

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 868**

51 Int. Cl.:

C21D 6/00 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/48 (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2006 E 06851605 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 1941070**

54 Título: **Acero inoxidable austenítico**

30 Prioridad:

03.06.2005 US 687400 P
09.11.2005 US 270279

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.11.2015

73 Titular/es:

ATI PROPERTIES, INC. (100.0%)
1600 N.E. OLD SALEM ROAD
ALBANY, OR 97321, US

72 Inventor/es:

RAKOWSKI, JAMES, M. y
STINNER, CHARLES, P.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 551 868 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

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La presente divulgación se refiere a aceros inoxidables austeníticos. Más específicamente, la presente divulgación se refiere a aceros inoxidables austeníticos que tienen una resistencia a la fluencia mejorada y/o una resistencia a la corrosión mejorada cuando se someten a entornos a alta temperatura.

Descripción de los antecedentes de la tecnología

15 El aire a alta temperatura presenta un entorno particularmente corrosivo. Se pueden producir condiciones de corrosión incluso más agresivas si hay presente vapor de agua significativo.

20 La combinación de aire a alta temperatura y vapor de agua significativo es habitual en los dispositivos de generación de energía tales como, por ejemplo, las turbinas de gases, turbinas de vapor, y pilas de combustible y en los intercambiadores de calor y recuperadores que gestionan corrientes de gas usadas o generadas por dichos dispositivos de generación de energía, así como en equipos para el tratamiento, procesamiento o extracción de compuestos químicos o minerales a altas temperaturas. Por consiguiente, se han fabricado piezas de dichos dispositivos sometidos a estas condiciones a partir de diversos aceros inoxidables austeníticos.

25 Para mejorar la resistencia a la corrosión, los aceros inoxidables austeníticos incluyen diversas combinaciones de cromo, níquel, manganeso y otras adiciones aleantes. No obstante, los aceros inoxidables y ciertas aleaciones resistentes al calor que llevan cromo son susceptibles al ataque en aire a alta temperatura y en aire a alta temperatura que contiene vapor de agua. Este ataque adopta dos formas distintas. Los aceros inoxidables con un bajo contenido de aleación tales como, por ejemplo, el AISI de tipo 304 (nominalmente el 18 % en peso de cromo y el 8 % en peso de níquel, con el resto de hierro), sufren la oxidación acelerada en presencia de vapor de agua. La película de óxido de cromo de crecimiento lento es desplazada por unas escamas gruesas comprendidas por óxidos mixtos de hierro y de cromo que crecen rápidamente. El resultado es un deterioro rápido del metal por conversión en óxido. Los materiales con un alto contenido de aleación tales como, por ejemplo, los aceros inoxidables de hierro-cromo superferríticos y las superaleaciones de níquel-cromo, parecen ser inmunes a esta forma de ataque, pero se ha observado que sufren pérdida de peso durante su exposición a vapor de agua. El óxido que se forma sobre parte de los materiales con un alto contenido de aleación es óxido de cromo muy puro y es susceptible a la evaporación mediante la formación de oxihidróxidos de cromo volátiles. El resultado de esta pérdida de cromo por evaporación a la atmósfera es un nivel de agotamiento de cromo anormalmente elevado en el sustrato metálico y esto puede dar lugar a la pérdida de resistencia a la oxidación a alta temperatura. La transición entre los estados de corrosión anteriores es relativamente compleja, con aspectos de ambos estados observados en algunas aleaciones.

45 Además de la corrosión, los artículos y piezas en entornos a alta temperatura pueden sufrir fluencia. La fluencia es una deformación plástica no deseable de las aleaciones mantenidas durante largos periodos de tiempo a tensiones inferiores al límite elástico normal. Así, la fluencia puede afectar a ciertas piezas estructurales y otras piezas sometidas a tensiones elevadas y altas temperaturas en, por ejemplo, dispositivos de generación de energía y dispositivos relacionados, y en equipos y piezas para el procesamiento, tratamiento o extracción de compuestos químicos o minerales a alta temperatura, o para el tratamiento o procesamiento de aleaciones a alta temperatura. En dichas aplicaciones, con frecuencia es deseable que las piezas estén formadas de un material que tenga una resistencia sustancial a la corrosión en entornos a alta temperatura, y que también tenga una resistencia a la fluencia sustancial.

