecimiento sin tratamiento térmico posterior después de la soldadura.

Haciendo referencia a las grietas en la "Zona Afectada por el Calor" (a continuación indicada "ZAC") del acero inoxidable austenítico, que contiene elementos de fijación de C después de soldadura, el documento no de patente 2 indica que la solución de carburos en ciclos térmicos de soldadura y recalentamiento a la temperatura de precipitación de  $M_{23}C_6$  en los ciclos subsiguientes conduce a la formación de una zona sensibilizada, con el resultado de grietas por corrosión intergranular designadas como "ataque en línea de cuchillo".

Además, como resultado de investigaciones detalladas utilizando aceros inoxidables austeníticos conteniendo Nb y C con elevados contenidos, el documento no de patente 3 y el documento no de patente 4 indican que la fusión de compuestos de bajo punto de fusión tales como NbC y/o la fase Laves que ha precipitado en los límites de los granos, provoca grietas por licuación en la ZAC. Por lo tanto, recomiendan que se suprima la precipitación de dichos compuestos con bajo punto de fusión en los límites de los granos a efectos de impedir grietas por licuación en la ZAC.

Por otra parte, en el documento no de patente 5, se da a conocer que la zona de soldadura de aceros resistentes al calor inoxidables austeníticos de tipo 18% Cr-8% Ni, sufren grietas intergranulares en la ZAC después de un largo periodo de calentamiento.

El documento de patente 1 da a conocer un acero inoxidable en el que se utiliza un elemento de fijación de C. Más concretamente, da a conocer un "acero inoxidable altamente resistente a corrosión intergranular y a grietas por corrosión por estrés intergranular", teniendo una composición química especificada con  $Nb/C \geq 4$  y  $N/C \geq 5$ . En la descripción siguiente, las "grietas por corrosión por estrés" se indicarán como "SCC".

Además, el documento de patente 2 da a conocer un "acero inoxidable austenítico que contiene N para su utilización a elevada temperatura". Más concretamente, da a conocer un "acero inoxidable austenítico que contiene N, que es excelente en la resistencia a la sulfuración y resistencia SCC y que es apropiado para su utilización en ambientes de alta temperatura de 350°C o superior en la que coexisten Cl<sup>-</sup> y S", como resultado de conseguir la resistencia a la sulfuración en condiciones de alta temperatura y alta presión por un incremento de contenido de Cr, mejora de la resistencia a SCC por cloruros por el efecto combinado de incremento de contenido de Cr y contenido de Ni y disminución en el contenido de C y, además, el aumento de la resistencia SCC al ácido politiónico por una reducción de contenido de C, en caso necesario, junto con la incorporación de Nb.

60 Documento de patente 1: JP 50-67215A

Documento de patente 2: JP 60-224764A

Documento no de patente 1: Takeo Kudo y otros, Sumitomo Metals, 38 (1986), p. 190

Documento no de patente 2: Kazutoshi Nishimoto y otros, Sutenresuko no Yosetsu (Welding of Stainless Steel) (2000), p. 114 [Sampo Publications, Inc.]

65 Documento no de patente 3: Yoshikuni Nakao y otros, Journal of the JWS, Vol. 51 (1982), No. 1, p. 64

Documento no de patente 4: Yoshikuni Nakao y otros, Journal of the JWS, Vol. 51 (1982), No. 12, p. 989

Documento no de patente 5: R. N. Younger y otros: Journal of the Iron and Steel Institute, Octubre (1960), p. 188.

El documento US2003231976 (A1) da a conocer un tubo de acero inoxidable austenítico con una estructura uniforme de grano fino con granos regulares, que no cambia a estructura grosera y la resistencia a la oxidación por vapor se mantiene aunque el tubo sea sometido a recalentamiento a alta temperatura durante la soldadura y a trabajo de curvado a alta temperatura. El tubo de acero inoxidable austenítico consiste en una masa, en tanto por ciento, de C: 0,03-0,12%, Si: 0,1-0,9%, Mn: 0,1-2%, Cr: 15-22%, Ni: 8-15%, Ti: 0,002-0,05%, Nb: 0,3-1,5%, sol. Al: 0,0005-0,03%, N: 0,005-0,2% y O (oxígeno): 0,001-0,008%, siendo el resto Fe e impurezas, teniendo el tubo de acero inoxidable austenítico un tamaño de grano austenítico del número 7 o más, y una proporción de grano mixto de, preferentemente, 10% o menos. Se da a conocer además un procedimiento para la fabricación del tubo de acero inoxidable austenítico que comprende las siguientes etapas: (a) calentar un tubo de acero austenítico a 1100-1350°C y mantener la temperatura y enfriar a una proporción de enfriamiento de 0,25°C/segundo; (b) someter a mecanización por reducción de la sección transversal en una proporción de 10% o más a un rango de temperatura de 500°C o menos, y (c) calentar un rango de temperatura de 1050-1300°C y a una temperatura menor de 10°C o superior a la temperatura de calentamiento de la etapa (a).

El documento JP2005023343 (A) da a conocer un tubo de acero inoxidable austenítico que comprende 15-30% Cr, 8-30% Ni, 0,001-0,1% C, 0,1-1,0% Si, 0,1-2,0% Mn, 0,05% o menos P, 0,05% o menos S, 0,001-0,15% N, siendo el resto Fe con impurezas. El tubo de acero inoxidable tiene una estructura que comprende granos cristalinos con un tamaño medio de 2 o menos en la norma JIS G0551 en una capa superficial de menos de 0,2 mm de profundidad desde una cara que establece contacto con el fluido corrosivo, y granos de cristales con un tamaño promedio de número 7 o más en la norma JIS G0551 en la capa interna, como mínimo, de 1 mm o más profunda desde la superficie que establece contacto con el fluido corrosivo. Además, el tubo de acero puede incluir uno o varios elementos entre 0,05-3,0% Mo, de 0,001 a 1,0% V, Nb, Ti y Zr, y 0,0003-0,010% Ca.

El documento JP11256283 (A) da a conocer un acero inoxidable austenítico que está constituido por un acero inoxidable austenítico en el que el contenido de Mn está reducido a  $\leq 1\%$  desde el punto de vista de resistencia a la corrosión, etc. y el deterioro resultante en la mecanibilidad en caliente se impide por la añadidura de las cantidades indicadas de uno o varios de los elementos Ti, Zr y Nb y/o uno o ambos de Mg y Ca y S de fijación.

El documento EP0178374 (A1) menciona acero moldeado austenítico resistente al calor que consiste esencialmente en 0,03 a 0,09 % en peso de carbono, 2,0 % en peso o menos de silicio, 3,0 % en peso o menos de manganeso, 0,11 a 0,30 % en peso de nitrógeno, 6 a 15 % en peso de níquel, 15 a 19,5 % en peso de cromo, 0,01 a 1,0 % en peso de vanadio, 1 a 5 % en peso de molibdeno, siendo el resto hierro. El acero moldeado austenítico resistente al calor muestra excelentes características mecánicas tales como la resistencia mecánica, alargamiento, reducción de área y tiempo de fractura provocado por fractura "creep" (termofluencia), particularmente a altas temperaturas. Se pueden utilizar cuerpos de turbina realizados a partir de este acero a una temperatura y presión de vapor más elevada en comparación con los aceros actualmente utilizados.

El documento JP60224764 (A) da a conocer un acero inoxidable austenítico que contiene N para alta temperatura y que está compuesto por  $<0,02\%$  en peso C,  $<1,0\%$  Si,  $<2,0\%$  Mn, 19-27% Cr, 18-35% Ni, 0,03-0,15% N y el resto Fe con impurezas asociadas. Si es necesario, existe un contenido de  $<1,5\%$  Nb, 0,1-4,0% Mo. El acero inoxidable con dicha composición es superior en estabilidad estructural, resistencia a la sulfuración, resistencia a las grietas por corrosión por estrés, en situación de alta temperatura  $\geq 350^\circ\text{C}$  y elevada presión con coexistencia de Cl<sup>-</sup>, S. Como consecuencia, dicho acero puede ser aplicado a licuación de carbón, plantas de gasificación, etc.

El documento JP 50 067215 (A) da a conocer un acero inoxidable que comprende 0,03% o menos C, 0,1-4,0% Si, 0,1-5,0% Mn, 15-30% Cr, 6-25% Ni, 0,05-0,30% Nb, 0,08-0,40% N, y opcionalmente uno o varios elementos seleccionados entre 0,1-5,0% Mo, 0,1-3,0% Cu y 0,1-2,0% siendo el resto Fe e impurezas y satisfaciendo las relaciones  $\text{Nb/C} \geq 4$  y  $\text{N/C} \geq 5$ . El acero inoxidable tiene buena resistencia a la corrosión intergranular y a las grietas por corrosión por estrés intergranular.

## MATERIA DE LA INVENCION

### PROBLEMAS A SOLUCIONAR POR LA INVENCION

La técnica que se ha dado a conocer en el anteriormente mencionado documento no de patente 1 es eficaz en la reducción de la susceptibilidad a grietas por solidificación en el metal de la soldadura, dado que el contenido de C se reduce a un nivel bajo y el contenido de Nb necesario para la estabilización de C se reduce asimismo. No obstante, no se tiene en cuenta la generación en la ZAC de grietas por licuación y grietas por fragilidad durante un largo periodo de utilización. Por lo tanto, el acero inoxidable austenítico que contiene el elemento de fijación de C que se describe en el documento no de patente 1 es ciertamente excelente en resistencia a la corrosión y tiene excelente resistencia a elevada temperatura, pero dicho acero inoxidable austenítico no puede evitar los dos tipos mencionados de grietas en la ZAC justamente después de la fabricación por la elevada entrada de calor de la soldadura TIG y durante un largo periodo de utilización a elevadas temperaturas.

