

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 488**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 38/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2009** **E 09715929 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015** **EP 2246454**

54 Título: **Material metálico resistente a la cementación por el carbono**

30 Prioridad:

27.02.2008 JP 2008046228

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

11.09.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NISHIYAMA, YOSHITAKA;
OSUKI, TAKAHIRO y
MATSUMOTO, SATOSHI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 545 488 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

Material metálico resistente a la cementación por el carbono

5 Ámbito técnico

La presente invención se refiere a un material metálico que tiene una excelente resistencia a temperaturas elevadas y una resistencia superior a la corrosión y se emplea en particular en una atmósfera de gas de cementación que contiene un hidrocarburo gaseoso y CO gaseoso. Más en especial, se refiere a un material metálico que tiene una soldabilidad excelente y una excelente resistencia a la formación de polvillo metálico, que es idóneo como materia prima para hornos de craqueo, hornos de reformado, hornos de calentamiento, intercambiadores de calor, etc. del refino del petróleo, plantas petroquímicas y similares.

15 Técnica anterior

Se espera que en el futuro aumente de modo significativo la demanda de combustibles energéticos limpios tales como el hidrógeno, el metanol, los combustibles líquidos (GTL: Gas to Liquids) y el éter de dimetilo (DME). Por lo tanto, un aparato de reformado (reforming) para producir un gas sintético de este tipo tiende a adoptar un tamaño grande y existe demanda de un aparato que logre una mayor eficacia térmica y sea adecuado para la producción en masa. Además, a menudo se emplea un intercambio de calor para recuperar el escape con el fin de mejorar la eficacia energética de los aparatos de reformado del refino convencional del petróleo, de las plantas petroquímicas y similares y de los aparatos de fabricación de amoníaco, de los aparatos de fabricación de hidrógeno y similares, en los que se emplean materias primas tales como el petróleo.

Para emplear con eficacia el calor de un gas de alta temperatura de este tipo, se ha convertido en importante el intercambio de calor en un intervalo de temperaturas de 400 a 800°C, que es relativamente bajo, y en este intervalo de temperaturas resulta ya problemática la corrosión causada por la cementación de un material metálico basado en una aleación de alta concentración de Cr, alta concentración de Ni y Fe empleada para los tubos de reacción, los intercambiadores de calor y similares.

Por lo general, un gas sintético reformado en los reactores recién descritos, es decir, un gas, que contiene H₂, CO, CO₂, H₂O y un hidrocarburo tal como el metano, entra en contacto con el material metálico de un reactor tubular y similares a una temperatura aprox. de 1000°C o más. En este intervalo de temperaturas, sobre la superficie del material metálico, se oxidan selectivamente los elementos tales como el Cr y el Si, que tienen una tendencia a la oxidación mayor que el Fe o el Ni o similares, y se forma una película densa de óxido de cromo, de óxido de silicio o similares, gracias a la cual se restringe la corrosión. Sin embargo, en una porción del tipo intercambio de calor, en la que la temperatura es relativamente baja, la difusión del elemento del interior a la superficie de material metálico es insuficiente. Por lo tanto, se retrasa la formación de la película de óxido, que despliega un efecto de restricción de la corrosión, y además, tal gas que tiene una composición que contiene hidrocarburo despliega propiedades cementantes, de modo que el carbono penetra en el material metálico por la superficie del mismo y tiene lugar la cementación.

En un horno tubular de craqueo de etileno y similares, si la cementación progresa y se forma una capa cementada que contiene carburo de Cr o Fe o similares, entonces aumenta el volumen de esta porción. Como resultado es posible que se formen grietas finas y, en el peor de los casos, se rompe el tubo empleado. Además, si la superficie del metal está expuesta, se produce la precipitación de carbono (coquización) en la superficie, para ello el metal actúa como catalizador, de modo que disminuye el área del paso de flujo y se degradan las características de la transferencia de calor.

En un horno tubular de calentamiento y similares de un horno catalítico de craqueo para aumentar también el valor de octano de la nafta obtenida por destilación de petróleo en bruto se genera un entorno muy cementante formado por hidrocarburo e hidrógeno, de modo que tenga lugar la cementación y la conversión de metal en polvillo.

Por otro lado, en un entorno, en el que son severas las propiedades de cementación del gas en el horno tubular de reformado, el intercambiador de calor y similares, el carburo está sobresaturado y a continuación precipita el grafito. Por lo tanto, se separa por exfoliación el material metálico de base y disminuye el grosor del material de base, es decir, progresa la pérdida por corrosión también llamada metal en polvo. Además, tiene lugar la coquización en la que el polvo de metal exfoliado actúa como catalizador.

Si aumentan las fisuras, pérdidas y estrangulamientos en el interior del tubo, puede producirse el fallo del aparato o similar. Como resultado, puede tener que suspenderse la operación. Por lo tanto, tendrá que prestarse una consideración especial a la selección del material empleado para esta parte del aparato.

Para impedir la cementación y la corrosión antes mencionadas, causadas por el metal en polvo, se han estudiado en la técnica convencional varias medidas para contrarrestarlas.

Por ejemplo, en el documento de patente 1 se propone una aleación basada en el Fe o una aleación basada en el Ni que contiene del 11 al 60 % (% en peso, lo mismo se aplicará a continuación) de Cr con respecto a la resistencia del metal en polvo en un gas atmosférico de 400 a 700°C, que contiene H₂, CO, CO₂ y H₂O. De modo específico, se ha constatado que es excelente la invención de una aleación basada en el Fe que contiene el 24 % o más de Cr y el 35 % o más de Ni, una aleación basada en el Ni que contiene 20 % o más de Cr y 60 % o más de Ni y un material de aleación en el que se añade además Nb a estas aleaciones. No obstante, incluso si se aumenta de modo poco importante el contenido de Cr o de Ni en la aleación basada en el Fe o en la aleación basada en el Ni, no puede lograrse un efecto suficiente de restricción de la cementación, por lo tanto hay demanda de un material metálico que tenga una mayor resistencia al metal en polvo.

Además, en un método descrito en el documento de patente 2, para prevenir la corrosión causada por metal en polvo de una aleación de temperatura elevada que contiene hierro, níquel y cromo, uno o más tipos de metales del grupo VIII, el grupo IB, el grupo IV y el grupo V de la Tabla Periódica de los Elementos y una mezcla de los mismos se adhieren a la superficie por medios físicos o químicos ordinarios y la aleación se fusiona en una atmósfera inerte para formar una fina capa que tiene un grosor de 0,01 a 10 μm, y con la cual se protege la superficie de la aleación. En este caso son eficaces en especial el Sn, Pb, Bi y similares. Aunque sea eficaz en un estadio inicial, este método puede perder eficacia por el hecho de que la capa fina se exfolia durante el uso a largo plazo.

El documento de patente 3 se refiere a la resistencia al metal en polvo de un material metálico en un gas atmosférico de 400 a 700°C que contiene H₂, CO, CO₂ y H₂O. Como resultado de una investigación de la interacción con carbono, llevada a cabo desde el punto de vista del elemento soluto en hierro, en el documento de patente 3 se describe que la adición de un elemento que produzca un carburo estable en el material metálico, por ejemplo el Ti, Nb, V y Mo o el elemento de aleación, en el que el co-factor de interacción Q adopta un valor positivo, por ejemplo el Si, Al, Ni, Cu y Co, es eficaz para restringir la formación de polvillo metálico además de aumentar las propiedades protectoras de la película de óxido. Sin embargo, el aumento de Si, Al y similares en algunos casos conduce a la disminución de la procesabilidad en caliente y de la soldabilidad. Por lo tanto, considerando la estabilidad de fabricación y el funcionamiento de la planta, este material metálico tiene todavía margen de mejora.

A continuación, para romper el contacto del gas de cementación con la superficie del metal, se ha descrito un método de oxidación previa de un material metálico y un método para llevar a cabo un tratamiento de la superficie.