50 Se ha demostrado que el manganeso elemental aleante desempeña un papel a la hora de mitigar los efectos de la vaporización de óxido de cromo. Muchas especificaciones de acero inoxidable incluyen manganeso a niveles limitados al 2 % en peso o inferior, sin un nivel mínimo necesario. El manganeso en estos aceros no es una adición aleante intencionada sino que, en su lugar, está incluido en el acero como ingrediente fortuito derivado de los materiales de partida de chatarra. Un acero inoxidable austenítico adaptado para su uso en entornos con un alto contenido de vapor de agua y a alta temperatura que incluye una tolerancia apreciable de manganeso fortuito es la aleación NF709. La aleación NF709 está disponible en Nippon Steel Corporation en formas que incluyen tubos sin soldadura para aplicaciones de caldera. La composición de la aleación NF709, que se proporciona en la publicación Nippon Steel "Quality and Properties of NF709 Austenitic Stainless Steel for Boiler Tubing Applications" se muestra en la Tabla 1. La composición publicada especifica un límite de manganeso del 1,5 por ciento en peso, sin mínimo especificado. Según varios informes de investigación publicados sobre esta aleación, el contenido típico del manganeso comercial es del 1 por ciento en peso aproximadamente. En la Tabla 1 también se muestran algunos otros aceros inoxidables austeníticos. Las concentraciones elementales a lo largo de la presente descripción son porcentajes en peso basado en el peso total de la aleación a menos que se indique lo contrario. "NS" en la Tabla 1 indica que la especificación UNS particular no especifica una concentración para el elemento.

Tabla 1

	NF709	Tipo 201L	Esshete 1250	Nitronic 60	Tipo 309S	Tipo 310S
Número UNS	ninguno	S20100	S21500	S21800	S30908	S31008
Carbono	0,10 max	0,03 max	0,06-0,15	0,10 max	0,08 max	0,08 max
Molibdeno	1,0-2,0	NS	0,8-1,2	NS	NS	NS
Cromo	19,0-23,0	16-18	14-16	16-18	22-24	24-26
Níquel	22,0-28,0	3,5-5,5	9-11	8-9	12,15	19-22
Niobio	0,10-0,40	0,75-1,25	0,75-1,25	NS	NS	NS
Manganeso	1,50 max	5,5-7,5	5,5-7,5	7-9	2,0 max	2,0 max
Silicio	NS	NS	NS	3,5-4,5	0,75 max	0,75 max
Titanio	0,02-0,20	NS	NS	NS	NS	NS
Nitrógeno	0,10-0,25	0,25 max	NS	0,08-0,18	NS	NS

Con referencia a la Tabla 1, el acero inoxidable AISI básico de Tipo 201 es similar a los aceros inoxidables convencionales de cromo 18-níquel 8, pero con una fracción de níquel sustituida por manganeso para reducir el coste de la aleación. En general, la aleación de Tipo 201 no posee suficiente fluencia y resistencia a la oxidación para su uso a temperaturas elevadas. Materiales más aleados como la familia de aleaciones NITRONIC®, la aleación Esshete 1250 y la aleación 21-6-9 (UNS S21900), incluyen bajos niveles de níquel (porcentaje máximo de aproximadamente el 11 en peso) y niveles de manganeso significativos (5-10 por ciento en peso), y normalmente están diseñados para una alta resistencia a la fluencia y una resistencia medioambiental moderada. Los aceros inoxidables resistentes al calor disponibles en el mercado tales como los AISI de tipo 309S y 310S generalmente incluyen manganeso a niveles de hasta el 2 por ciento en peso aproximadamente. Estas aleaciones son algo deficientes en términos de estabilidad metalúrgica, que puede estar ligada a sus composiciones básicas en la medida en que la proporción de níquel-cromo para estos dos grados produce la formación de cantidades significativas de fases frágiles a temperaturas típicas de uso.