Las grietas por corrosión intergranular de las que se ha informado en el documento no de patente 2 son muy

diferentes de las grietas por licuación en los límites de granos de la ZAC que tienen lugar durante la soldadura con exposición al ambiente corrosivo que se ha mencionado.

5 Las técnicas propuestas en el documento no de patente 3 y en el documento no de patente 4 son eficaces en la reducción de la susceptibilidad a las grietas en la ZAC cuando el contenido de C se encuentra en el rango de C alto superior a 0,1%, y asimismo el Nb se encuentra en un rango alto de Nb superior a 1%. No obstante, la aparición de grietas por licuación en la ZAC no se puede evitar en una región en la que el contenido de C es reducido a un nivel menor de 0,05% y asimismo el contenido de Nb es reducido a un nivel de 0,5% o menos, a efectos de aumentar la resistencia a la corrosión. Además, cuando se utilizan aceros inoxidable austeníticos, tales como los que se dan a  
10 conocer en el documento no de patente 4 y el documento no de patente 4 en los sectores en los que se requiere resistencia a la corrosión, no se puede evitar la aparición de corrosión por sensibilización en la ZAC dado que el contenido de C es elevado.

15 Si bien el documento no de patente 5 antes citado sugiere que carburos tales como  $M_{23}C_6$  y NbC actúan como factores que influyen en las grietas en la ZAC, no explica los mecanismos que intervienen. Además, la técnica que se da a conocer en el documento no de patente 5 es solamente un medio para evitar las grietas por fragilidad en la ZAC después de un largo periodo de calentamiento; no siempre es aplicable para tener en cuenta las grietas por licuación en la ZAC justamente después de la soldadura.

20 Con respecto al acero propuesto en el documento de patente 1, su resistencia SCC a ácido politiónico es aumentada por la reducción del contenido de C y por el incremento del contenido de N. No obstante, dichas medidas, por si mismas no pueden suprimir SCC de ácido politiónico en condiciones severas. Además, la sola reducción del contenido de C y el incremento del contenido de N no puede aumentar simultáneamente la resistencia a las grietas por licuación y la resistencia a las grietas por fragilidad en la zona de soldadura.

25 El acero que se da a conocer en el documento de patente 2 es mejorado solamente en la resistencia a la sulfuración y resistencia SCC; la resistencia a grietas por licuación y a grietas por fragilidad no se pueden aumentar simultáneamente. Además, no se puede evitar que el acero sufra SCC, en particular, SCC por ácido politiónico en condiciones más severas.

30 Los fenómenos de las grietas por licuación en la ZAC y las grietas en la ZAC durante un largo periodo de utilización en aceros inoxidable austeníticos altamente resistentes a la corrosión, en los que se utilicen elementos de fijación de C, se han conocido durante mucho tiempo, tal como se ha mencionado anteriormente. En cuanto a las grietas por licuación en la ZAC, no obstante, no se han establecido los mecanismos por los que tienen lugar las grietas por  
35 licuación en un área en la que el contenido de C es bajo y el contenido del elemento de fijación de C es, asimismo, bajo ni las medidas para ello. En cuanto a las grietas en la ZAC durante un largo periodo de utilización, no se han clarificado por completo los mecanismos de ello y además las medidas para ello, en particular las medidas desde el punto de vista material no han sido establecidas todavía.

40 Teniendo en cuenta este estado de la cuestión, es un objetivo de la presente invención dar a conocer un acero inoxidable austenítico, que tiene elementos de fijación de C, y en el que se pueda evitar las grietas por licuación en la ZAC en ocasión de soldadura y, además, es excelente en la resistencia a las grietas por fragilidad en la ZAC durante un largo periodo de utilización a altas temperaturas y es muy resistente a la corrosión, en particular, a SCC de ácido politiónico.

#### 45 MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

los presentes inventores han realizado investigaciones detalladas referentes a los mecanismos por los que tiene lugar las grietas por licuación, grietas por fragilidad y SCC de ácido politiónico a efectos de proporcionar un acero  
50 inoxidable austenítico que tiene elementos de fijación de C y en el que se puede evitar las grietas por licuación en la ZAC después de soldadura (a continuación "grietas por licuación en la ZAC después de soldadura" se designa también como "grietas por licuación" como abreviatura) y se puede evitar también las grietas por fragilidad en la ZAC durante un largo periodo de tiempo de utilización a elevadas temperaturas (a continuación, "grietas por fragilidad en la ZAC durante un largo periodo de utilización a elevada temperatura" se designa también como "grietas por fragilidad" como abreviatura) y es muy resistente a la corrosión, en particular a SCC de ácido politiónico.

Como resultado, se han obtenido, en primer lugar, los siguientes descubrimientos (a) y (b) referentes a la aparición de grietas de licuación.

60 (a) En el caso de aceros inoxidable austeníticos que tienen un contenido de C menor de 0,05%, en particular, menor de 0,04%, y que tienen, asimismo, bajos contenidos de elementos de fijación de C, los carbonitruros de Cr precipitan en los límites de los gratos, dado que los carburos resultantes de la unión de dichos elementos de fijación de C a C tienen bajas temperaturas de precipitación. Por otra parte, los carburos de dichos elementos de fijación de C precipitan dentro de los granos.

(b) el anterior descubrimiento (a) indica que los mecanismos de aparición de grietas por licuación son fundamentalmente distintos de los descritos en el anteriormente mencionado documento no de patente 3 y documento no de patente 4, es decir, los mecanismos que se refieren a la aparición de la fusión de los compuestos con bajo punto de fusión, tales como NbC y/o la fase Laves que ha precipitado sobre los límites de los granos.

5 A continuación, de realizaron otros exámenes e investigaciones y se obtuvieron los siguientes descubrimientos (c) hasta (h).

10 (c) cuando aceros inoxidable austeníticos que tienen una microestructura en la que los carbonitruros de Cr precipitan en los límites de los granos y carburos de elementos de fijación de C precipitan dentro de los granos, que tienen un contenido de C inferior a 0,05%, y en particular inferior a 0,04%, tal como se ha mencionado antes, y tienen bajos contenidos de elementos de fijación de C, se calientan a elevadas temperaturas por los ciclos térmicos de soldadura, los carburos de elementos de fijación de C, tales como NbC que han precipitado inicialmente dentro de los granos, se disuelven. Como consecuencia, el efecto de "pinning" (dislocación) de los precipitados sobre el crecimiento de los granos de cristales se pierde, y los granos de cristales en la ZAC que son calentados justamente por debajo del punto de fusión, resultan muy groseros y, de acuerdo con ello, el área superficial de los límites de los granos se reduce notablemente.

20 (d) al calentar a elevadas temperaturas, los elementos de fijación de C, y el C que se ha disuelto dentro de los granos, se difunden con los granos y se segregan en los límites de los granos. Además, en el área calentada justamente por debajo del punto de fusión, el área superficial de los límites de los granos se reduce notablemente como resultando de que los granos de los cristales son más groseros. Como consecuencia, se supone que la extensión de dicha segregación en los límites de los granos es más elevada en comparación con otras áreas.

25 (e) Por lo tanto, en la ZAC calentada justamente por debajo del punto de fusión, la disminución del área superficial en los límites de los granos debido a que los granos de los cristales son notablemente groseros, resulta en una concentración de los elementos de fijación de C y/o C en los límites de los granos en comparación con otras áreas calentadas a temperaturas más bajas, y disminuye el mismo punto de fusión de los límites de los granos.

30 (f) Dichos elementos, tales como P y S, contenidos en el metal base, que muestran una marcada tendencia a la segregación en los límites de los granos, se segregan también en los límites de los granos en la ZAC. Por lo tanto, el punto de fusión de los límites de los granos en la ZAC de grano grosero disminuye notablemente.

35 (g) dichos límites de granos cristalinos, que tienen puntos de fusión más bajos, se funden a calentar en los ciclos térmicos de soldadura en la segunda pasada y posteriormente. Entonces, los límites de los granos se licuan y tienen lugar las grietas por licuación que se han mencionado anteriormente.

40 (h) A efectos de impedir las indicadas grietas por licuación, es presumiblemente efectivo incrementar el contenido de los elementos de fijación de C para estabilizar de esta manera los carburos hasta temperaturas más elevadas. Por otra parte, cuando el contenido de elementos de fijación de C es excesivo, se puede temer que la resistencia a la corrosión disminuya debido al incremento de la región de sensibilización de Cr. Por lo tanto, a efectos de impedir las grietas por licuación en la ZAC manteniendo simultáneamente una elevada resistencia a la corrosión, es eficaz reducir los elementos de impurezas, tales como P y S en el acero y optimizar al mismo tiempo el contenido de los elementos de fijación de C.

45 En cuanto a las grietas por fragilidad antes mencionadas, se consiguieron los siguientes descubrimientos (i) a (k).

50 (i) Las grietas por fragilidad tienen lugar en los límites de los granos cristalinos de la llamada "ZAC de grano grosero" que es expuesta a altas temperaturas durante la soldadura.

(j) La superficie fracturada de dichas grietas por fragilidad tiene una ductilidad reducida, y concentraciones de elementos tales como P, S, Sn y otros, que actúan en los límites de los granos como elementos que provocan fragilidad, encontrándose en la superficie fracturada.

55 (k) La microestructura en las proximidades de dichas grietas muestran una gran cantidad de carburos y nitruros que han precipitado dentro de los cristales de los granos.

60 Basándose en los descubrimientos anteriores (i) a (k), los presentes inventores han llegado a las siguientes conclusiones (1) a (n) referentes a los mecanismos por los que tienen lugar dichas grietas por fragilidad.

(1) Durante los ciclos térmicos de soldadura y la utilización subsiguiente a elevadas temperaturas, dichos elementos P, S y Sn que actúan en los límites de los granos como elementos que provocan la fragilidad, se segregan en los límites de los granos. En particular, estos elementos se segregan notablemente en la ZAC de grano grosero que tiene una pequeña área superficial de límites de granos y, por lo tanto, los límites de granos resultan notablemente frágiles.