Por ejemplo, en el documento de patente 4 y en el documento de patente 5 se describe un método de oxidación previa en el aire de un acero resistente al calor 25Cr-20Ni (HK40) de bajo contenido de Si o un acero resistente al calor 25Cr-35Ni de bajo contenido de Si a una temperatura próxima 1000°C durante 100 horas o más. Además, en el documento de patente 6 se describe un método de oxidación previa en el aire de un acero austenítico resistente al calor, que contiene del 20 al 35 % de Cr. Por otro lado en el documento de patente 7 se propone un método para mejorar la resistencia a la cementación calentando una aleación de alto contenido de en vacío y formando una película de cascarilla (escama).

En el documento de patente 8 se propone una aleación austenítica, cuyos contenidos de Si, Cr y Ni cumplen con la fórmula de $Si < (Cr + 0,15 Ni - 18)/10$; con ello se forma una película de óxido basada en el Cr, que tiene una gran adherencia incluso en un entorno, en el que la aleación está sometida a un ciclo de calentamiento y enfriamiento, proporcionando una aleación de excelente resistencia a la cementación incluso en un entorno, en el que la aleación está expuesta a un gas corrosivo a temperaturas elevadas. En el documento de patente 9 se propone un acero inoxidable austenítico que tiene una excelente resistencia a la exfoliación de escamas (cascarilla) incluso en un entorno, en el que el acero está sometido a un ciclo de calentamiento y enfriamiento, que se produce por inclusión de Cu y de un elemento de las tierras raras (grupo del Y y Ln) y en el que se forma una película uniforme de óxido que tiene una concentración elevada de Cr dentro de dicha película. Además, en el documento de patente 10 se propone un método para mejorar la resistencia a la cementación mediante la formación de una capa concentrada de Si o de Sr realizando un tratamiento de la superficie. Por desgracia, todas estas técnicas anteriores requieren un tratamiento térmico especial o un tratamiento especial de la superficie, por lo cual son inferiores desde el punto de vista económico. Además, dado que no se toma en consideración la restauración de la cascarilla (reciclado de la cascarilla) después de que la cascarilla se haya oxidado previamente ni el tratamiento de la capa de superficie se haya soltado por exfoliación, una vez que se ha dañado la superficie del material, no puede preverse cuál será el efecto ulterior.

En el documento de patente 11 se propone un tubo de acero inoxidable que tiene una excelente resistencia a la cementación y que contiene del 20 al 55 % de Cr, que se produce formando en la superficie del tubo de acero una capa deficiente en Cr, que tiene una concentración de Cr del 10 % o más y es inferior a la concentración de Cr del material de base. No obstante, en este documento de patente no se ha estudiado la mejora de la soldabilidad, que es un tema del acero que contiene Cu.

Por otro lado se ha diseñado un método para añadir H₂S al gas atmosférico. Sin embargo, la aplicación de este método es limitada porque el H₂S puede reducir en gran manera la actividad del catalizador empleado para el reformado.

En el documento de patente 12 y en el documento de patente 13 se propone un material metálico, en el que la absorción disociativa del gas (reacción entre el gas y la superficie del metal) se restringe con la inclusión de una cantidad adecuada de uno, dos o más tipos de P, S, Sb y Bi. Dado que estos elementos se segregan en la superficie del metal, incluso cuando los elementos no se añaden en exceso, los elementos pueden restringir de modo significativo la cementación y la corrosión del metal en polvo. No obstante, dado que estos elementos se segregan no solo en la superficie del metal sino también en la zona límite del grano del metal granuloso, queda sin resolver el problema asociado con la procesabilidad en caliente y con la soldabilidad.

Se han propuesto también técnicas para mejorar la resistencia a la corrosión y la resistencia a la corrosión en las fisuras mediante la adición de Cu. En el documento de patente 14 se describe una técnica para mejorar la resistencia a la corrosión incluyendo el Cu y por otro lado aumentando la procesabilidad en caliente mejorando el efecto debido a B reduciendo el S y el O tanto como sea posible. En el documento de patente 15 se describe una técnica excelente para mejorar la resistencia a la corrosión y la resistencia a la corrosión en las fisuras en un entorno de ácido sulfúrico y sulfato ajustando el valor G.I. (Índice General de Corrosión) expresado mediante la fórmula “-Cr + 3,6 Ni + 4,7 Mo + 11,5 Cu” entre 60 y 90 y ajustando el valor C.I. (Índice de Corrosión en las fisuras) expresado mediante “Cr + 0,4 Ni + 2,7 Mo + Cu + 18,7 N” entre 35 y 50, En el documento de patente 16 se describe una técnica para mejorar la procesabilidad en caliente por adición de B en una cantidad superior al 0,0015 %, aumentando el contenido de Cu manteniendo el contenido de oxígeno en un valor bajo. En todas estas técnicas, el límite superior del contenido de C está restringido a un nivel bajo para evitar la disminución de la resistencia a la corrosión. Por consiguiente, no es de prever el fortalecimiento de C en la solución sólida y no puede obtenerse una resistencia suficiente a temperaturas elevadas. Por esta razón, estas técnicas no son apropiadas para un material metálico que tenga que emplearse a temperaturas elevadas.

[Documento de patente 1] JP9-78204A

[Documento de patente 2] JP11-172473A

[Documento de patente 3] JP2003-73763A

[Documento de patente 4] JP53-66832A

[Documento de patente 5] JP53-66835A

[Documento de patente 6] JP57-43989A

[Documento de patente 7] JP11-29776A

[Documento de patente 8] JP2002-256398A

[Documento de patente 9] JP2006-291290A

[Documento de patente 10] JP2000-509105A

[Documento de patente 11] JP2005-48284A

[Documento de patente 12] JP2007-186727A

[Documento de patente 13] JP2007-186728A

[Documento de patente 14] JP1-21038A

[Documento de patente 15] JP2-170946A

[Documento de patente 16] JP4-346638A

Zhang y col., “Effect on copper on dusting metal of austenitic stainless steels”, Corrosion Science, Oxford, GB, vol. 49, nº 3, 5 de diciembre de 2006, páginas 1450-1467, XP005793496, ISSN: 0010-938X, DOI:10.1016/ J.COR.SCI.2006.06.032, describe tres aceros: 304SS, 310SS y 800H, que están aleados con un 5 %, un 10 % y un 20 % (en peso) de cobre y después se expone a un gas que contiene un 68 % de CO-31 % de H₂-1 % de H₂O a 680°C en las condiciones de ciclo térmico. Las mediciones cinéticas indican que las aleaciones sin cobre, todas ellas, se convierten en polvillo, siendo la 304SS la que sufre la mayor pérdida de metal. Las adiciones de cobre no tienen ningún efecto en la pérdida de metal en la 304SS, pero reducen de modo notable el ataque sobre la 310SS y 800H hasta niveles comprendidos entre el 5 % y el 10 %.

Descripción de la invención

Problemas que se resuelven con la invención

Tal como se ha descrito previamente, se han propuesto varias técnicas convencionales para intensificar la resistencia a la formación de metal en polvo, la resistencia a la cementación y la resistencia a la coquización del material metálico. No obstante, todas estas técnicas requieren un tratamiento térmico y un tratamiento de la superficie especiales, de modo que conllevan más costes y dedicación de personal. Además, estas técnicas no tienen la función de restauración de la cascarilla (reciclado de la cascarilla) después de que la cascarilla se haya oxidado previamente y se haya desprendido por exfoliación la capa de tratamiento de superficie. Por lo tanto, una vez se ha dañado la superficie del material, no puede restringirse la posterior formación de polvillo del metal. Además, estas técnicas tienen un problema asociado con la soldabilidad del material metálico.