Un artículo de Philip J Maziasz et al.: "Austenitic stainless steels and alloys with improved high-temperature performance for advanced microturbine recuperators" (Proceedings Of The Asme Turbo Expo 2004, vol. 6, 14 de junio de 2004 (2004-06-14), páginas 131-143, XP009097054 Viena, Austria) resume los datos de fluencia y de corrosión a alta temperatura para un acero comercial 347 con el procesamiento modificado para una mejor resistencia a la fluencia, y para las aleaciones comerciales avanzadas con una fluencia y una resistencia a la corrosión significativamente superiores, incluyendo las aleaciones NF709, HE120.

Sería ventajoso proporcionar aceros inoxidables austeníticos que tengan una mejor resistencia a la fluencia a alta temperatura y/o resistencia al ataque corrosivo en aire a alta temperatura y/o en aire a alta temperatura que contiene niveles apreciables de vapor de agua. Por ejemplo, de forma ventajosa se podrían emplear aceros inoxidables que presentan una resistencia a la corrosión sustancial en aire a alta temperatura que incluye vapor de agua en, por ejemplo, piezas de dispositivos de generación de energía que incluyen, por ejemplo, turbinas de gases, turbinas de vapor, y pilas de combustible, que están sometidas a entornos muy corrosivos con un alto contenido de vapor de agua a alta temperatura. Dichas piezas incluyen intercambiadores de calor, recuperadores, tubos, tuberías, y ciertas piezas estructurales. Las aleaciones que presentan una resistencia sustancial a la corrosión en aire a alta temperatura también se pueden aplicar de forma ventajosa en ciertos dispositivos para el procesamiento, tratamiento, o extracción de compuestos químicos o minerales a alta temperatura, o para el procesamiento o tratamiento de aleaciones a alta temperatura. Los aceros inoxidables que presentan tanto una resistencia a la fluencia sustancial a alta temperatura como una resistencia a la corrosión significativa se podrían adaptar de forma ventajosa para su uso en piezas de los dispositivos anteriores que están sometidos a altas tensiones.

Sumario

La invención proporciona un acero inoxidable austenítico de acuerdo con la reivindicación 1 de las reivindicaciones anexas.

De acuerdo con la presente divulgación, se proporcionan aceros inoxidables austeníticos que tienen una resistencia de fluencia a alta temperatura mejorada y/o una resistencia a la corrosión mejorada cuando se exponen a un entorno de aire a alta temperatura. Como se usa en el presente documento, "alta temperatura" se refiere a temperaturas que superan los 100 °F aproximadamente (37,8 °C aproximadamente). De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un acero inoxidable austenítico que incluye: del 0,05 al 0,2 de carbono, del 0,08 al 0,2 de nitrógeno, del 20 al 23 de cromo, del 25 al 27 de níquel, del 1 al 2 de molibdeno, del 1,6 al 4,0 de manganeso, del 0,20 al 0,75 de niobio, del 0 hasta el 0,1 de titanio, hierro, e impurezas fortuitas. En ciertas realizaciones no limitantes, el acero inoxidable austenítico además incluye uno o más de los siguientes elementos: superior al 0 hasta el 0,50 de silicio, superior al 0 hasta el 0,30 de aluminio, superior al 0 hasta el 0,02 de azufre, superior al 0 hasta el 0,05 de fósforo, superior al 0 hasta el 0,1 de zirconio, y superior al 0 hasta el 0,1 de vanadio. De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, el contenido de titanio y/o aluminio del acero es no superior al 0,1 % en peso.