(m) Cuando se aplica un esfuerzo externo durante la utilización a una temperatura elevada, se evita la deformación intergranular por la gran cantidad de precipitados intergranulares de carbonitruros y nitruros, típicamente carburos de elementos fijadores de carburos, tales como NbC y TiC. Por lo tanto, tiene lugar una concentración de esfuerzos en el interfaz de dichos límites de granos fragilizados, y se desarrolla un orificio en los límites de los granos, lo cual conduce a la aparición fácil de dichas grietas por fragilidad. En particular, dicha concentración de esfuerzos en el interfaz de límite de los granos, es promovido en áreas en las que el diámetro de los granos cristalinos es grande, tal como en la ZAC de grano grosero, por lo que aparecerá con facilidad en dichas zonas las mencionadas grietas por fragilidad.

(n) Con respecto a las grietas que muestran una modalidad de grieta similar a las grietas antes mencionadas por fragilidad, por ejemplo, se puede citar las grietas de SR en acero de baja aleación mencionadas por Ito y otros, en el Journal del JWS, Vol. 41 (1972), No. 1, p. 59. No obstante, dichas grietas SR en los aceros de baja aleación son grietas que tienen lugar en la etapa de un corto periodo SR de tratamiento térmico después de soldadura y son muy diferentes en cuanto a temporización con respecto a las grietas por fragilidad antes mencionadas que tienen lugar en la ZAC durante un periodo largo de utilización a elevadas temperaturas. Además, el metal de base de dichos aceros de baja aleación tiene una microestructura ferrítica, y el mecanismo por el que se producen las grietas SR en el mismo es muy distinto de la microestructura austenítica, que es el objetivo de la presente invención. Por lo tanto, de modo evidente, la medida para prevenir las grietas SR antes mencionadas en aceros de baja aleación no se puede aplicar como medida para impedir las grietas por fragilidad que tienen lugar en la ZAC durante un largo periodo de utilización a elevadas temperaturas. Como consecuencia, a efectos de impedir este tipo de grietas por fragilidad, es eficaz tomar las siguientes medidas <1> y <2>:

<1> Supresión de precipitación de carburo intergranular por reducción del contenido de elementos de fijación de C;

<2> Reducción del contenido de elementos tales como P, S y Sn, que actúan en límites de granos como elementos que provocan fragilidad en el acero:

Tal como se ha mencionado anteriormente, se ha observado que la reducción en el contenido de los elementos que se segregan en los límites de los granos y, por lo tanto, fragilizan los límites de los granos, tales como P, S y Sn, es eficaz como medida para impedir tanto las grietas por licuación después de soldadura como las grietas por fragilidad en la ZAC durante un largo periodo de utilización a elevada temperatura. No obstante, la influencia del contenido de los elementos de fijación de C sobre dichas grietas por licuación y en la formación de grietas por fragilidad es la contraria.

Además, se ha hecho el siguiente descubrimiento (o) referente a dicho SCC por ácido politiónico.

(o) Cuando el contenido de elementos de impurezas que muestran tendencia a la segregación en límites de los granos tales como P, S, Sn, Sb y Pb, es elevado, la resistencia SCC a ácido politiónico, en particular en la ZAC, se deteriora. El SCC intergranular, tal como SCC de ácido politiónico es una corrosión provocada de modo general por acciones sinérgicas de corrosión intergranular y esfuerzos. Por lo tanto, si bien los mecanismos involucrados no se han clarificado todavía de modo completo, se considera que dado que la segregación intergranular de elementos de impurezas facilita la corrosión intergranular y se fragilizan los límites de los granos propiamente dichos, el SCC intergranular en un medio de ácido politiónico, puede ser facilitada por dichas acciones sinérgicas.

Con la suposición de que, tanto las grietas por licuación como las grietas por fragilidad antes mencionadas, pueden ser impedidas y también se puede asegurar el nivel de resistencia requerido y resistencia SCC en un medio de ácido politiónico puede ser mejorada optimizando la cantidad de precipitados de carburos dentro de granos, y al mismo tiempo, por la reducción de la extensión de la segregación intergranular, los presentes inventores han llevado a cabo investigaciones detalladas en búsqueda de niveles de contenido óptimo de Nb, Ti, Ta, Zr y V, que son elementos de fijación de C, y también de S, P, Sn, Pb, Zn y As, que se segregan en límites de granos y fragilizan los límites de los granos. Como resultado, se consiguieron los siguientes e importantes descubrimientos (p) a (s).

(p) A efectos de impedir tanto las grietas por licuación como las grietas por fragilidad antes mencionadas y para mejorar la resistencia SCC a ácido politiónico, es importante restringir los contenidos de P, S, Sn, Sb, Pb, Zn y As, que se segregan en límites de granos y fragilizan los límites de los granos dentro de correspondientes rangos específicos.

(q) Entre los elementos mencionados anteriormente, S es el más perjudicial, seguido de P y Sn. Por lo tanto, a efectos de prevenir los dos tipos mencionados anteriormente de grietas y para mejorar la resistencia SCC a ácido politiónico, es esencial, además de restringir el contenido de los elementos respectivos, que el valor del parámetro F1 definido por la fórmula (1) que se indica a continuación deducido tomando en consideración las ponderaciones de las influencias de los respectivos elementos no debe ser superior a 0,075; en la fórmula, cada símbolo de elemento representa el contenido por pasada porcentual del elemento involucrado:

$$F1 = S + \{(P + Sn)/2\} + \{(As + Zn + Pb + Sb)/5\} \dots (1).$$

(r) Cuando, en particular, el contenido de Nb, Ti, Ta, Zr, Hf y V, que son elementos de fijación de C, se ajustan dentro de respectivos rangos de acuerdo con el contenido de los elementos antes mencionados P, S, Sn, Sb, Pb, Zn y As, que se segregan en los límites de los granos y fragilizan los límites de los granos, resulta posible asegurar un nivel requerido de resistencia y mejorar la resistencia SCC en un ambiente de ácido politiónico, y además, impedir tanto las grietas por licuación como las grietas por fragilidad antes mencionadas.

(s) El Ti, en particular, entre los elementos fijadores de C antes mencionados, ofrece la mayor influencia, seguido de Ta, Nb, Zr y Hf. Por lo tanto, a efectos de asegurar la resistencia requerida y para mejorar la resistencia SCC en un medio de ácido politiónico y al mismo tiempo para impedir los dos tipos antes mencionados de grietas es esencial, además de restringir el contenido de los elementos respectivos, que un valor del parámetro F2 definido por la fórmula (2) que se indica a continuación, tal como se deduce teniendo en consideración las ponderaciones de las influencias de los respectivos elementos, no debe ser inferior a 0,05 y su límite superior se debe fijar en  $[1,7 - 9 \times F1]$ ; en la fórmula, cada símbolo de elemento representa el contenido en porcentaje en masa del elemento involucrado:

$$F2 = Nb + Ta + Zr + Hf + 2Ti + (V/10) \dots (2).$$

La presente invención ha sido conseguida en base a los descubrimientos anteriores. Los puntos principales de la invención son aceros inoxidable austeníticos mostrados en los siguientes puntos (1) a (3).

(1) Un acero inoxidable austenítico que comprende un porcentaje en masa C: no más de 0,02%, Si: no más de 1,5%, Mn: no más de 2%, Cr: 17 a 25%, Ni 6 a 30%, Cu: 0,02 a 4%, N: 0,02 a 0,35%, sol. Al: no más de 0,03% y además contiene uno o varios elementos seleccionados entre Nb: no más de 0,5%, Ti: no más de 0,4%, V: no más de 0,4%, Ta: no más de 0,2%, Hf: no más de 0,2% y Zr: no más de 0,2%, siendo el resto Fe e impurezas, en los que los contenidos de P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb entre las impurezas son P: no más de 0,04%, S: no más de 0,03%, Sn: no más de 0,1%, As: no más de 0,01%, Zn: no más de 0,01%, Pb: no más de 0,01% y Sb: no más de 0,01%, y los valores de F1 y F2 definidos respectivamente por las siguientes fórmulas (1) y (2) satisfacen las condiciones  $F1 \leq 0,075$  y  $0,05 \leq F2 \leq 1,7 - 9 \times F1$ ;

$$F1 = S + \{(P + Sn)/2\} + \{(As + Zn + Pb + Sb)/5\} \dots (1),$$

$$F2 = Nb + Ta + Zr + Hf + 2Ti + (V/10) \dots (2);$$

En las fórmulas (1) y (2), cada símbolo de elemento representa el contenido en porcentaje en masa del elemento involucrado.

(2) Un acero inoxidable austenítico que comprende en porcentaje en masa, C: no más de 0,02%, Si: no más de 1,5%, Mn: no más de 2%, Cr: 17 a 25%, Ni: 6 a 13%, Cu: 0,02 a 4%, N: 0,02 a 0,1%, sol. Al: no más de 0,03% y que contiene además uno o varios elementos seleccionados entre Nb: no más de 0,5%, Ti: no más de 0,4%, V: no más de 0,4%, Ta: no más de 0,2%, Hf: no más de 0,2% y Zr: no más de 0,2%, siendo el resto Fe e impurezas, en el que el contenido de P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb entre las impurezas son P: no más de 0,04%, S: no más de 0,03%, Sn: no más de 0,1%, As: no más de 0,01%, Zn: no más de 0,01%, Pb: no más de 0,01% y Sb: no más de 0,01%, y estando definidos los valores F1 y F2, respectivamente, por la siguiente fórmula (1) y la fórmula (2) que satisfacen las condiciones  $F1 \leq 0,075$  y  $0,05 \leq F2 \leq 1,7 - 9 \times F1$ ;

$$F1 = S + \{(P + Sn)/2\} + \{(As + Zn + Pb + Sb)/5\} \dots (1),$$

$$F2 = Nb + Ta + Zr + Hf + 2Ti + (V/10) \dots (2);$$

En las fórmulas (1) y (2), cada símbolo del elemento representa el contenido en masa porcentual del elemento involucrado.