Hay además un método para restringir la formación de polvillo metálico que consiste en añadir H₂S al gas atmosférico del tubo del aparato de reformado y del aparato de fabricación del gas sintético descrito previamente, pero que no mejora el material metálico propiamente dicho. Sin embargo, dado que el H₂S puede reducir de modo significativo la actividad del catalizador empleado para el reformado de los hidrocarburos, la técnica de restringir la

formación de polvillo metálico mediante el ajuste de los componentes del gas atmosférico tiene una aplicación muy limitada.

La presente invención va dirigida a mejorar la situación presente y por lo tanto un objeto de la misma consiste en proporcionar un material metálico que tenga resistencia a la formación de polvillo de metal, resistencia a la cementación y resistencia a la coquización y que tenga mejor soldabilidad debida a la restricción de la reacción entre el gas de cementación y la superficie del metal en un horno tubular de traqueo de una planta de etileno, un horno tubular de calentamiento de horno de reformado catalítico, un horno tubular de reformado de gas sintético y similares.

Medios para solucionar los problemas

La solución se define en las reivindicaciones.

Los inventores han analizado el fenómeno de la intrusión del carbono dentro de un metal en estado molecular y han descubierto que este fenómeno progresa en un proceso elemental que consta de los siguientes pasos de (a) a (c).

(a) Las moléculas del gas formado por los compuestos C, por ejemplo hidrocarburos y CO, se aproximan a la superficie del metal.

(b) las moléculas del gas que se aproxima se disocian y adsorben en la superficie del metal.

(c) El carbono atómico disociado penetra en el interior del metal y se difunde.

Como resultado de varios estudios de los métodos para restringir el fenómeno recién mencionado, se ha encontrado que son eficaces los siguientes métodos (d) y (e).

(d) Se forma positivamente una cascarilla de óxido en la superficie del metal durante el uso del material metálico, con lo cual se interrumpe el contacto de las moléculas de gas formadas por los compuestos C con el metal.

(e) Se restringe en la superficie del metal la disociación y la adsorción de las moléculas de gas formadas por los compuestos C.

Como resultado del estudio realizado sobre la cascarilla de óxido que tiene el efecto de ruptura en el método (d), se pone de manifiesto que la cascarilla de óxido formada por Cr y Si actúa con eficacia. En particular, en un entorno de gas de cementación, por ejemplo un horno tubular de craqueo de una planta de etileno, un horno tubular de calentamiento de horno de reformado catalítico y un horno tubular de reformado de gas sintético, la presión parcial del oxígeno en el gas es baja. Por lo tanto, se ha descubierto que la cascarilla de óxido constituida principalmente por Cr puede formarse en el lado del gas y la cascarilla de óxido constituida principalmente por Si puede formarse en el lado del metal mediante la incorporación de cantidades adecuadas de Cr y de Si.

Por otro lado, como resultado del estudio llevado a cabo desde el punto de vista de la disociación y la adsorción del método (e), se ha descubierto que si se añaden cantidades adecuadas de elementos de tipo metales nobles, por ejemplo Cu, Ag y Pt y de elementos del grupo VA y del grupo VIA de la Tabla Periódica, entonces se logra un efecto de restricción de la disociación y la adsorción de las moléculas de gas formadas por compuestos C. En particular, el Cu tiene un coste bajo entre elementos que son metales nobles y además surgen menos problemas para la fusión y la solidificación cuando el Cu está presente en un material metálico basado en Fe-Ni-Cr. Por consiguiente es preferible el uso del Cu.

Se ha puesto de manifiesto que según los métodos (d) y (e), la intrusión de carbono dentro del metal en el proceso elemental recién mencionado de los pasos de (a) a (c) puede restringirse con eficacia y mediante la aplicación de los métodos (d) y (e) de modo simultáneo, puede mejorarse en gran manera la resistencia a la formación de polvillo metálico, la resistencia a la cementación resistencia y la resistencia a la coquización.

Sin embargo, si se añade un elemento de tipo Si y Cu, entonces puede mejorarse la resistencia a la corrosión; por otro lado, se deteriora la soldabilidad. En particular, en una región sometida a la influencia de un ciclo térmico de calentamiento rápido y enfriamiento rápido causado por la soldadura, es decir, en una zona afectada por el calor (heat affected zone, que a continuación se abreviará con "HAZ") de la soldadura, es posible que se desarrollen fisuras causadas por la fusión de los contornos de los granos. De modo específico, el Si, Cu o elementos similares se segregan en los contornos de los granos cristalinos del material de base, entonces disminuye el punto de fusión del contorno de los granos. En este momento, si el contorno de los granos está sometido al ciclo térmico de la soldadura y se calienta a una temperatura inmediatamente inferior al punto de fusión, el contorno de los granos se funde y se rompe (se rasga) por el estrés térmico en el momento de la soldadura, con lo cual se genera una fisura. Esta es una fisura de la HAZ. Por lo tanto, en el caso, en el que el material metálico se emplee para una estructura soldada, tendrán que restringirse las fisuras de soldadura de este tipo.

Los inventores han estudiado varios métodos capaces de restringir las fisuras de la HAZ en el momento de la soldadura, al tiempo que mejoran la resistencia a la corrosión gracias a la adición de cantidades considerables de Si

o de Cu. Como resultado, los inventores han logrado constatar que las fisuras de la HAZ pueden restringirse mediante los siguientes métodos (f) y (g).

(f) Se precipitan los carburos de base Cr en los contornos de los granos cristalinos del material de base aumentando el contenido de C, con lo cual se eleva el punto de fusión de los contornos de los granos.

(g) El engrosamiento de los granos de la HAZ en el momento en el que se produce el ciclo térmico de la soldadura se restringe con la precipitación de los carburos de Cr de alto punto de fusión, con lo cual aumenta el área de la superficie de los contornos de los granos y de este modo disminuye la segregación de Si, Cu o similares en el contorno de los granos.

En base a estos conocimientos, en un material metálico que contiene del 18 al 30 % de Cr o con preferencia del 22 al 30 % de Cr, se cambian de diferentes maneras los contenidos, es decir el C, Si y Cu, con lo cual se puede estudiar la susceptibilidad de formación de fisuras en la HAZ. Como resultado se pone de manifiesto que el límite inferior del contenido de C capaz de prevenir las fisuras de la HAZ cambia en función de los contenidos de Si, Cu y Cr. De modo específico, se pone de manifiesto que si aumentan los contenidos de Si y Cu que reducen el punto de fusión del contorno de los granos, entonces se eleva el límite inferior admisible del contenido de C y si aumenta el contenido de Cr que forma parte de los carburos que aumenta el punto de fusión del contorno de los granos, entonces disminuye el límite inferior admisible del contenido de C.

De los resultados de los ensayos sistemáticos, en los que se cambian los componentes de diversas maneras, se ha estimado de modo experimental una expresión de la relación entre el contenido de C capaz de prevenir las fisuras de la HAZ y los contenidos de Si, Cu y Cr. Como resultado, los inventores consiguen el conocimiento que se ajusta a la expresión (1), que permite obtener no solo una excelente resistencia a la formación de polvillo de metal, sino también una excelente resistencia a la susceptibilidad de fisuras de la HAZ.

$$C \geq 0,062 \times Si + 0,033 \times Cu - 0,004 \times Cr + 0,043 \quad (1)$$

en la que los símbolos de los elementos de la expresión (1) representan el contenido de dichos elementos en % en peso.

La presente invención se define en las reivindicaciones y se ha completado en base a los conocimientos recién descritos y las ideas esenciales de la presente invención se describen en los siguientes párrafos de (1) a (3). A continuación, las ideas esenciales se denominan de la invención (1) a la invención (3) y algunas veces se denominan en general la presente invención.

(1) Un material metálico resistente a la cementación, caracterizado porque, en % en peso, consta de C: del 0,08 al 0,4 %, Si: del 0,6 al 2,0 %, Mn: del 0,05 al 2,5 %, P: el 0,04 % o menos, S: el 0,015 % o menos, Cr: del 22 al 30 %, Ni: el 20 % o más y menos del 30 %, Cu: del 0,5 al 10,0 %, Al: del 0,01 al 1 %, Ti: del 0,01 al 1 %, N: el 0,15 % o menos y O (oxígeno): el 0,02 % o menos, el resto es Fe y las impurezas y se ajusta a la expresión (1),

$$C \geq 0,062 \times Si + 0,033 \times Cu - 0,004 \times Cr + 0,043 \quad (1)$$

en la que los símbolos de los elementos de la expresión (1) representan el contenido de dichos elementos en % en peso.