Como se usa en el presente documento, la utilización de "hasta el" sin referencia a un límite inferior incluye la ausencia del elemento de referencia. Además, como se usa en el presente documento, "no superior al" con referencia al contenido de titanio y aluminio incluye la ausencia de estos elementos.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente divulgación, se proporciona un acero inoxidable austenítico que está constituido esencialmente por lo siguiente: del 0,05 al 0,2 de carbono, del 0,08 al 0,2 de nitrógeno, del 20 al 23 de cromo, del 25 al 27 de níquel, del 1 al 2 de molibdeno, del 1,6 al 4,0 de manganeso, del 0,20 al 0,75 de niobio, hasta el 0,1 de titanio, hasta el 0,50 de silicio, hasta el 0,30 de aluminio, hasta el 0,02 de azufre, hasta el 0,05 de fósforo, hasta el 0,1 de zirconio, hasta el 0,1 de vanadio, hierro, e impurezas fortuitas.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente divulgación, se proporciona un acero inoxidable austenítico constituido por: del 0,05 al 0,2 de carbono, del 0,08 al 0,2 de nitrógeno, del 20 al 23 de cromo, del 25 al 27 de níquel, del 1 al 2 de molibdeno, del 1,6 al 4,0 de manganeso, del 0,20 al 0,75 de niobio, hasta el 0,1 de titanio, hasta el 0,50 de silicio, hasta el 0,30 de aluminio, hasta el 0,02 de azufre, hasta el 0,05 de fósforo, hasta el 0,1 de zirconio, hasta el 0,1 de vanadio, hierro, e impurezas fortuitas.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un artículo de fabricación que incluye un acero inoxidable austenítico que tiene una composición de acuerdo con la presente divulgación. Realizaciones no limitantes del artículo de fabricación incluyen, por ejemplo, dispositivos de generación de energía y piezas de dichos dispositivos. Por ejemplo, el artículo de fabricación se puede seleccionar de una turbina de gases, una turbina de vapor, una pila de combustible, un intercambiador de calor, un recuperador, un tubo, una tubería, una pieza estructural y otras piezas de cualquiera de esos dispositivos. Otros ejemplos del artículo de fabricación incluyen equipos o tuberías, tubos y otras piezas de equipos para el procesamiento, tratamiento, o extracción de compuestos químicos y minerales a alta temperatura, o para el procesamiento y tratamiento de aleaciones a alta temperatura.

El lector apreciará los detalles anteriores, además de otros, tras considerar la siguiente descripción detallada de ciertas realizaciones no limitantes dentro de la presente divulgación. El lector también puede comprender ventajas y detalles adicionales tras evaluar o usar aleaciones y artículos de fabricación dentro de la presente divulgación.

Breve descripción de los dibujos

Las características y ventajas de las aleaciones y los artículos descritos en el presente documento se pueden comprender mejor en referencia a los dibujos acompañantes en los que:

La Figura 1 es una gráfica de la variación del peso con el tiempo de muestras de aleaciones expuestas a 1300 °F (704 °C) en aire que contiene el 10 % de vapor de agua.

La Figura 2 es una gráfica de la variación del peso con el tiempo de muestras de aleaciones expuestas a 1400 °F (760 °C) en aire que contiene el 7 % de vapor de agua.

La Figura 3 es una gráfica de la variación del peso con el tiempo de muestras de aleaciones expuestas a 1500 °F (815 °C) en aire que contiene el 7 % de vapor de agua.

La Figura 4(a) y 4(b) son micrografías de escamas de óxido formadas sobre muestras de aleaciones expuestas a entornos a alta temperatura que incluyen vapor de agua.

La Figura 5 es una gráfica de la composición de óxido, medida como relación molar de MnO a Cr₂O₃, para diversas aleaciones sometidas a entornos a alta temperatura que incluyen vapor de agua.

La Figura 6 es una gráfica del contenido de cromo de dos muestras de aleación en función de la profundidad en la muestra.

La Figura 7 es una gráfica del contenido de cromo de dos muestras de aleación en función de la profundidad en la muestra.

La Figura 8 es una gráfica de la composición de óxido, medida como relación molar de MnO a Cr₂O₃, para muestras con un alto contenido de manganeso y bajo contenido de manganeso sometidas a entornos a alta temperatura que incluyen el 7 % de vapor de agua, y

La Figura 9 es una gráfica de la variación del peso con el tiempo de muestras de aleaciones expuestas a 1400 °F (760 °C) en aire que contiene el 10 % de vapor de agua.