(3) El acero inoxidable austenítico, de acuerdo con las anteriores fórmulas (1) ó (2), que contienen en porcentaje en masa uno o varios elementos de uno o varios grupos seleccionados de los grupos primero a tercero indicados a continuación en lugar de una parte de Fe:

Primer grupo: Mo: no más de 5%, W: no más de 5% y Co: no más de 1%;

Segundo grupo: B: no más de 0,012%; y

Tercer grupo: Ca: no más de 0,02%, Mg: no más de 0,02% y elemento de tierras raras: no más de 0,1%.

El término "elemento de tierras raras" (al que se hace referencia a continuación como "REM") se refiere a un total de 17 elementos que incluyen Sc, Y y lantanoides colectivamente, y el contenido REM mencionado anteriormente significa el contenido de uno o el contenido total de dos o más del REM.

A continuación, las invenciones antes mencionadas (1) a (3) relativas a los aceros inoxidable austeníticos se indican como “la presente invención (1)” hasta “la presente invención (3)”, respectivamente. En algunos casos se indican colectivamente, “la presente invención”.

5

## EFFECTOS DE LA INVENCION

Los aceros inoxidable austeníticos de la presente invención tienen excelente resistencia a las grietas por licuación y resistencia a las grietas por fragilidad en una zona de soldadura y, además, tienen excelente resistencia SCC a ácido politiónico, y elevada resistencia a la temperatura. Como consecuencia, pueden ser utilizadas como materias primas para diferentes aparatos utilizados en medios que contienen sulfuros a elevada temperatura durante un largo periodo de tiempo; por ejemplo, en calderas de centrales térmicas, plantas de refino de petróleo, y plantas petroquímicas, y otras.

10

## MEJORES FORMAS DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

A continuación, se describen en detalle las razones para restringir el contenido de los elementos componentes de los aceros inoxidable austeníticos de la presente invención. En la siguiente descripción, el símbolo “%” para el contenido de cada elemento, significa “% en masa”.

20

C: no más de 0,02%

Desde el punto de vista de asegurar la resistencia a la corrosión, en particular resistencia SCC a ácido politiónico, el contenido de C es deseablemente lo más bajo posible, de manera que se pueda eliminar la sensibilización debida a la precipitación de carburos de Cr, formados por su unión a Cr. Por otra parte, C es un elemento que tiene un efecto formador de austenita y, al mismo tiempo, formador de carburos finos dentro de los granos, contribuyendo por lo tanto, a mejoras en la resistencia a alta temperatura. Por lo tanto, desde el punto de vista de asegurar la resistencia a alta temperatura, es preferible el contenido de C correspondiente al contenido de los elementos formadores de carburos, a efectos de refuerzo por los carburos que precipitan dentro de los granos. No obstante, cuando el contenido de C es excesivo, en particular con un nivel de contenido de 0,05% o más, el contenido de C provoca un incremento en la susceptibilidad a grietas por solidificación de la soldadura y, además, provoca un notable deterioro de la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el contenido de C de la presente invención (2) se ajusta a un valor no superior a 0,02%.

25

30

Si: no más de 1,5%

El Si es un elemento que tiene efecto desoxidante durante la etapa de fusión de los aceros inoxidable austeníticos. También es eficaz en el incremento de la resistencia a la oxidación, resistencia a la oxidación por vapor, y otros. No obstante, cuando su contenido es excesivo, en particular con un nivel de contenido que supera 1,5%, provoca un marcado incremento en la susceptibilidad a las grietas de soldadura, y dado que el Si es un elemento formador de ferrita, deteriora la estabilidad de la fase de austenita. Por lo tanto, el contenido de Si se ajusta a un valor no superior a 1,5%. El contenido de Si es preferentemente no superior a 1%, más preferentemente no superior a 0,75%. Por otra parte, a efectos de asegurar los efectos antes mencionados del Si, el límite inferior del contenido de Si es preferentemente ajustado en 0,02%. El límite inferior del contenido de Si es más preferentemente 0,1%.

40

45

Mn: no más de 2%

Mn es un elemento formador de austenita y, al mismo tiempo, es un elemento eficaz en prevención de fragilidad en la mecanización en caliente, debido a S y en la desoxidación durante la etapa de fusión. No obstante, si el contenido de Mn supera 2%, el Mn favorece la precipitación de fases de compuestos intermetálicos, tales como la fase  $\sigma$  y provoca también una disminución en la tenacidad y en la ductilidad debido al deterioro de la estabilidad microestructural a elevadas temperaturas, en el caso de utilización en un medio a alta temperatura. Por lo tanto, el contenido de Mn se ajusta a un valor no superior a 2%. El contenido de Mn es preferentemente no superior a 1,5%. El límite inferior del contenido de Mn se ajusta preferentemente a 0,02% y el límite inferior del contenido de Mn es más preferentemente de 0,1%.

50

55

Cr: 17 a 25%

El Cr es un elemento esencial para asegurar la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas y para obtener dichos efectos es necesario que el contenido de Cr no sea inferior a 15%. No obstante, cuando el contenido es excesivo, en particular con un nivel de contenido superior a 25%, deteriora la estabilidad de la fase de austenita a altas temperaturas y, por lo tanto, provoca una disminución en la resistencia a “creep”. Por lo tanto, el contenido de Cr se ajusta de 17 a 25%. El límite inferior del contenido de Cr es de 17% y el límite superior preferible es de 20%.

60

65

Ni: 6 a 30%

El Ni es un elemento esencial para asegurar una microestructura austenítica estable y es también un elemento esencial para asegurar la estabilidad microestructural durante un largo periodo de utilización y, por lo tanto, para obtener el nivel deseado de resistencia a "creep". No obstante, a efectos de obtener dichos efectos, es importante el equilibrio con el contenido de Cr mencionado anteriormente y un contenido de Ni no inferior a 6% es necesario con respecto al límite inferior de contenido de Cr de la presente invención. Por otra parte, la adición del elemento Ni, de elevado precio, en una cantidad superior a 30% resulta en un incremento de los costes. Por lo tanto, el contenido de Ni de la presente invención (1) se ajusta de 6 a 30%. El límite superior del contenido de Ni se ajusta preferentemente a 20% y el límite superior del contenido de Ni es más preferentemente de 13%. Por lo tanto, el contenido de Ni de la presente invención (2) se ajusta a un valor de 6 a 13%. El límite superior del contenido de Ni es más preferentemente ajustado a 12%. El límite inferior del contenido de Ni es ajustado preferentemente a 7% y el límite inferior del contenido de Ni es más preferentemente de 9%.

N: 0,02 a 0,35%

El N es un elemento formador de austenita y es un elemento soluble en la matriz y precipita en forma de carbonitruros finos dentro de los granos y, por lo tanto es eficaz en la mejora de la resistencia a "creep". Para obtener estos efectos de modo suficiente, el contenido de N se requiere que no sea inferior a 0,02%. No obstante, cuando el contenido de N es excesivo y a un nivel de contenido superior a 0,35%, se forman nitruros de Cr sobre los límites de los granos y, por lo tanto, la resistencia SCC a ácido poliónico en la ZAC se deteriora debido a la sensibilización resultante. Por lo tanto, el contenido de N se ajusta a un valor entre 0,02 y 0,35%. El límite inferior del contenido de N se ajusta preferentemente a 0,04% y el límite inferior del contenido de N es más preferentemente de 0,06%. El límite superior del contenido de N se ajusta preferentemente a 0,3% y el límite superior del contenido de N es más preferentemente de 0,1%.

Sol. Al: no más de 0,03%

El Al tiene efecto desoxidante, pero para niveles de adición elevados dificulta notablemente la limpieza y deteriora la capacidad de mecanización y la ductilidad; en particular, cuando el contenido de Al supera 0,03% como sol. Al ("Al soluble en ácido"), provoca una notable disminución en la capacidad de mecanización y en la ductilidad. Por lo tanto, el contenido de sol. Al se ajusta a un valor no superior a 0,03%. El límite inferior del contenido de sol. Al no está particularmente restringido, no obstante, el límite inferior del contenido de sol. Al es preferentemente de 0.0005%.

Uno o varios elementos seleccionados de Nb: no más de 0,5%, Ti: no más de 0,4%, V: no más de 0,4%, Ta: no más de 0,2%, Hf: no más de 0,2% y Zr: no más de 0,2%. Nb, Ti, V, Ta, Hf y Zr, que son los elementos fijadores de C, constituyen un importante grupo de elementos que forman la base de la presente invención. Es decir, cuando estos elementos se unen a C para formar carburos, y los carburos precipitan dentro de los granos, la precipitación de los carburos Cr en los límites de los granos ya no ocurre y se impide la sensibilización y, por lo tanto, se pueden asegurar elevados niveles de resistencia a la corrosión. Además, los carburos antes mencionados que han precipitado dentro de los granos contribuyen también a la mejora de la resistencia a "creep". No obstante, cuando el contenido de los elementos antes mencionados es excesivo, la temperatura de disolución de dichos carburos en los ciclos térmicos de soldadura aumenta. Por lo tanto, la segregación de los elementos antes mencionados, provocada por la disolución de los carburos en los límites de los granos en la ZAC de grano grueso se reduce. Como consecuencia, las grietas por licuación en los límites de los granos, debidas a la exposición a ciclos térmicos en la soldadura de la capa siguiente se pueden impedir. No obstante, por otra parte, los carburos precipitan excesivamente dentro de los granos y la deformación intergranular es impedida de este modo, provocando una concentración de esfuerzos adicional en el interfaz de los límites de los granos que pasa a ser frágil debido a la segregación de los elementos de impurezas que se mencionarán más adelante, favoreciendo el resultado de las grietas por fragilidad en la ZAC de grano grueso durante un largo periodo de utilización a elevada temperatura. Además, aumenta la zona sensibilizada por Cr, tal como la designada "ataque en línea de cuchilla", resultando en un deterioro notable de la resistencia a la corrosión. En particular, cuando el contenido de Nb supera 0,5% o cuando el contenido de cada uno de Ti y V supera el 0,4% y además cuando el contenido de cada uno de Ta, Hf y Zr supera 0,2%, las influencias perjudiciales antes mencionadas pasan a ser significativas. Por lo tanto, a efectos de asegurar un elevado nivel de resistencia a la corrosión y para suprimir tanto las grietas por licuación después de soldadura como las grietas por fragilidad durante un largo periodo de tiempo de utilización, el contenido de cada uno de Nb, Ti, V, Ta, Hf y Zr se determina de la forma siguiente: Nb: no más de 0,5%, Ti: no más de 0,4%, V: no más de 0,4%, Ta: no más de 0,2%, Hf: no más de 0,2% y Zr: no más de 0,2%.