(2) Un material metálico resistente a la cementación, caracterizado porque, en % en peso, consta de C: del 0,08 al 0,4 %, Si: del 0,6 al 2,0 %, Mn: del 0,05 al 2,5 %, P: el 0,04 % o menos, S: el 0,015 % o menos, Cr: del 18 al 30 %, Ni: el 20 % o más y menos del 30 %, Cu: del 0,5 al 10,0 %, Al: del 0,01 al 1 %, Ti: del 0,01 al 1 %, N: el 0,15 % o menos y O (oxígeno): el 0,02 % o menos, el resto es Fe y las impurezas y se ajusta a la expresión (1),

$$C \geq 0,062 \times Si + 0,033 \times Cu - 0,004 \times Cr + 0,043 \quad (1)$$

en la que los símbolos de los elementos de la expresión (1) representan el contenido de dichos elementos en % en peso.

(3) El material metálico resistente a la cementación, descrito en los anteriores párrafos (1) o (2), caracterizado además por contener, en % en peso, por lo menos un tipo de componente elegido entre por lo menos un grupo del primer al quinto grupo descritos a continuación:

primer grupo: Co: 10 % o menos,
segundo grupo: Mo: 2,5 % o menos y W: 5 % o menos,
tercer grupo: B: 0,1 % o menos, V: 0,5 % o menos, Zr: 0,1 % o menos, Nb: 2 % o menos y Hf: 0,5 % o menos,
cuarto grupo: Mg: 0,1 % o menos y Ca: 0,1 % o menos,
quinto grupo: Y: 0,15 % o menos, La: 0,15 % o menos, Ce: 0,15 % o menos y Nd: 0,15 % o menos.

Ventajas de la invención

5 El material metálico de la presente invención tiene el efecto de restringir la reacción entre el gas de cementación y la superficie del metal y tiene una excelente resistencia a la formación de polvillo de metal, resistencia a la cementación y resistencia a la coquización. Además, dado que se mejora la soldabilidad, el material metálico puede emplearse para componentes de estructura soldada de hornos de craqueo, hornos de reformado, hornos de calentamiento, intercambiadores de calor, etc. del refinado del petróleo, plantas petroquímicas y similares y puede mejorar de modo significativo la durabilidad y la eficacia de operación del aparato.

10 En particular, el material metálico de la presente invención es idóneo como material metálico empleado para reactores tubulares y para intercambiadores de calor empleados para el intercambio de calor en un intervalo de temperaturas (de 400 a 800°C) inferior al intervalo convencional de temperaturas, de modo que puede restringirse de modo eficaz la formación de polvillo del metal, que constituye un problema en este intervalo de temperaturas.

15 El mejor modo de llevar la invención a la práctica

La razón, por la cual se restringe el intervalo de composiciones del material metálico de la invención, es la que se describe a continuación. En las explicaciones que siguen, el “%” de la representación del contenido de cada elemento significa “% en peso”.

20 C: del 0,08 al 0,4 %

25 El C (carbono) es uno de los elementos importantes de la presente invención. El carbono no solo mejora la resistencia a temperaturas elevadas, sino que también aporta el efecto de mejorar la soldabilidad en combinación con el cromo para formar carburos. En particular, el efecto es digno de mención en el material metálico de la presente invención que tenga contenidos elevados de Si y Cu. Para lograr este efecto de modo suficiente se refiere la presencia de un 0,08 % o más de C. Sin embargo, si el contenido de C rebasa el 0,4 %, la tenacidad de la aleación disminuye en gran manera, de modo que el límite superior del contenido de C se sitúa en el 0,4 %. El contenido de C se sitúa con preferencia en el intervalo comprendido entre más del 0,1 % y el 0,35 % o menos, con mayor preferencia en el intervalo comprendido entre más del 0,15 % y el 0,25 % o menos.

30 Si: del 0,6 al 2,0 %

35 El Si (silicio) es uno de los elementos importantes de la presente invención. Dado que el silicio tiene una gran afinidad con el oxígeno, forma cascarilla de óxido basado en el Si en la capa inferior de una cascarilla protectora de óxido, por ejemplo de Cr₂O₃ y aísla el gas de cementación. Esta acción se realiza cuando el contenido de Si es del 0,6 % o superior. No obstante, si el contenido de Si supera el 2,0 %, entonces la soldabilidad disminuye de modo notable, de modo que el límite superior del contenido del Si deberá situarse en el 2,0 %. El contenido de Si se sitúa con preferencia en el intervalo comprendido entre el 0,7 y el 2,0 %, con mayor preferencia en el intervalo entre el 0,8 y el 1,5 %.

40 Mn: del 0,05 al 2,5 %

45 El Mn (manganeso) tiene capacidad desoxidante y mejora también la procesabilidad y la soldabilidad, de modo que se añade el 0,05 % o más de Mn. Además, dado que el manganeso es elemento generador de carácter austenítico, una parte del Ni podrá reemplazarse por Mn. Sin embargo, la adición de un exceso de Mn perjudica las propiedades aislantes del gas de cementación que tiene la capa protectora de cascarilla de óxido, de modo que el límite superior del contenido del Mn se situará en el 2,5 %. El contenido del Mn se sitúa con preferencia en el intervalo comprendido entre el 0,1 y el 2,0 %, con mayor preferencia en el intervalo entre el 0,7 y el 1,6 %.

50 P: 0,04 % o menos

55 El P (fósforo) disminuye la procesabilidad en caliente y la soldabilidad, de modo que el límite superior del contenido del P se situará en el 0,04 %. En particular, cuando son elevados los contenidos de Si y Cu, este efecto es importante. El límite superior de contenido del P se sitúa con preferencia en el 0,03 %, con mayor preferencia en el 0,025 %. No obstante, dado que el fósforo actúa restringiendo la disociación y la reacción de adsorción en la superficie del metal de gas de cementación, podrá estar presente cuando esté permitida la disminución de la soldabilidad.

60 S: 0,015 % o menos

65 El S (azufre) disminuye la procesabilidad en caliente y la soldabilidad al igual que el fósforo, de modo que el límite superior del contenido del S se sitúa en el 0,015 %. En particular, cuando los contenidos de Si y Cu son elevados, este efecto es importante. El límite superior de contenido del S se sitúa con preferencia en el 0,01 %, con mayor preferencia en el 0,005 %. Sin embargo, al igual que el fósforo, dado que el azufre actúa restringiendo la disociación y la reacción de adsorción en la superficie del metal de gas de cementación, podrá estar presente cuando esté permitida la disminución de la soldabilidad.

Cr: del 18 al 30 % o con preferencia del 22 al 30 %

5 El Cr (cromo) forma una cascarilla de óxido, por ejemplo de Cr_2O_3 , de modo estable y tiene el efecto de aislar el gas de cementación. Por lo tanto, incluso en un entorno severo de gas de cementación, el cromo proporciona una resistencia suficiente a la cementación, resistencia a la formación de polvillo de metal y resistencia a la coquización. Además, el cromo mejora la soldabilidad porque se combina con el carbono para formar carburos. En particular, cuando los contenidos de Si y Cu son elevados, este efecto es importante. Para lograr este efecto de modo suficiente, tendrá que estar presente el 18 % o más de Cr. No obstante, dado que una adición excesiva disminuye no solo la procesabilidad sino también la estabilidad estructural, el límite superior de Cr se situará en el 30 %. El límite inferior del contenido del Cr se sitúa con preferencia en el 19 %, con mayor preferencia en el 22 % y con preferencia especial en el 23 %. Además, el límite superior del contenido del Cr se sitúa con preferencia en el 28 %, con mayor preferencia en el 27 %.