Descripción de ciertas realizaciones no limitantes

Aparte de en los ejemplos operativos, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de procesamiento y similares usados en la presente descripción y en las reivindicaciones se debe entender que está modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, cualquier parámetro numérico expuesto en la siguiente descripción y en las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener en las aleaciones y artículos de acuerdo con la presente divulgación. Como mínimo, y no como intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se debe interpretar al menos en vista del número de dígitos significativos presentados y con la aplicación de técnicas de redondeo convencionales.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el ámbito amplio de la presente divulgación son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en cualquier ejemplo específico del presente documento se presentan con tanta precisión como sea posible. No obstante, cualquier valor numérico contiene ciertos errores inherentes, tales como, por ejemplo, errores del equipo y/o del operario, como resultado necesario de la desviación típica encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo. Además, se debe entender que cualquier intervalo mencionado en el presente documento se pretende que incluya los límites del intervalo de todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" está previsto que incluya todos los subintervalos entre (e incluido) el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

Como se ha descrito anteriormente, ciertos aceros inoxidables austeníticos se han usado en artículos y piezas expuestas a aire a alta temperatura o a aire a alta temperatura que contiene vapor de agua significativo. Las piezas sometidas a dichas condiciones incluyen, por ejemplo, piezas afectadas de dispositivos de generación de energía, tales como turbinas de gases, turbinas de vapor, y pilas de combustible, intercambiadores de calor y recuperadores y en equipos y piezas para el procesamiento, tratamiento o extracción de compuestos químicos y minerales a alta temperatura, o el procesamiento o tratamiento de aleaciones a alta temperatura. No obstante, estos aceros aún padecen un nivel de ataque corrosivo cuando se someten durante tiempo a estas condiciones. Por consiguiente, los presentes inventores se comprometieron a determinar si ciertas químicas del acero inoxidable austenítico modificado mejoraban adicionalmente la resistencia a la corrosión en entornos a alta temperatura. Como se describe en profundidad a continuación, los inventores determinaron que aleaciones que contienen el 1,5 % en peso o inferior de manganeso están sometidas a evaporación de escamas de óxido y su degradación posterior en aire que contiene vapor de agua. El trabajo de los inventores se centró en parte en ciertas químicas de nuevos aceros inoxidables austeníticos que incluyen más del 1,5 % en peso de manganeso, junto con niveles apreciables de cromo y níquel. Como resultado de su trabajo, los presentes inventores concluyeron que un acero inoxidable austenítico que tiene la composición amplia y, más preferentemente, la composición nominal listada en la Tabla 2 tendría una resistencia sustancial a la evaporación de escamas de óxido de cromo en entornos de aire a alta temperatura y en entornos de aire a alta temperatura que incluyen vapor de agua. El contenido de manganeso de la aleación propuesta está controlado a un nivel mínimo, que se comprobó que mejora significativamente la resistencia al ataque corrosivo a alta temperatura.

Tabla 2

	Mínimo	Máximo	Nominal
Carbono	0,05	0,2	0,10
Nitrógeno	0,08	0,2	0,15
Cromo	20	23	20,5
Níquel	25	27	25,5
Molibdeno	1	2	1,5
Manganeso	1,6	4,0	1,6
Silicio	0	0,50	0,30
Aluminio	0	0,30	0,25
Azufre	0	0,02	0,005
Fósforo	0	0,05	0,03
Niobio	0,20	0,75	0,6
Titanio	0	0,1	-
Circonio	0	0,1	-
Vanadio	0	0,1	-

La Tabla 3 proporciona información acerca de varias aleaciones evaluadas durante el ensayo. Todos los especímenes se fundieron y posteriormente se enrollaron en un medidor de lámina. Los especímenes 1 y 3 eran especímenes de laboratorio, el espécimen 2 se preparó en forma de bobina piloto y el espécimen 4 era un espécimen de planta preparado como bobina de producción. Los especímenes 1, 3 y 4 se prepararon con el objetivo del 1,0 % en peso de manganeso y el espécimen 2 se preparó con el objetivo del 1,6 % en peso de manganeso. El espécimen 2 está dentro del ámbito de la invención. Los especímenes 1, 3 y 4 son comparativos.

Tabla 3

	Especimen 1	Especimen 2	Especimen 3	Especimen 4
Carbono	0,10	0,087	0,076	0,078
Molibdeno	1,54	1,53	1,54	1,50
Cromo	20,01	21,0	20,19	20,4
Níquel	25,42	26,0	25,57	26,0
Niobio	0,65	0,30	0,30	0,34

Manganeso	0,99	1,61	1,03	0,99
Titanio	0,077	0,01	-	0,02
Nitrógeno	0,143	0,10	0,13	0,1

Una comparación de las variantes del 1,6 y del 1,0 % en peso de manganeso (nominal) listados en la Tabla 3 como especímenes 2 y 4, respectivamente, muestran que la versión con un menor contenido de manganeso es significativamente más susceptible a la evaporación de escamas de óxido en aire humidificado, en particular a temperaturas superiores. Esto podría dar lugar a un ataque medioambiental significativo con el tiempo. Los ensayos se realizaron de la forma siguiente.