El límite superior de cada uno de los contenidos de los elementos antes mencionados es preferentemente el siguiente: 0,4% para Nb, 0,3% para Ti, 0,2% para V, 0,15% para Ta, 0,15% para Hf y 0,1% para Zr.

Los aceros de la presente invención pueden contener solamente uno o una combinación de dos o más de los elementos anteriormente mencionados seleccionados entre Nb, Ti, V, Ta, Hf y Zr. No obstante, a efectos de asegurar una excelente resistencia SCC al ácido poliónico, es necesario que el valor de dicho parámetro F2 mencionado anteriormente se determine en un valor no inferior a 0,05 y a efectos de reducir la susceptibilidad a las grietas en la ZAC justamente después de soldadura y durante un largo periodo de tiempo de utilización, es necesario

que el límite superior del valor de dicho parámetro F2 se ajuste en  $[1,7 - 9 \times F1]$ , tal como se ha descrito más adelante.

5 En la presente invención, es necesario restringir los contenidos de P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb entre las impurezas a un contenido no superior a los niveles especificados.

10 Es decir, la totalidad de los elementos antes mencionados se segregan sobre los límites de los granos, en la ZAC de grano grosero durante los ciclos térmicos de soldadura o durante el uso subsiguiente a elevadas temperaturas y reducen el punto de fusión de los límites de granos junto con la fuerza de unión de los límites de granos y, por lo tanto, pueden provocar grietas por licuación debido a la fusión de los límites de granos de la ZAC de grano grosero cuando tiene lugar la exposición a ciclos térmicos en la siguiente etapa de soldadura de la capa o grietas por fragilidad durante la utilización a elevadas temperaturas. Además, estos elementos favorecen la corrosión intergranular y reducen la resistencia de los límites de los granos y, por lo tanto conducen al deterioro de la resistencia SCC por ácido politiónico. Por lo tanto, en primer lugar es necesario restringir el contenido del mismo de la manera siguiente: P: no más de 0,04%, S: no más de 0,03%, Sn: no más de 0,1%, As: no más de 0,01%, Zn: no más de 0,01%, Pb: no más de 0,01% y SB: no más de 0,01%.

20 Entre los elementos mencionados anteriormente, el S ejerce la influencia más perjudicial en las grietas por licuación en la ZAC de grano grosero, después de soldadura y en grietas por fragilidad y resistencia SCC por ácido politiónico durante un largo periodo de utilización, seguido por las influencias perjudiciales de P y Sn. A efectos de prevenir tanto las grietas por licuación como las grietas por fragilidad antes mencionadas, y también para mejorar la resistencia SCC al ácido politiónico, es necesario que el valor del parámetro F1 mencionado anteriormente no sea superior a 0,075 y que este parámetro F1, en relación con el parámetro F2 satisfaga la relación  $[F2 \leq 1,7-9 \times F1]$ . Estas exigencias se explicarán a continuación.

25 El valor del parámetro F1: no superior a 0,075.

30 Cuando el valor de F1 definido por dicha fórmula (1), es decir por  $[S + \{(P + Sn)/2\} + \{(As + Zn + Pb + Sb)/5\}]$ , supera 0,075, resulta imposible impedir la disminución de la fuerza de unión en el límite de los granos y, por lo tanto, la aparición de grietas por licuación en la ZAC de grano grosero después de la soldadura y de grietas por fragilidad durante un largo periodo de utilización. Además, no se puede evitar el deterioro de la resistencia SCC a ácido politiónico. Por lo tanto, es necesario que el valor del parámetro F1 se ajuste a un valor no superior a 0,075. Es preferible que el valor del parámetro F1 se reduzca a un valor lo más reducido posible.

35 El valor del parámetro F2: no inferior a 0,05 a no más de  $[1,7 - 9 \times F1]$ .

40 Cuando el valor de F2 definido por dicha fórmula (2), es decir, por  $[Nb + Ta + Zr + Hf + 2Ti + (V/10)]$ , no es menor de 0,05, se puede asegurar una excelente resistencia SCC al ácido politiónico. Y cuando el valor de F2 satisface la condición de no ser superior a  $[1,7 - 9 \times F1]$  en relación con el parámetro antes mencionado F1, resulta posible impedir las grietas de licuación en la ZAC de grano grueso después de la soldadura y las grietas por fragilidad durante un largo periodo de utilización.

45 Por las razones antes mencionadas, los aceros inoxidables austeníticos, de acuerdo con las presentes invenciones (1) y (2), se definen por aquéllos que contienen los elementos antes mencionados C a sol. Al dentro de sus rangos respectivos de contenido y además que contienen uno o varios elementos seleccionados entre Nb, Ti, V, Hf y Zr dentro de sus respectivos rangos de contenido, siendo el resto Fe e impurezas, en el que los contenidos de P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb entre las impurezas se encuentran dentro de sus correspondientes rangos de contenido y los valores de F1 y F2 definidos respectivamente por dichas fórmulas (1) y (2) satisfacen las condiciones  $F1 \leq 0,075$  y  $0,05 \leq F2 \leq 1,7 - 9 \times F1$ .

50 Los aceros inoxidables austeníticos, según la presente invención (1) o la presente invención (2) pueden contener además selectivamente, según necesidades, uno o varios elementos de cada uno de los grupos de elementos siguientes, en lugar de una parte de Fe:

55 Primer grupo: Mo: no más de 5%, W: no más de 5% y Co: no más de 1%;  
Segundo grupo: B: no más de 0,012%; y  
Tercer grupo: Ca: no más de 0,02%, Mg: no más de 0,02% y REM: no más de 0,1%.

60 Es decir, uno o varios de los primeros a terceros grupos de elementos se pueden añadir como elemento o elementos opcionales a los aceros antes mencionados y quedan, por lo tanto, contenidos en aquéllos.

Los elementos opcionales antes mencionados se explicarán a continuación.

65 Primer grupo: Mo: no más de 5%, W: no más de 5% y Co: no más de 1%

Cada uno de Mo, W y Co, que son elementos del primer grupo, si se añaden, tiene el efecto de aumentar la resistencia a alta temperatura. Para obtener este efecto, dichos elementos pueden ser añadidos a los aceros y quedando, por lo tanto, contenidos en los mismos. Los elementos que son del primer grupo, se describen a continuación de forma detallada.

5 Cu: 0,02% a 4%

10 El Cu precipita de forma fina a alta temperatura. Por lo tanto, el Cu es un elemento efectivo que aumenta la resistencia a alta temperatura. El Cu es también eficaz en la estabilización de la fase de austenita. No obstante, cuando el contenido de Cu aumenta, la precipitación de la fase Cu pasa a ser excesiva y aumenta la susceptibilidad a grietas por fragilidad en la ZAC de grano grosero que incrementa; en particular, cuando el contenido de Cu supera 4%, la susceptibilidad a grietas por fragilidad en la ZAC de grano grosero resulta notablemente superior. Por lo tanto, si se añade Cu, el contenido de Cu se ajusta a un valor entre 0,02 y 4%. El contenido de Cu se ajusta preferentemente a un valor no superior al 3% y el contenido de Cu es más preferentemente no superior a 2%. Por 15 otra parte, a efectos de asegurar los efectos antes mencionados, el límite inferior del contenido de Cu se ajusta en 0,02% y el límite inferior del contenido de Cu es más preferentemente 0,05%.

Mo: no más de 5%

20 El Mo se disuelve en la matriz y es un elemento que contribuye al incremento de la resistencia a alta temperatura, en particular al incremento de la resistencia a creep a elevadas temperaturas. El Mo es también eficaz para suprimir la precipitación de carburos de Cr en los límites de los granos. No obstante, cuando aumenta el contenido de Mo, la estabilidad de la fase de austenita se deteriora; por lo tanto, la resistencia a creep es más bien baja y además, la susceptibilidad a grietas por fragilidad en la ZAC de grano grosero aumenta. En particular, cuando el contenido de 25 Mo supera 5%, la resistencia a creep se deteriora notablemente y al mismo tiempo la susceptibilidad a grietas por fragilidad en la ZAC de grano grosero resulta notablemente superior. Por lo tanto, si se añade Mo, el contenido de Mo se ajusta a un valor no superior a 5%. El contenido de Mo es preferentemente no superior a 1,5%. Por otra parte, a efectos de asegurar los efectos antes mencionados, el límite inferior del contenido de Mo se ajusta preferentemente a 0,05%.