15 Ni: 20 % o superior y menos del 30 %

20 El Ni (níquel) es un elemento necesario para obtener una microestructura austenítica estable en función del contenido del Cr y por lo tanto deberá estar presente el 20 % o más de Ni. Además, cuando el carbono penetra dentro del material metálico, el níquel tiene la función de reducir la velocidad de penetración. Por otro lado, el níquel actúa asegurando la resistencia a la alta temperatura de la microestructura metálica. Sin embargo, un contenido de níquel superior al necesaria puede acarrear un incremento de los costes y mayores dificultades de fabricación y además puede acelerar la coquización y la formación de polvillo metálico, en especial en un entorno de gas que contenga hidrocarburos. Por lo tanto, el límite superior del contenido del Ni está restringido a menos del 30 %. Con preferencia, el contenido de Ni se sitúa en el 22,5 % o superior y menos del 30 %. Con mayor preferencia, el contenido de Ni se situará entre más del 25 % y el 29,5 % o menos.

Cu: del 0,5 al 10,0 %

30 El Cu (cobre) es uno de los elementos importantes de la presente invención. El cobre restringe la reacción entre el gas de cementación y la superficie del metal y mejora en gran manera la resistencia a la formación de polvillo de metal y similares. Además, dado que el cobre es un elemento generador de carácter austenítico, una parte del Ni podrá reemplazarse por Cu. Para lograr el efecto de mejora de la resistencia a la formación de polvillo de metal tendrá que estar presente un 0,5 % o más de Cu. No obstante, si está presente una cantidad de Cu que supera el 10,0 %, entonces disminuye la soldabilidad, de modo que el límite superior del contenido del Cu se situará en el 10,0 %. El contenido del Cu se sitúa con preferencia entre el 1,0 y el 6,0 %, con mayor preferencia entre el 2,1 y el 4,0 %.

Al: del 0,01 al 1 %

40 El Al (aluminio) es un elemento eficaz para mejorar la resistencia a las temperaturas elevadas. Además, el aluminio tiene un efecto desoxidante porque tiene una gran afinidad con el oxígeno. Además, el aluminio actúa como uno de los elementos constitutivos de la cascarilla de óxido y mejora las propiedades de aislamiento del gas. Este efecto puede preverse en especial en un entorno, en el que sean fuertes las propiedades cementantes. Para lograr este efecto es eficaz que el contenido de Al sea del 0,01 % o más. Por otro lado, si el contenido del Al supera el 1 %, se desequilibra la soldabilidad. Por lo tanto, el contenido del Al se situará en el intervalo del 0,01 al 1 %. El contenido del Al se sitúa con preferencia en el intervalo comprendido entre el 0,12 y el 0,8 %, con mayor preferencia en el intervalo entre el 0,2 y el 0,6 %.

Ti: del 0,01 al 1 %

50 El Ti (titanio) es un elemento eficaz para mejorar la resistencia a las temperaturas elevadas. Además, dado que el titanio tiene afinidad con el oxígeno, actuará como uno de los elementos constitutivos de la cascarilla de óxido y mejorará las propiedades de aislamiento del gas. Este efecto puede preverse en especial en un entorno, en el que sean fuertes las propiedades cementantes. Por lo tanto, el titanio estará presente con resultados positivos. Para lograr este efecto es eficaz que esté presente un 0,01 % o más de Ti. Sin embargo, si está presente un exceso de titanio, entonces disminuyen la procesabilidad y la soldabilidad, de modo que el límite superior del contenido del Ti se situará en el 1 %. El contenido del Ti se sitúa con preferencia en el intervalo comprendido entre el 0,12 y el 0,8 %, con mayor preferencia en el intervalo entre el 0,2 y el 0,6 %.

N: 0,15 % o menos

60 El N (nitrógeno) no necesariamente estará presente. Si está presente el nitrógeno, entonces actúa intensificando la resistencia del material metálico a las temperaturas altas. No obstante, si el contenido del N supera el 0,15 %, entonces se desequilibra la procesabilidad. Por lo tanto, el límite superior del contenido del N se situará en el 0,15 %. El límite superior preferido del mismo es el 0,05 %. Para lograr el efecto de mejora de la resistencia del material metálico a las temperaturas altas estará presente con preferencia el 0,0005 % o more, con mayor preferencia el 0,001 % o más de N.

O: 0,02 % o menos

5 El O (oxígeno) es un elemento de tipo impureza procedente de las materias primas o similares cuando se funde el material metálico. Si el contenido de O supera el 0,02 %, entonces habrá grandes cantidades de inclusiones de óxido dentro del material metálico, de modo que disminuirá la procesabilidad y además pueden aparecer fisuras la superficie de material metálico. Por lo tanto, el límite superior del contenido de O se situará en el 0,02 %.

10 A continuación, además del método de la invención (1) o la invención (2), se explica la invención (3) relativa a un material metálico, que tiene una resistencia, ductilidad y tenacidad mejoradas.

15 La invención (3) se refiere a un material metálico resistente a la cementación, caracterizado además porque contiene, en % en peso, por lo menos un tipo de un componente elegido por lo menos entre un grupo del tercer al quinto grupo descritos a continuación, en un material metálico especificado en la invención (1) o (2):

15 primer grupo: Co: 10 % o menos,
segundo grupo: Mo: 2,5 % o menos y W: 5 % o menos,
tercer grupo: B: 0,1 % o menos, V: 0,5 % o menos, Zr: 0,1 % o menos, Nb: 2 % o menos y Hf: 0,5 % o menos,
20 cuarto grupo: Mg: 0,1 % o menos y Ca: 0,1 % o menos,
quinto grupo: Y: 0,15 % o menos, La: 0,15 % o menos, Ce: 0,15 % o menos y Nd: 0,15 % o menos.

A continuación se describen estos elementos que se añaden a título opcional.

25 Primer grupo (Co: 10 % o menos, en % en peso)

25 El Co (cobalto) actúa estabilizando la fase austenítica, de modo que puede reemplazar a una parte del componente Ni. Por lo tanto, el cobalto podrá estar presente, si fuera necesario. Sin embargo, si el contenido de Co supera el 10 %, entonces el cobalto deteriora la procesabilidad en caliente. Por consiguiente, si el cobalto está presente, su contenido será del 10 % o menos. Desde el punto de vista de la procesabilidad en caliente, el contenido de Co se sitúa con preferencia en el intervalo comprendido entre el 0,01 y el 5 %, con mayor preferencia en el intervalo entre el 0,01 y el 3 %.

35 Segundo grupo (Mo: 2,5 % o menos y W: 5 % o menos, en % en peso)

35 El Mo (molibdeno) y el W (volframio o tungsteno) son elementos que refuerzan la solución sólida, de modo que uno de ellos o ambos podrán estar presentes, si fuera necesario. Sin embargo, cuando está presente el molibdeno, el molibdeno deteriora la procesabilidad y desequilibra la estabilidad estructural cuando su contenido supera el 2,5 %. Por lo tanto, si el molibdeno está presente, su contenido será del 2,5 % o menos. El contenido del Mo se situará con preferencia entre el 0,01 y el 2,3 %. Además, si está presente el tungsteno, el tungsteno deteriora la procesabilidad y desequilibra la estabilidad estructural cuando su contenido supera el 5 %. Por lo tanto, cuando está presente el tungsteno, su contenido será del 5 % o menos. El contenido de W se sitúa con preferencia entre el 0,01 y el 2,3 %.