Las muestras se expusieron en el intervalo de temperaturas 1300-1500°F (704-815°C) en aire húmedo. Como se muestra en la Figura 1, tanto la muestra con un alto contenido de manganeso (aproximadamente el 1,6 % en peso de manganeso, espécimen 2) como la muestra con un bajo contenido de manganeso (aproximadamente el 1,0 % en peso de manganeso, espécimen 3) presentaban unas cinéticas de oxidación similares en términos de variación de peso (mg/cm²) con el tiempo cuando se exponen a 1300 °F (704 °C) en aire que contiene el 10 % de vapor de agua. La muestra de bajo contenido de manganeso en general presentaba una ganancia de peso ligeramente inferior, con un comportamiento algo irregular.

La Figura 2 muestra la variación de peso con el tiempo para muestras de aleaciones de alto contenido de manganeso (especimen 2) y de bajo contenido de manganeso (especimen 4) cuando las muestras se exponen a 1400 °F (760 °C) en aire que contiene el 7 % de vapor de agua. Las muestras presentaban unas cinéticas de oxidación significativamente diferentes en estas condiciones. La muestra de alto contenido de manganeso ganaba peso rápidamente durante la parte inicial del ensayo, pero a continuación la ganancia de peso se reducía significativamente. Después de completar el ensayo de 5000 horas, las dos muestras presentaban una ganancia de peso esencialmente idéntica.

La Figura 3 muestra la variación de peso con el tiempo para muestras de aleaciones de alto contenido de manganeso (especimen 2) y de bajo contenido de manganeso (especimen 4) cuando las muestras se exponen a 1500 °F (815 °C) en aire que contiene el 7 % de vapor de agua. La curva muestra que la muestra de menor contenido de manganeso presentaba una evaporación de escamas de óxido significativa durante el periodo de ensayo. La aleación de mayor contenido de manganeso no presentaba la misma variación de peso a lo largo de la exposición limitada del ensayo.

Se montaron, pulieron y examinaron muestras sometidas a 5000 horas de exposición total en condiciones de 1300°F (704°) y 1400°F (760°C). Las escamas de óxido que se forman sobre las muestras de alto contenido de manganeso parecían delgadas, compactas y esencialmente sin rasgos distintivos. La variante de bajo contenido de manganeso presentaba la formación de huecos a subescala después de su exposición a 1300 °F (704 °C) en aire húmedo. Las escamas de óxido sobre estos huecos, mostradas en la Figura 4a, eran ligeramente más gruesas que las escamas en otras partes. Había presentes nódulos de óxido dispersos sobre las muestras de bajo contenido de manganeso expuestas a aire húmedo a 1400 °F (760 °C). En la Figura 4b se muestran ejemplos de los nódulos. Numerosos nódulos "emergentes" pequeños parecen estar en proceso de alterar la escama de óxido.

También se examinaron muestras con una lupa después de exponerlas a aire que contiene vapor de agua a 1500 °F. Se observó que se formaban nódulos pequeños de óxidos mixtos en la escama de óxido sobre la muestra con bajo contenido de manganeso (1,0 % en peso de manganeso aproximadamente, espécimen 4) después de 3000 horas aproximadamente. Las muestras de bajo contenido de manganeso de nuevo se volvieron a examinar con una lupa después de 8000 horas de exposición aproximadamente y se comprobó que los nódulos de óxido habían crecido significativamente de tamaño. La muestra de alto contenido de manganeso (1,6 % en peso de manganeso aproximadamente, espécimen 2) se examinó a las 3500 horas aproximadamente y no se observaron nódulos en la escama de óxido.