30 W: no más de 5%

35 El W se disuelve también en la matriz y es un elemento que contribuye al aumento de la resistencia a alta temperatura, en particular al aumento de la resistencia a "creep" a elevadas temperaturas. No obstante, cuando aumenta el contenido de W, la estabilidad de la fase de austenita se deteriora; por lo tanto, la resistencia a creep es más bien baja y además la susceptibilidad a grietas por fragilidad en la ZAC de grano grosero aumenta. En particular, cuando el contenido de W supera 5%, la resistencia a creep se deteriora notablemente, y al mismo tiempo la susceptibilidad a grietas por fragilidad en la ZAC de grano grosero resulta notablemente superior. Por lo tanto, si se añade W, el contenido de W se ajusta a un valor no superior a 5%. El contenido de W se ajusta preferentemente 40 a un valor no superior a 3% y el contenido de W es más preferentemente no superior a 1,5%. Por otra parte, a efectos de asegurar los efectos antes mencionados, el límite inferior del contenido de W se ajusta preferentemente en 0,05%.

45 Co: no más de 1%

Igual que el Ni, el Co aumenta la estabilidad de la fase de austenita y contribuye al incremento de la resistencia a alta temperatura. No obstante, el Co es un elemento muy caro y, por lo tanto, un contenido incrementado del mismo resulta en un incremento de costes. En particular, cuando el contenido de Co supera 1%, el coste incrementa notablemente. Por lo tanto, si se añade Co, el contenido de Co se ajusta a un valor no superior a 1%. El contenido de Co se ajusta preferentemente a un valor no superior a 0,8% y el contenido de Co es más preferentemente no superior a 0,5%. Por otra parte, a efectos de asegurar los efectos antes mencionados, el límite inferior del contenido de Co se ajusta preferentemente a 0,03%.

55 Los aceros de la presente invención pueden contener solamente uno o una combinación de dos o más de los antes mencionados Mo, W y Co.

Segundo grupo: B: no más de 0,012%

60 B, que es un elemento del segundo grupo, si se añade tiene el efecto de aumentar la resistencia de los límites de los granos. A efectos de obtener este efecto, B se puede añadir a los aceros y, por lo tanto, quedará contenido en los mismos. B, que es un elemento del segundo grupo, no se explica en detalle.

B: no más de 0,012%

65 B se segrega en los límites de los granos y dispersa asimismo carburos que precipitan de manera fina sobre los límites de los granos y es un elemento que contribuye a la resistencia de los límites de los granos. No obstante, una

adición excesiva de B reduce el punto de fusión de los límites de los granos; en particular, cuando el contenido de B supera 0,012%, la disminución del punto de fusión de los límites de los granos resulta notable y, por lo tanto, en la etapa de soldadura tienen lugar grietas por licuación en los límites de los granos en las proximidades de la ZAC con respecto a la línea de fusión. Por lo tanto, si se añade B, el contenido de B se ajusta a un valor no superior a 0,012%. El contenido de B es preferentemente no superior a 0,005% y de manera más preferente no superior a 0,0045%. Por otra parte, a efectos de asegurar el efecto antes mencionado, el límite inferior del contenido de B se ajusta preferentemente a 0,0001%. El límite inferior del contenido de B es más preferentemente 0,001%.

Tercer grupo: uno o varios elementos seleccionados entre Ca: no más de 0,02%, Mg: no más de 0,02% y REM: no más de 0,1%.

Cada uno de Ca, Mg y REM, que son elementos del tercer grupo, si se añaden, tienen el efecto de aumentar la mecanibilidad en caliente. A efectos de obtener este resultado, dichos elementos pueden ser añadidos a los aceros, quedando, por lo tanto, contenidos en los mismos. Los elementos del tercer grupo se describen a continuación en detalle.

Ca: no más de 0,02%

Ca tiene una elevada afinidad para S y, por lo tanto, tiene el efecto de mejorar la mecanización en caliente. Ca es también efectivo, si bien en medida reducida, en la disminución de la posibilidad de grietas por fragilidad en la ZAC de grano grosero que es provocado por la segregación de S en los límites de los granos. No obstante, una adición excesiva de Ca provoca el deterioro de la limpieza, en otras palabras, un incremento del índice de limpieza debido a su unión al oxígeno. En particular, cuando el contenido de Ca supera 0,02%, el deterioro de la limpieza aumenta notablemente y la mecanibilidad en caliente más bien disminuye. Por lo tanto, si se añade Ca, el contenido de Ca se ajusta a un valor no superior a 0,02%. El contenido de Ca es preferentemente no superior a 0,01%. Por otra parte, a efectos de asegurar los resultados antes mencionados, el límite inferior del contenido de Ca se ajusta preferentemente a 0,0001% y el límite inferior del contenido de Ca es más preferentemente 0,0005%.

Mg: no más de 0,02%

El Mg tiene una elevada afinidad para S y, por lo tanto, tiene un efecto en la mejora de la mecanibilidad en caliente. El Mg es también efectivo, si bien solo en una medida reducida, en la disminución de la posibilidad de grietas por fragilidad en la ZAC de grano grosero que es provocado por la segregación de S sobre los límites de los granos. No obstante, una adición excesiva de Mg provoca el deterioro de la limpieza debido a su unión al oxígeno; en particular cuando el contenido de Mg supera 0,02%, el deterioro de la limpieza aumenta notablemente y la mecanibilidad en caliente más bien se deteriora. Por lo tanto, si se añade Mg, el contenido de Mg se ajusta a un valor no superior a 0,02%. El contenido de Mg es preferentemente no superior a 0,01%. Por otra parte, a efectos de asegurar los resultados antes mencionados, el límite inferior del contenido de Mg se ajusta preferentemente a 0,0001%.

REM: no más de 0,1%

El REM tiene una elevada afinidad para S y, por lo tanto, tiene un efecto en la mejora de la mecanibilidad en caliente. El REM es también efectivo en la reducción de la posibilidad de grietas por fragilidad en la ZAC de grano grosero que es provocado por la segregación de S sobre los límites de los granos. No obstante, una adición excesiva de REM provoca el deterioro de la limpieza debido a su unión al oxígeno; en particular, cuando el contenido de REM supera 0,1%, el deterioro de la limpieza aumenta notablemente y la mecanibilidad en caliente más bien disminuye. Por lo tanto, si se añade REM, el contenido de REM se ajusta a un valor no superior a 0,1%. El contenido de REM es preferentemente no superior a 0,05%. Por otra parte, a efectos de asegurar los resultados antes mencionados, el límite inferior del contenido de REM se ajusta preferentemente a 0,001%.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el término "REM" se refiere a un total de 17 elementos, incluyendo Sc, Y y lantanoides colectivamente, y el contenido REM significa el contenido de uno o del total de dos o más de REM.

Los aceros de la presente invención pueden contener solamente uno o una combinación de dos o más de los anteriormente mencionados Ca, Mg y REM.

Por las razones mencionadas anteriormente, por acero inoxidable austenítico, de acuerdo con la presente invención (3), se define como aquél que contiene uno o varios elementos o uno o varios grupos seleccionados de los grupos primero a tercero que se indican a continuación en lugar de la parte de Fe en el acero inoxidable austenítico, de acuerdo con la presente invención (1) ó (2):

Primer grupo: Mo: no más de 5%, W: no más de 5% y Co: no más de 1%;

Segundo grupo: no más de 0,012%; y

Tercer grupo: Ca: no más de 0,02%, Mg: no más de 0,02% y REM: no más de 0,1%.

Los aceros inoxidables austeníticos, de acuerdo con las presentes invenciones (1) a (3) pueden ser fabricados

seleccionando las materias primas a utilizar en la etapa de fusión, basándose en los resultados de análisis cuidadosos y detallados, de manera que, en particular, los contenidos de Sn, As, Zn, Pb y Sb entre las impurezas pueden encontrarse dentro de los rangos respectivos anteriormente mencionados, es decir, Sn: no más de 0,1%, As: no más de 0,01%, Zn: no más de 0,01%, Pb: no más de 0,01% y Sb: no más de 0,01% y los valores de F1 y F2 respectivamente definidos por dicha fórmula (1) y fórmula (2) satisfacen las condiciones  $F1 \leq 0,075$  y  $0,05 \leq F2 \leq 1,7 - 9 \times F1$ , respectivamente, y a continuación fundiendo los materiales utilizando un horno eléctrico, un horno AOD o un horno VOD.

A continuación, se produce un desbaste, tocho o palanquilla por moldeo del metal fundido que es preparado por un proceso de fusión, formando un lingote con el llamado "procedimiento de fabricación de lingotes" y sometiendo el lingote a trabajo en caliente o colada continua. A continuación, en el caso de fabricación de placas, por ejemplo, dicha materia prima es sometida a laminación en caliente formando una placa o una chapa en forma de bobina. O bien, en el caso de la fabricación de tubos, por ejemplo, cualquiera de dichas materias primas es sometida a trabajo en caliente formando un producto tubular por el proceso de fabricación de tubos por extrusión en caliente o el proceso de fabricación de tubos Mannesmann.

Es decir, el trabajo en caliente puede utilizar cualquier proceso de trabajo en caliente. Por ejemplo, en el caso en el que el producto final es un conducto o tubo de acero, el trabajo en caliente puede incluir el proceso de fabricación de tubos por extrusión en caliente representado por el proceso Ugine-Sejournet, el proceso de fabricación de tubos por compresión en caliente y/o el proceso de fabricación de tubos por laminado (proceso de fabricación de tubos Mannesmann) representado por el proceso de laminación Mannesmann- Plug Mill o el proceso de laminación Mannesmann-Mandrel Mill o similares. En el caso en el que el producto final es una placa o chapa de acero, el trabajo en caliente puede incluir el proceso típico de fabricación de una placa de acero o una chapa de acero laminada en caliente en forma de bobinas.

La temperatura final del trabajo en caliente no está definida de manera específica, pero se puede ajustar preferentemente a no menos de 1000°C. La razón de ello es que si la temperatura final del trabajo en caliente es menor de 1000°C, la disolución de los carbonitruros de Nb, Ti y V resulta insuficiente y, por lo tanto, se puede perjudicar la resistencia a la termofluencia ("creep") y la ductilidad.