45 Tercer grupo (B: 0,1 % o menos, V: 0,5 % o menos, Zr: 0,1 % o menos, Nb: 2 % o menos y Hf: 0,5 % o menos, en % en peso)

45 El B (boro), el V (vanadio), el Zr (circonio), el Nb (niobio) y el Hf (hafnio) son elementos eficaces para mejorar las características de resistencia a temperaturas elevadas, de modo que pueden estar presentes uno, dos o más tipos de estos elementos. No obstante, cuando está presente en boro, el boro deteriora la soldabilidad si su contenido supera el 0,1 %. Por lo tanto, si está presente el boro, su contenido será del 0,1 % o menos. El contenido de B se situará con preferencia entre el 0,001 y el 0,05 %. Si está presente el vanadio, el vanadio deteriora la soldabilidad cuando su contenido supera el 0,5 %. Por lo tanto, si está presente el vanadio, su contenido será del 0,5 % o menos. El contenido de V se situará con preferencia entre el 0,001 y el 0,1 %. Cuando está presente el circonio, el circonio deteriora la soldabilidad si su contenido supera el 0,1 %. Por lo tanto, si está presente el circonio, su contenido será del 0,1 % o menos. El contenido de Zr se situará con preferencia entre el 0,001 y el 0,05 %. Cuando está presente el niobio, el niobio deteriora la soldabilidad si su contenido supera el 2 %. Por lo tanto, si está presente el niobio, su contenido será del 2 % o menos. El contenido de Nb se situará con preferencia entre el 0,001 y el 0,1 %. Además, cuando está presente el hafnio, el hafnio deteriora la soldabilidad si su contenido supera el 0,5 %. Por lo tanto, si está presente el hafnio, su contenido será del 0,5 % o menos. El contenido de Hf se situará con preferencia entre el 0,001 y el 0,1 %.

60 Cuarto grupo (Mg: 0,1 % o menos y Ca: 0,1 % o menos, en % en peso)

65 El Mg (magnesio) y el Ca (calcio) tienen el efecto de mejorar la procesabilidad en caliente, de modo que pueden estar presentes, si fuera necesario, uno, dos o más tipos de estos elementos. No obstante, si está presente el magnesio, el magnesio deteriora la soldabilidad cuando su contenido supera el 0,1 %. Por lo tanto, cuando está presente el magnesio, su contenido será del 0,1 % o menos. El contenido de Mg se situará con preferencia entre el

0,0005 y el 0,1 %. Además, cuando está presente el calcio, el calcio deteriora la soldabilidad si su contenido supera el 0,1 %. Por lo tanto, si está presente el calcio, su contenido será del 0,1 % o menos. El contenido de Ca se situará con preferencia entre el 0,0005 y el 0,1 %.

5 Quinto grupo (Y: 0,15 % o menos, La: 0,15 % o menos, Ce: 0,15 % o menos y Nd: 0,15 % o menos, en % en peso)

10 El Y (itrio), La (lantano), Ce (cerio) y Nd (neodimio) tienen el efecto de mejorar la resistencia a la oxidación, de modo que, si fuera necesario, podrán estar presentes uno, dos o más tipos de estos elementos. No obstante, cuando están presentes estos elementos, estos elementos deterioran la procesabilidad cuando el contenido de uno cualquiera de dichos elementos supera el 0,15 %. Por lo tanto, cuando están presentes estos elementos, el contenido de uno cualquiera de dichos elementos será del 0,15 % o menos. El contenido se situará con preferencia entre el 0,0005 y el 0,15 %.

15 El material metálico de la presente invención, que tiene la función de restringir la reacción entre el gas de cementación y la superficie del metal, tiene que cumplir solamente los requisitos especificados en los anteriores párrafos (f) y (g) porque el material metálico tiene problemas de formación de polvillo metálico, cementación y coquización.

20 El material metálico de la presente invención puede moldearse para que adopte cualquier forma requerida, por ejemplo una plancha gruesa, una lámina, un tubo sin soldadura, un tubo soldado, un producto de forja y una varilla de alambre mediante la fusión, la colada, el procesado en caliente, el laminado en frío, la soldadura y similares. Además, el material metálico puede moldearse para que adquiera la forma requerida mediante la metalurgia de material en polvo, la colada centrífuga y similares. La superficie del material metálico que se ha sometido a un tratamiento térmico final puede recibir también un tratamiento de la superficie, por ejemplo un decapado, un granallado, un chorreado con perdigones, un corte mecánico, un amolado (rectificado) o un electropulido. Además, sobre la superficie del material metálico de la presente invención, pueden generarse una, dos o más formas irregulares, por ejemplo formas salientes (de relieve o de protrusión). Por otro lado, el material metálico de la presente invención puede combinarse con varios tipos de acero al carbono, de acero inoxidable, de aleaciones basadas en el Ni, de aleaciones basadas en el Co, de aleaciones basadas en el Cu y similares para moldearse en la forma requerida. En este caso, el método de combinación del material metálico de la presente invención con los diversos tipos de aceros y aleaciones no está sujeto a ninguna limitación. Pueden llevarse a cabo por ejemplo la unión mecánica de tipo soldadura a presión y la "unión a caja y espiga" y la unión térmica, por ejemplo la soldadura y el tratamiento de difusión.

35 A continuación se ilustra la presente invención con mayor detalle tomando los ejemplos como referencia. La presente invención no se limita a estos ejemplos.

Ejemplo 1

40 Se funde un material metálico que tiene la composición química indicada en la tabla 1 empleando un horno de calentamiento por alta frecuencia en vacío y se fabrica una plancha metálica que tiene un grosor de 6 mm por forjado en caliente y laminado en caliente. Se somete la plancha metálica a un tratamiento térmico de solución sólida entre 1160 y 1230°C durante 5 minutos, una parte de la misma se corta para producir la probeta de ensayo.

45 Del material metálico descrito en la tabla 1 se corta una probeta de ensayo que mide 15 mm de anchura y 20 mm de longitud. Se mantiene esta probeta de ensayo en condiciones isotérmicas a 650°C en un atmósfera de gas formada por un 45 % de CO, un 42,5 % de H₂, un 6,5 % de CO₂ y un 6 % de H₂O (porcentajes en volumen). Después de transcurridas 200 horas se retira la probeta de ensayo y se examina mediante observación visual y mediante observación con microscopio óptico la presencia de un hoyo formado en la superficie de dicha probeta de ensayo. 50 Los resultados se recogen en la tabla 2.

Tabla 1

| nº | Composición química (% en peso, el resto es Fe e impurezas) | | | | | | | | | | | | | parte derecha de la expresión (1) |
|----|---|------|----------|-------|------------|------|------|----------|------|------|----------|-----------|------------------------|-----------------------------------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu | Al | Ti | N | O | otros | |
| 1 | 0,18 | 1,16 | 1,2 3 | 0,021 | 0,001 0 | 25,4 | 25,2 | 2,9 1 | 0,49 | 0,57 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,005C a, 0,002B | 0,109 |
| 2 | 0,18 | 1,16 | 1,2 1 | 0,021 | 0,001 0 | 25,2 | 29,9 | 2,9 2 | 0,48 | 0,54 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,004C a | 0,110 |
| 3 | 0,11 | 0,98 | 1,1 8 | 0,024 | 0,001 2 | 23,8 | 25,3 | 2,7 5 | 0,36 | 0,47 | 0,0 1 | <0,0 1 | - | 0,099 |
| 4 | 0,16 | 1,07 | 0,1 | 0,019 | 0,001 | 24,8 | 25,6 | 3,0 | 0,35 | 0,40 | 0,0 | <0,0 | - | 0,111 |