Se usó microanálisis en microscopio electrónico de barrido (SEM) para estudiar el contenido compositivo general de las escamas de óxido. Las escamas eran relativamente delgadas (2-3 µm), lo que dificultaba la extracción de un perfil compositivo detallado. Las mediciones en general estaban limitadas a sitios próximos a la interfase escama/aleación y próximos a la interfase escama/gas. Se observó que la aleación de alto contenido de manganeso (especimen 2) presentaba una segregación de manganeso significativamente superior entre la aleación y la escama. Véase Figura 5, que representa la composición de óxido, medida como relación molar de MnO a Cr₂O₃, como se determina usando espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (XEDS) en SEM (semicuantitativos) para varias muestras en la interfase escama/aleación y en la interfase escama/gas. El material de bajo contenido de manganeso no presentaba saturación de manganeso (es decir, una relación de MnO/Cr₂O₃ de 1,0) en la interfase de escama/gas a 1300 °F (704 °C) y estaba saturada al límite a 1400 °F (760 °C). Se cree que conseguir la saturación de manganeso en la espinela es importante para proporcionar resistencia a la evaporación.

Se usó la misma técnica (XEDS en SEM, cuantificada usando métodos a base de patrones y sin patrones) para determinar el nivel y grado de agotamiento de cromo en el metal subyacente después de su exposición a aire a alta

temperatura que incluye vapor de agua. La Figura 6 representa la concentración de cromo en función de la profundidad en la superficie de la muestra para muestras de alto contenido de manganeso y bajo contenido de manganeso, procedentes de los especímenes 2 y 4, respectivamente, expuestas durante 5000 horas a 1300 °F (704 °C) en aire que contiene el 10 % de vapor de agua. El agotamiento observado para la muestra de bajo contenido de manganeso es significativamente superior en términos de concentración de cromo directamente adyacente a la interfase escama/metal. La profundidad del agotamiento de las muestras no parece ser diferente de forma apreciable. Los perfiles de cromo derivados de cada muestra parecen extremadamente agudos, lo que indica que el cromo no se puede difundir rápidamente desde el interior de la muestra hacia la interfase escama/aleación.

La Figura 7 es una gráfica de la concentración de cromo en función de la profundidad en la superficie de la muestra para muestras de alto contenido de manganeso y bajo contenido de manganeso, los especímenes 2 y 4, respectivamente, expuestas durante 5000 horas a 1400 °F (760 °C) en aire que contiene el 7 % de vapor de agua. Como con la Figura 6, el agotamiento de cromo para la muestra de bajo contenido de manganeso fue significativamente superior que para la muestra de alto contenido de manganeso en la interfase escama/metal. Se observó que el efecto de agotamiento de cromo a 1400 °F (760 °C) no es esencialmente superior en términos de contenido de cromo terminal en la interfase escama/aleación con respecto al que se muestra en la Figura 6, pero el gradiente mostrado en la Figura 7 alcanza mucha mayor profundidad en el sustrato. Esto se puede haber producido debido a que la difusión del cromo en el metal es suficientemente rápida a 1400 °F (760 °C) para deslocalizar los efectos del agotamiento del cromo debido a la oxidación.

La Figura 8 es una gráfica que muestra la composición de óxido, medida como relación molar de MnO a Cr₂O₃, usando XEDS en SEM (semicuantitativa) para muestras de alto contenido de manganeso y bajo contenido de manganeso, derivadas de los especímenes 2 y 4, respectivamente, sometidas a aire a alta temperatura que contiene el 7 % de vapor de agua. Las mediciones se tomaron en la interfase escama/aleación y en la interfase escama/gas. Las evaluaciones realizadas después de su exposición al aire a 1300°F (704°C) y a 1400°F (760°C) se realizaron después de 5000 horas de tiempo de exposición aproximadamente. Las realizadas después de su exposición a 1500°F (815°C) se realizaron después de 3000 horas de tiempo de exposición aproximadamente. El material de bajo contenido de manganeso no presentaba saturación de manganeso (es decir, una relación MnO/Cr₂O₃ de 1,0) en la interfase escama/gas a 1300°F (704°C) y a 1500°F (815°C) y estaba saturada al límite a 1400°F (760°C).