El trabajo en frío puede ser llevado a cabo después del trabajo en caliente. Por ejemplo, en el caso en el que el producto final es un conducto o tubo de acero, el trabajo en frío puede incluir el proceso de fabricación del conducto por estirado en frío en el que el conducto en bruto producido por el trabajo en caliente antes mencionado es sometido a estirado y/o al tubo de fabricación del conducto por laminado en frío. En el caso en el que el producto final es una placa con chapa de acero, el trabajo en frío puede incluir el proceso típico de fabricación de una chapa de acero laminada en frío en forma de bobina. Además, a efectos de homogeneizar la microestructura y para estabilizar adicionalmente la resistencia, es preferible aplicar esfuerzos en los materiales y a continuación llevar a cabo el tratamiento térmico para obtener la recristalización y granos uniformes. Para aplicar esfuerzos, es recomendable que el trabajo final en el caso de trabajo en frío sea llevado a cabo con una tasa de reducción de área no inferior al 10%.

El tratamiento final en caliente después del trabajo en frío antes mencionado o el tratamiento en caliente final después de un trabajo en frío adicional después del trabajo en caliente, se puede llevar a cabo a una temperatura de calentamiento no inferior a 1000°C. El límite superior de dicha temperatura de calentamiento no está especialmente definido, pero la temperatura que supere 1350°C puede provocar no solamente grietas intergranulares a alta temperatura o un deterioro de la ductilidad, sino también granos de cristales muy groseros. Además, dicha temperatura puede provocar un notable deterioro de la mecanibilidad. Por lo tanto, el límite superior de la temperatura de calentamiento es preferentemente de 1350°C.

Los siguientes ejemplos muestran la presente invención de manera más específica. Estos ejemplos, no obstante, no están en modo alguno limitados al alcance de la presente invención.

#### EJEMPLOS

Se fundieron utilizando un horno eléctrico, aceros inoxidable austeníticos A1 a A10 y B1 a B5 con las composiciones químicas mostradas en las tablas 1 y 2, y se moldearon para formar lingotes. Cada lingote fue sometido a manipulación por forja en caliente y laminación en caliente, y a continuación se sometió a tratamiento térmico comprendiendo calentamiento a 1100°C seguido de enfriamiento en agua y posteriormente a mecanización para producir placas de acero con un grosor de 20 mm, una anchura de 50 mm y una longitud de 100 mm.

Los aceros A5 y A7 a A9 mostrados en las tablas 1 y 2 son aceros que tienen composiciones químicas que están comprendidas dentro del rango regulado por la presente invención. Por otra parte, los aceros B1 a B5 son aceros de ejemplos comparativos en los que uno o varios de los contenidos de los elementos componentes y los valores de los parámetros F1 y F2 se encuentran fuera de los rangos regulados por la presente invención, y A1 a A4, A6 y A10 son aceros de ejemplos de referencia.

[Tabla 1]

Tabla 1

Acero	Composición química (% en masa) resto: Fe e impurezas														
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	sol.Al	N	Nb	Ta	Hf	Ti	V
A1	0.010	0.39	1.43	0.028	0.0010	17.76	10.65	*-	0.002	0.088	0.31	-	-	0.004	0.068
A2	0.009	0.42	1.50	0.022	0.0005	17.17	9.91	*-	0.017	0.081	0.30	0.002	-	0.002	0.020
A3	0.007	0.36	1.48	0.028	0.0005	17.16	9.95	*-	0.029	0.081	0.31	0.002	-	0.003	0.040
A4	0.008	0.37	1.48	0.022	0.0005	17.25	9.93	*	0.026	0.083	0.30	0.002	-	0.004	0.040
A5	0.012	0.38	1.48	0.019	0.0005	17.17	9.88	0.08	0.018	0.076	0.29	0.002	-	0.002	0.020
A6	0.014	0.46	1.74	0.028	0.0011	17.73	10.21	*-	0.002	0.090	0.31	0.010	-	0.006	0.068
A7	0.013	0.48	1.53	0.027	0.0004	17.24	9.86	0.2	0.015	0.082	0.32	0.010	-	0.005	0.060
A8	0.012	0.29	1.47	0.027	0.0007	17.39	9.70	0.21	0.008	0.088	0.35	0.010	-	0.003	0.057
A9	0.012	0.36	1.53	0.027	0.0005	17.30	10.02	0.26	0.023	0.076	0.31	0.010	-	0.003	0.063
A10	0.011	0.25	1.19	0.006	0.0004	24.98	19.76	*-	0.020	0.250	0.29	-	-	0.002	0.012
B1	0.008	0.48	1.38	0.034	0.0230	17.42	9.96	0.27	0.002	0.080	0.42	-	0.01	0.080	0.050
B2	0.009	0.33	1.41	0.028	0.0010	17.26	9.89	*-	0.002	0.082	0.48	0.080	0.14	0.350	0.280
B3	*0.042	0.34	1.42	0.031	0.0020	17.25	9.94	*-	0.004	0.079	*1.02	-	-	0.005	0.055
B4	*0.250	0.34	1.45	0.024	0.0010	18.17	9.93	*-	0.002	0.086	0.48	0.005	-	0.003	0.021
B5	0.010	0.32	1.44	0.036	0.0060	17.80	9.95	0.18	0.002	*0.007	0.45	0.010	-	0.003	0.035

Tabla 2 (continuación de la tabla 1)

Acero	Composición química (% en masa) resto: Fe e impurezas							Valor de F1	Valor de [1.7-9×F1]	Valor de F2
	Sn	As	Zn	Pb	Sb	Otros				
A1	0.004	-	-	-	-	-	0.017	1.547	0.325	
A2	0.004	0.001	-	-	-	B:0.0015	0.0137	1.5767	0.308	
A3	0.002	0.001	-	-	-	Ca:0.001	0.0157	1.5587	0.322	
A4	0.001	0.001	-	-	-	Mo:0.37	0.0122	1.5902	0.314	
A5	0.003	0.004	-	-	-	-	0.0123	1.5893	0.298	
A6	0.004	-	-	-	-	Co:0.21	0.0171	1.5461	0.339	
A7	0.003	-	0.002	-	0.002	Mo:0.37	0.0162	1.5542	0.346	
A8	0.003	-	-	0.001	-	B:0.0015,Co:0.44	0.0159	1.5569	0.372	
A9	0.004	-	-	-	-	Mo:0.46,Co:0.12,B:0.0019	0.016	1.556	0.332	
A10	0.001	-	-	-	-	Zr:0.02,Nd:0.015	0.0039	1.6649	0.295	
B1	0.092	0.008	0.007	-	-	Co:0.14	* 0.089	0.899	0.595	
B2	0.048	0.005	-	0.006	-	Mo:0.37	0.0412	1.3292	* 1.428	
B3	0.006	0.002	-	-	-	B:0.0016	0.0209	1.5119	1.036	
B4	0.004	0.002	0.001	-	-	B:0.0015, Co:0.17	0.0156	1.5596	0.493	
B5	0.003	-	-	-	-	B:0.0016	0.0255	1.4705	0.470	

$F1=S+{(P+Sn)/2}+{(As+Zn+Pb+Sb)/5}$   
 $F2=Nb+Ta+Zr+Hf+2Ti+(V/10)$   
 La marca \* indica que se encuentra fuera de las condiciones reguladas por la presente invención

5 En primer lugar, las placas de acero fabricadas a base de los aceros A1 a A10 y B1 a B5 fueron mecanizadas para dotar a cada una de ellas de una forma de ranura en V con un ángulo de 30° en dirección longitudinal y un grosor en la base de 1 mm. A continuación, cada una de ellas fue sometida a soldadura limitada por los cuatro lados sobre una placa de acero comercial SM400C de 25 mm de grosor, 200 mm de anchura y 200 mm de longitud, según norma JIS G 3106 (2004) utilizando “DNiCrFe-3” definido en la norma JIS Z 3224 (1999) como electrodo recubierto.

10 Después de ello, cada una de las partes de acero fue sometida a soldadura multicapa en la ranura, utilizando una varilla de soldadura con las composiciones químicas mostradas en la tabla 3 por el procedimiento de soldadura TIG en condiciones de entrada de calor de 20 kJ/cm.

15

[Tabla 3]

Tabla 3

Composición química (% en masa) resto: Fe e impurezas								
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	N
0.032	0.32	1.5	0.015	0.003	6.95	19.37	0.38	0.19

- 5 Después del proceso de soldadura anteriormente mencionado, se tomaron de cada objeto de prueba 10 muestras de prueba para observaciones de microestructura de la sección conjunta y se sometieron a pulido a espejo de la sección y a continuación a ataque químico observando la formación de grietas por licuación en la ZAC de grano grueso utilizando un microscopio óptico con 500 aumentos.
- 10 Los resultados de la investigación de grietas por licuación antes mencionada se muestran en la tabla 4. El símbolo "o" en la columna "grietas de licuación" en la tabla 4 muestra que no se observó la formación de grietas por licuación en la totalidad de las 10 muestras para los aceros relevantes y el símbolo "Δ" indica que se observaron grietas en una o dos de las muestras de prueba.