ES 2 545 488 T3

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-----------|-----------|----------|------------|-------------|------|------|------------|-------|------|----------|-----------|-----------------------------|--------|
| | | | 5 | | 6 | | | 5 | | | 1 | 1 | | |
| 5 | 0,14 | 0,95 | 1,8 1 | 0,014 | 0,001 1 | 23,2 | 28,7 | 2,1 8 | 0,47 | 0,46 | 0,0 2 | <0,0 1 | 1,9Mo | 0,081 |
| 6 | 0,23 | 0,62 | 1,1 4 | 0,012 | 0,000 2 | 27,5 | 24,4 | 4,6 1 | 0,03 | 0,12 | 0,0 1 | <0,0 1 | 1,1W | 0,117 |
| 7 | 0,09 | 0,65 | 0,7 5 | 0,022 | 0,000 4 | 23,7 | 21,6 | 1,4 6 | 0,02 | 0,03 | 0,1 2 | <0,0 1 | 0,11V, 1,4Co | 0,030 |
| 8 | 0,18 | 1,15 | 0,9 8 | 0,022 | 0,001 5 | 24,9 | 25,6 | 2,5 1 | 0,16 | 0,25 | 0,0 1 | 0,02 | - | 0,098 |
| 9 | 0,18 | 1,04 | 0,9 7 | 0,017 | 0,001 3 | 23,8 | 26,7 | 1,9 7 | 0,40 | 0,37 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,003M g, 1,1Mo | 0,077 |
| 10 | 0,16 | 1,13 | 1,0 4 | 0,005 | 0,001 0 | 25,3 | 25,7 | 2,8 8 | 0,41 | 0,46 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,032N d, 0,003C a | 0,107 |
| 11 | 0,21 | 1,16 | 1,3 4 | 0,013 | 0,001 0 | 24,9 | 29,3 | 1,4 4 | 0,32 | 0,33 | 0,0 2 | <0,0 1 | 0,4Nb, 0,027C e | 0,063 |
| 12 | 0,15 | 0,89 | 1,2 8 | 0,026 | 0,001 2 | 26,5 | 26,0 | 1,2 5 | 0,35 | 0,39 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,2Hf, 0,003B, 0,02Zr | 0,033 |
| 13 | 0,10 | 0,87 | 1,2 9 | 0,035 | 0,008 3 | 22,4 | 24,8 | 1,2 1 | 0,39 | 0,75 | 0,0 2 | <0,0 1 | - | 0,047 |
| 14 | 0,12 | 0,94 | 1,2 2 | 0,021 | 0,000 5 | 23,2 | 29,3 | 0,6 2 | 0,88 | 0,52 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,005C a | 0,029 |
| 15 | 0,16 | 1,44 | 1,1 7 | 0,009 | 0,001 1 | 25,0 | 24,5 | 3,2 4 | 0,42 | 0,55 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,011La , 0,023C e | 0,139 |
| 16 | 0,18 | 1,01 | 0,6 4 | 0,019 | 0,001 0 | 28,6 | 22,4 | 2,6 7 | 0,46 | 0,56 | 0,0 1 | <0,0 1 | 5,3Co | 0,079 |
| 17 | 0,21 | 0,89 | 1,4 8 | 0,024 | 0,003 2 | 26,3 | 27,5 | 3,3 2 | 0,41 | 0,51 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,8W, 0,8Nb | 0,103 |
| 18 | 0,27 | 1,16 | 0,8 2 | 0,024 | 0,001 6 | 26,1 | 25,6 | 3,0 5 | 0,35 | 0,50 | 0,0 1 | <0,0 1 | - | 0,111 |
| 19 | 0,24 | 1,74 | 1,2 9 | 0,019 | 0,001 4 | 28,6 | 25,2 | 2,7 7 | 0,39 | 0,42 | 0,0 1 | <0,0 1 | - | 0,128 |
| 20 | 0,12 | 0,61 | 1,1 6 | 0,022 | 0,001 2 | 24,9 | 27,1 | 2,5 8 | 0,48 | 0,40 | 0,0 1 | <0,0 1 | - | 0,066 |
| 21 | 0,11 | 0,97 | 1,1 2 | 0,018 | 0,000 7 | 25,5 | 25,8 | 2,9 7 | 0,46 | 0,48 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,035Y | 0,099 |
| 22 | 0,15 | 0,96 | 0,5 2 | 0,022 | 0,000 9 | 20,4 | 27,2 | 3,0 5 | 0,47 | 0,49 | 0,0 1 | <0,0 1 | - | 0,122 |
| 23 | 0,15 | 0,92 | 0,4 7 | 0,019 | 0,000 7 | 18,5 | 25,7 | 3,1 1 | 0,48 | 0,52 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,3Nb | 0,129 |
| 24 | 0,06 * | 0,30 * | 1,2 0 | 0,021 | 0,001 4 | 25,2 | 25,8 | 2,9 7 | 0,50 | 0,54 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,002C a | 0,059 |
| 25 | 0,12 | 1,62 | 0,8 7 | 0,020 | 0,000 2 | 23,6 | 27,9 | 3,1 1 | 0,31 | 0,44 | 0,0 1 | <0,0 1 | - | 0,152* |
| 26 | 0,11 | 0,40 * | 0,6 3 | 0,017 | 0,001 5 | 23,5 | 25,6 | 2,9 6 | 0,52 | 0,52 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,001B, 0,02Nd | 0,071 |
| 27 | 0,09 | 0,40 * | 0,6 3 | 0,051 * | 0,000 4 | 24,3 | 26,7 | 3,0 0 | 0,82 | 0,43 | 0,0 1 | <0,0 1 | - | 0,070 |
| 28 | 0,17 | 0,87 | 1,1 4 | 0,021 | 0,001 0 | 25,2 | 24,3 | 0,3 2* | 0,32 | 0,37 | 0,0 1 | <0,0 1 | - | 0,007 |
| 29 | 0,21 | 0,68 | 1,2 1 | 0,018 | 0,001 1 | 25,8 | 20,5 | 12, 30* | 0,44 | 0,06 | 0,0 2 | 0,04 * | 2,6W, 0,08Zr | 0,382* |
| 30 | 0,21 | 2,51 * | 1,2 7 | 0,019 | 0,001 5 | 26,2 | 26,6 | 2,8 7 | 0,22 | 0,49 | 0,0 1 | <0,0 1 | 0,003B, 0,003C a | 0,189 |
| 31 | 0,16 | 1,15 | 1,1 0 | 0,023 | 0,023 0* | 25,7 | 26,8 | 3,0 2 | 0,35 | 0,47 | 0,0 1 | <0,0 1 | 1,3Mo | 0,111 |
| 3 | 0,17 | 1,23 | 1,0 | 0,025 | 0,002 | 25,5 | 25,9 | 2,7 | <0,01 | 0,56 | 0,0 | <0,0 | - | 0,108 |

ES 2 545 488 T3

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|------|------|-----|-------|-------|------|------|-----|------|-------|-----|------|----------|-------|
| 2 | | | 8 | | 2 | | | 4 | * | | 1 | 1 | | |
| 3 | 0,15 | 1,04 | 0,6 | 0,024 | 0,001 | 26,1 | 25,5 | 2,2 | 0,52 | <0,01 | 0,0 | <0,0 | 0,004M | 0,076 |
| 3 | | | 3 | | 5 | | | 1 | | * | 1 | 1 | g, 0,5Hf | |

Nota: los valores marcados con un asterisco * están fuera del alcance de la presente invención