[Tabla 4]

Tabla 4						
Prueba nº	Acero	Grietas por licuación	Grietas de fragilidad	Resistencia SSC	Características de "creep"	Nota
1	* A1	○	○	○	○	Ejemplo de referencia
2	* A2	○	○	○	○	
3	* A3	○	○	○	○	
4	* A4	○	○	○	○	
5	A5	○	○	○	○	Ejemplo de la invención
6	* A6	○	○	○	○	Ejemplo de referencia
7	A7	○	○	○	○	Ejemplo de la invención
8	A8	○	○	○	○	
9	A9	○	○	○	○	
10	* A10	○	○	○	○	Ejemplo de referencia
11	* B1	Δ	×	Δ	○	Ejemplo comparativo
12	* B2	Δ	Δ	Δ	○	
13	* B3	Δ	Δ	×	○	
14	* B4	Δ	Δ	×	○	
15	* B5	○	○	○	×	

La marca \* indica que se encuentra fuera de las condiciones reguladas por la presente invención

- 15 De la tabla 4 es evidente que no han tenido lugar grietas por licuación en las pruebas número 5 y 7 a 9 que se han tomado como ejemplos de la invención y en las que se utilizaron los aceros A5 y A7 a A9, de acuerdo con la presente invención.
- 20 Las muestras de uniones soldadas bajo restricción obtenidas a partir de los aceros A1 a A10 y B1 a B5 del modo que se ha indicado anteriormente, fueron sometidas a tratamiento térmico de envejecimiento a 550°C durante 10.000 horas. Para observar la microestructura de la sección de la unión se tomaron cuatro muestras de cada objeto de prueba. La sección de cada muestra fue pulida a espejo, a continuación sometida a ataque químico y observada en cuanto a la aparición de grietas por fragilidad en la ZAC de grano grueso utilizando un microscopio óptico de 500 aumentos.
- 25 Los resultados de la investigación de grietas por fragilidad antes mencionadas, se muestran en la tabla 4. El símbolo "o" de la columna "grietas por fragilidad" indica que no se observaron grietas por fragilidad en la totalidad de las cuatro muestras de prueba para los aceros relevantes. El símbolo "Δ" indica que se observaron grietas en una o dos muestras de pruebas y el símbolo "x" indica que se observó la formación de grietas en 3 o más muestras de pruebas.
- 30

De la tabla 4 es evidente que tampoco aparecieron grietas por fragilidad en las pruebas números 5 y 7 a 9, que se toman como ejemplos de la invención y en las que fueron utilizados los aceros A5 y A7 a A9, de acuerdo con la invención.

5 De los datos facilitados anteriormente, es evidente que para asegurar una excelente resistencia a la formación de grietas por licuación y excelente resistencia a la formación de grietas por fragilidad durante un largo periodo de tiempo en la ZAC, se deben satisfacer, no solamente las condiciones referentes al contenido de los respectivos elementos componentes, sino también de los parámetros F1 y F2.

10 Además, se prepararon uniones soldadas a partir de los aceros A1 a A10 y B1 a B5 utilizando el mismo material de soldadura bajo las mismas condiciones de soldadura que las unidades soldadas bajo esfuerzo antes mencionadas excepto que no se aplicó esfuerzo. Las muestras y pruebas siguientes fueron tomadas de cada objeto de prueba y evaluadas en cuanto a resistencia a la corrosión y características de resistencia a alta temperatura (es decir, "características creep").

15 A efectos de investigar la resistencia a la corrosión, se utilizaron las llamadas "muestras de prueba con doblado en U", es decir, muestras de forma rectangular con grosor de 2 mm, 10 mm de anchura y 75 mm de longitud y con dilatación restringida en un radio de 5 mm con el lugar de soldadura como centro. Se sumergieron en la solución de Wackenroder (solución preparada insuflando una gran cantidad de gas H<sub>2</sub>S dentro de una solución acuosa saturada de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> preparada por insuflado de gas SO<sub>2</sub> en agua destilada) a 700°C durante 1.000, 3.000 o 5.000 horas y a 20 continuación se observó al microscopio óptico a 500 aumentos en cuanto a la aparición de grietas para evaluar la resistencia SCC a ácido politiónico de cada unión soldada.

25 A efectos de investigar características de resistencia a alta temperatura, se utilizaron muestras de prueba "creep" de barra redonda con una parte paralela, diámetro de 6 mm y 60 mm de longitud con el metal de soldadura en el centro y se llevó a cabo una prueba de apertura "creep" bajo condiciones de 600°C y 200 MPa. Cuando el tiempo de rotura no era menor a 5.000 horas, la muestra de prueba se consideró "aceptable", siendo capaz de conseguir el objetivo de la presente invención.

30 Los resultados de las investigaciones antes mencionadas de resistencia SCC a ácido politiónico y características de resistencia a alta temperatura (es decir, características de "creep") se muestran también en la tabla 4. La columna "resistencia SCC" de la tabla 4 significa la indicada resistencia SCC a ácido politiónico en la que el símbolo "O" significa que no se produjeron grietas durante 5.000 horas de inmersión. El símbolo "Δ" significa que se observaron grietas durante 3.000 horas de inmersión y el símbolo "x" significa que se observaron grietas durante 1.000 horas de 35 inmersión. Además, en la columna "características creep", el símbolo "o" significa que el tiempo de rotura no fue inferior a 5.000 horas y el símbolo "x" significa que el tiempo de rotura fue menor de 5.000 horas.

En cuanto a la resistencia a la corrosión, se ha descubierto a partir de la tabla 4 que se produjeron grietas durante las 1.000 horas de inmersión en las pruebas nº 13 y 14 que se toman como ejemplos comparativos y en los que se 40 utilizaron los aceros B3 y B4 con los contenidos de Nb y C superando los límites superiores regulados por la presente invención, respectivamente. También se observó que tenía lugar la formación de grietas durante 3.000 horas de inmersión en las pruebas números 11 y 12 que son tomados como ejemplos comparativos y en las que se utilizaron los aceros B1 y B2 con los valores del parámetro F1 y del parámetro F2 por fuera del rango regulado por la presente invención. Por lo tanto, es evidente que estos aceros son inferiores en la resistencia a la corrosión 45 (resistencia SCC a ácido politiónico). En cuanto a las características de resistencia a temperatura elevada, el tiempo de rotura era menor de 5.000 horas en la prueba número 15 que se toma como ejemplo comparativo en la que se utilizó el acero B5 que tiene un contenido de N menor que el valor regulado por la presente investigación. Como consecuencia, es evidente que este acero es inferior en cuanto a características a alta temperatura.

## 50 APLICABILIDAD INDUSTRIAL

Los aceros inoxidables austeníticos de la presente invención tienen excelente resistencia a la formación de grietas por licuación y resistencia a las grietas por fragilidad en una zona de soldadura, y además tienen excelente resistencia SCC a ácido politiónico y elevada resistencia a la temperatura. Como consecuencia, se pueden utilizar 55 como materias primas para diferentes aparatos utilizados en un medio que contiene sulfuros a elevada temperatura durante un largo periodo de tiempo; por ejemplo, calderas de centrales térmicas, plantas de refino de petróleo, plantas petroquímicas y otros.

## REIVINDICACIONES

1. Acero inoxidable austenítico que comprende en porcentaje en masa, C: no más de 0,02%, Si: no más de 1,5%, Mn: no más de 2%, Cr: 17 a 25%, Ni: 6 a 30%, Cu: 0,02 a 4%, N: 0,02 a 0,35%, sol. Al: no más de 0,03% y además  
 5 contiene uno o varios elementos seleccionados entre Nb: no más de 0,5%, Ti: no más de 0,4%, V: no más de 0,4%, Ta: no más de 0,2%, Hf: no más de 0,2% y Zr: no más de 0,2%, siendo el resto Fe e impurezas, en el que los contenidos de P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb entre las impurezas son P: no más de 0,04%, S: no más de 0,03%, Sn no más de 0,1%, As: no más de 0,01%, Zn: no más de 0,01%, Pb: no más de 0,01% y Sb: no más de 0,01%, y estando  
 10 los valores de F1 y F2 definidos respectivamente por las fórmulas siguientes (1) y (2) satisfaciendo las condiciones  $F1 \leq 0,075$  y  $0,05 \leq F2 \leq 1,7 - 9 \times F1$ ;

$$F1 = S + \{(P + Sn)/2\} + \{(As + Zn + Pb + Sb)/5\} \quad (1),$$

$$F2 = Nb + Ta + Zr + Hf + 2Ti + (V/10) \quad (2);$$

en las que cada símbolo de elemento de las fórmulas (1) y (2) representan contenido en porcentaje en masa del elemento involucrado.

15 2. Acero inoxidable austenítico que comprende en porcentaje en masa, C: no más de 0,02%, Si: no más de 1,5%, Mn: no más de 2%, Cr: 17 a 25%, Ni: 6 a 13%, Cu: 0,02 a 4%, N: 0,02 a 0,1%, sol. Al: no más de 0,03% y además contiene uno o varios elementos seleccionados entre Nb: no más de 0,5%, Ti: no más de 0,4%, V: no más de 0,4%, Ta: no más de 0,2%, Hf: no más de 0,2% y Zr: no más de 0,2%, siendo el resto Fe e impurezas, en el que los contenidos de P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb entre las impurezas son P: no más de 0,04%, S: no más de 0,03%, Sn: no  
 20 más de 0,1%, As: no más de 0,01%, Zn: no más de 0,01%, Pb: no más de 0,01% y Sb: no más de 0,01%, y los valores de F1 y F2 definidos respectivamente por las siguientes fórmulas (1) y (2) satisfacen las condiciones  $F1 \leq 0,075$  y  $0,05 \leq F2 \leq 1,7 - 9 \times F1$ ;

$$F1 = S + \{(P + Sn)/2\} + \{(As + Zn + Pb + Sb)/5\} \quad (1),$$

$$F2 = Nb + Ta + Zr + Hf + 2Ti + (V/10) \quad (2);$$

25 en las que cada símbolo de elemento en las fórmulas (1) y (2) representa el contenido del porcentaje en masa del elemento involucrado.

30 3. Acero inoxidable austenítico, según la reivindicación 1 ó 2, que contiene, en porcentaje en masa, uno o varios elementos de uno o varios grupos seleccionados del primer a tercer grupos indicados a continuación, en lugar de una parte de Fe:

Primer grupo: Mo: no más de 5%, W: no más de 5% y Co: no más de 1%;

Segundo grupo: no más de 0,012%; y

35 Tercer grupo: Ca: no más de 0,02%, Mg: no más de 0,02% y elemento de tierras raras: no más de 0,1%.