Tabla 2

| nº | 650°C, 200 h, en un 45 % de CO, un 42,5 % de H ₂ , un 6,5 % de CO ₂ y un 6 % de H ₂ O | 650°C, 10 h, en un 30 % de C ₃ H ₈ y un 70 % de H ₂ gas | ensayo de fisuración por soldadura guiada |
|----|--|--|--|
| | presencia de hoyo o no | presencia de hoyo o no | (número de fisuras en la HAZ) / (número de secciones transversales observadas) |
| 1 | ausente | ausente | 0/10 |
| 2 | ausente | ausente | 0/10 |
| 3 | ausente | ausente | 0/10 |
| 4 | ausente | ausente | 0/10 |
| 5 | ausente | ausente | 0/10 |
| 6 | ausente | ausente | 0/10 |
| 7 | ausente | ausente | 0/10 |
| 8 | ausente | ausente | 0/10 |
| 9 | ausente | ausente | 0/10 |
| 10 | ausente | ausente | 0/10 |
| 11 | ausente | ausente | 0/10 |
| 12 | ausente | ausente | 0/10 |
| 13 | ausente | ausente | 0/10 |
| 14 | ausente | ausente | 0/10 |
| 15 | ausente | ausente | 0/10 |
| 16 | ausente | ausente | 0/10 |
| 17 | ausente | ausente | 0/10 |
| 18 | ausente | ausente | 0/10 |
| 19 | ausente | ausente | 0/10 |
| 20 | ausente | ausente | 0/10 |
| 21 | ausente | ausente | 0/10 |
| 22 | ausente | ausente | 0/10 |
| 23 | ausente | ausente | 0/10 |
| 24 | presente | presente | 6/10 |
| 25 | ausente | ausente | 10/10 |
| 26 | presente | presente | 0/10 |
| 27 | ausente | presente | 0/10 |
| 28 | presente | presente | 2/10 |
| 29 | ausente | ausente | 5/10 |
| 30 | ausente | ausente | 10/10 |
| 31 | ausente | presente | 3/10 |
| 32 | presente | presente | 0/10 |
| 33 | presente | presente | 0/10 |

- 5 De la tabla 2 se desprende que entre los materiales metálicos de los nº 24 a 33, cuya composición química que se desvía de la condición especificada en la presente invención, los materiales metálicos de los nº 24, 26, 28, 32 y 33 tienen un hoyo que se forma después de transcurridas 200 horas. Por lo tanto, la resistencia a la formación de polvillo de metal es pobre en un entorno de gas sintético que contiene CO. Por otro lado, en ninguno de los materiales metálicos especificados en la presente invención se forma hoyo alguno y por consiguiente, estos
- 10 materiales metálicos tienen una excelente resistencia a la formación de polvillo de metal.

Ejemplo 2

- 15 Se funde un material metálico que tiene la composición química indicada en la tabla 1 empleando un horno de calentamiento por alta frecuencia con vacío y se fabrica una plancha metálica que tiene un grosor de 6 mm por forjado en caliente y laminado en caliente. Se somete la plancha metálica a un tratamiento térmico de solución sólida entre 1160 y 1230°C durante 5 minutos, se corta una parte de la misma para producir la probeta de ensayo. Del material metálico descrito en la tabla 1 se corta una probeta de ensayo, que mide 15 mm de anchura y 20 mm de longitud. Se mantiene esta probeta de ensayo en condiciones isotérmicas a 650°C en una atmósfera gaseosa de un
- 20 30 % de C₃H₈ y un 70 % de H₂ (porcentajes en volumen). Pasadas 10 horas se retira la probeta de ensayo y por observación visual y también por observación con microscopio óptico se examina la presencia de un hoyo formado en la superficie de dicha probeta de ensayo. Los resultados se recogen en la tabla 2.

De la tabla 2 se desprende que entre los materiales metálicos de los nº 24 a 33, cuya composición química que se desvía de la condición especificada en la presente invención, los materiales metálicos de los nº 24, de 26 a 28 y de 31 a 33 tienen un hoyo que se forma en el ensayo de 10 horas. Por lo tanto, la resistencia a la formación de polvillo de metal es pobre en un entorno de gas de hidrocarburos. Por otro lado, en ninguno de los materiales metálicos especificados en la presente invención se forma hoyo alguno y por consiguiente estos materiales metálicos tienen una excelente resistencia a la formación de polvillo de metal.

Ejemplo 3

Se funde un material metálico que tiene la composición química indicada en la tabla 1 empleando un horno de calentamiento por alta frecuencia con vacío y con cada material metálico se fabrican dos planchas metálicas, cada una de ellas tiene un grosor de 12 mm, una anchura de 50 mm y una longitud de 100 mm, por forjado en caliente y laminado en caliente. Se someten las planchas metálicas a un tratamiento térmico de solución sólida entre 1200°C durante 5 minutos, se corta una parte de las mismas para producir la probeta de ensayo.

Después, por un lado de la dirección longitudinal de la probeta de ensayo se prepara una arista o canto de tipo V, que tiene un ángulo de 30 grados y un grosor de raíz de 1,0 mm. A continuación, se somete a soldadura guiada la periferia de las probetas de ensayo sobre una plancha metálica comercial de SM400C especificada en la norma JIS G3106 (2004) que mide 25 mm de grosor, 150 mm de anchura y 150 mm de longitud empleando un electrodo revestido (de vaina fundente) de DNICrMo-3 especificado en la norma JIS Z3224 (1999). Después se realizan soldaduras multicapa de tipo TIG aplicando una aportación de calor de 6 kJ/cm empleando un alambre de soldar de tipo TIG de YNiCrMo-3 especificado en la norma JIS Z3334 (1999). Después de la soldadura recién mencionada, de cada probeta de ensayo se cortan diez probetas de ensayo para observar la microestructura transversal de la unión soldada, se pulen con brillo especular las secciones transversales de las mismas y se corroen. De este modo con un microscopio óptico de 500 aumentos se puede observar la presencia de fisuras en la HAZ. Los resultados se recogen en la tabla 2.

De la tabla 2 se desprende que en el material metálico nº 24, cuyo contenido de C se desvía de la condición especificada en la presente invención y en el material metálico nº 24, que no cumple la expresión (1), se observan fisuras en la HAZ. Se desprende además que en los materiales metálicos de los nº de 28 a 31, cuyos contenidos de Cu, Si y S se desvían de la condición especificada en la presente invención a pesar de que el contenido de C cumple la condición especificada, el efecto restringente de la fisuración de la HAZ es pequeño. Por otro lado, en ninguno de los materiales metálicos especificados en la presente invención, no se genera fisura alguna en la HAZ. Por consiguiente, la soldabilidad de los mismos es excelente.

Aplicabilidad industrial

Se proporciona un material metálico que tiene el efecto de restringir la reacción entre el gas de cementación y la superficie del metal, tiene una excelente resistencia a la formación de polvillo de metal, resistencia a la cementación y resistencia a la coquización y además tiene una soldabilidad mejorada. Este material metálico puede emplearse para componentes estructurales soldados de hornos de craqueo, hornos de reformado, hornos de calentamiento, intercambiadores de calor, etc. del refinado del petróleo, de plantas petroquímicas y similares y puede mejorar de modo significativo la durabilidad y la eficacia de funcionamiento de los aparatos.

REIVINDICACIONES

5 1. Un material metálico resistente a la cementación, caracterizado porque, en % en peso, consta de C: del 0,08 al 0,4 %, Si: del 0,6 al 2,0 %, Mn: del 0,05 al 2,5 %, P: el 0,04 % o menos, S: el 0,015 % o menos, Cr: del 18 al 30 %, Ni: el 20 % o más y menos del 30 %, Cu: del 0,5 al 10,0 %, Al: del 0,01 al 1 %, Ti: del 0,01 al 1 %, N: el 0,15 % o menos y O (oxígeno): el 0,02 % o menos, opcionalmente por lo menos un tipo de un componente elegido entre por lo menos un grupo del primer al quinto grupos descritos a continuación, el resto es Fe e impurezas y que cumple la expresión (1),

10
$$C \geq 0,062 \times Si + 0,033 \times Cu - 0,004 \times Cr + 0,043 \quad (1)$$

en la que los símbolos de los elementos de la expresión (1) representan el contenido de dichos elementos en % en peso;

15 primer grupo: Co: 10 % o menos,
segundo grupo: Mo: 2,5 % o menos y W: 5 % o menos,
tercer grupo: B: 0,1 % o menos, V: 0,5 % o menos, Zr: 0,1 % o menos, Nb: 2 % o menos y Hf: 0,5 % o menos,
cuarto grupo: Mg: 0,1 % o menos y Ca: 0,1 % o menos y
20 quinto grupo: Y: 0,15 % o menos, La: 0,15 % o menos, Ce: 0,15 % o menos y Nd: 0,15 % o menos.

2. El material metálico resistente a la cementación según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene del 22 al 30 % de Cr.