Se prepararon una serie de especímenes de aleaciones de mayor contenido de manganeso para evaluar cómo responde la resistencia a la oxidación a mayores niveles de manganeso. La Tabla 4 muestra la composición química de los especímenes adicionales, con la referencia de especímenes 5 y 6.

Tabla 4

	Especímen 5	Especímen 6
Carbono	0,04	0,03
Manganeso	2,04	3,82
Fósforo	0,006	0,006
Azufre	0,0069	0,003
Silicio	0,26	0,17
Cromo	19,4	19,81
Níquel	23,19	23,22
Aluminio	0,07	0,17
Molibdeno	1,2	1,25
Cobre	0,010	0,010
Titanio	0,004	0,004
Nitrógeno	0,051	0,058
Niobio	0,39	0,39

La Figura 9 es una gráfica de la variación del peso de la muestra con el tiempo para muestras de las aleaciones del espécimen 2 (1,61 % en peso de manganeso), espécimen 5 (2,04 % en peso de manganeso) y especímenes 6 (3,82 % en peso de manganeso) expuestas a 1400 °F (760 °C) en aire que contiene el 7 % de vapor de agua. Los resultados indican que niveles más elevados de manganeso producen mayores ganancias de peso iniciales mediante la formación de escamas de óxido. Aunque las ganancias de peso mostradas en la Figura 9 no parecen ser un problema, se cree que niveles de manganeso más elevados, por encima del 4 % en peso aproximadamente, producirían una mayor formación de escamas y mayores ganancias de peso y el consiguiente resultado indeseable de la espalación del material.

Se prepararon los especímenes 7 y 8 adicionales en la Tabla 5. Los especímenes incluían menos del 0,1 % peso de titanio. Los especímenes 7 y 8 también incluían menos del 0,1 % en peso de aluminio.

Tabla 5

	Espécimen 7	Espécimen 8
Carbono	0,086	0,088
Molibdeno	1,54	1,52
Cromo	20,99	20,95
Níquel	25,92	26,02
Niobio	0,30	0,30
Manganeso	1,61	1,79
Titanio	0,010	0,01
Nitrógeno	0,0955	0,1130
Silicio	0,41	0,40
Azufre	<0,01	<0,01
Aluminio	<0,01	<0,01
Boro	0,0033	0,0029

Como se ha descrito anteriormente, aceros inoxidables austenítico sometidos a altas temperaturas durante periodos prolongados pueden estar sometidos a fluencia. La mayoría de aceros inoxidables austeníticos incluyen niveles relativamente bajos de titanio y aluminio para facilitar la desoxidación del metal fundido durante la fusión y el colado. Estos elementos también precipitan en forma de nitruros y, posiblemente, fases intermetálicas en estado sólido. Estas fases precipitadas son muy difíciles o poco prácticas de disolver durante su procesamiento. La formación excesiva de nitruros tendrá el efecto de reducir el nivel de nitrógeno en la solución sólida, que reducirá la resistencia a la fluencia de la aleación. Los nitruros y las fases intermetálicas también pueden dificultar el procesamiento, en particular cuando el acero se forma mediante plegado o estampado en figuras de piezas.

Por consiguiente, para mejorar la resistencia a la fluencia y la conformabilidad de la aleación durante el plegado, estampado y etapas de procesamiento mecánico similares, una química preferida para los aceros inoxidables austeníticos de la presente divulgación incluye al menos una no superior al 0,1 % en peso de titanio y no superior al 0,1 % en peso de aluminio. Más preferentemente, para una mejor resistencia a la fluencia y la conformabilidad, los aceros inoxidables austeníticos de la presente divulgación incluyen no superior al 0,1 % en peso de titanio y no superior al 0,1 % en peso de aluminio.

Sobre la base de lo anterior, un acero inoxidable austenítico que tiene las químicas investigadas y que incluye manganeso a niveles del 1,6 % en peso hasta el 4 % peso aproximadamente debe presentar una resistencia ventajosa al ataque en aire a alta temperatura, que puede incluir vapor de agua significativo y sin sufrir una formación excesiva de escamas y espalación. Más específicamente, se proponen las composiciones de aleaciones amplias y nominales mostradas en la Tabla 2 como aceros inoxidables austeníticos con una resistencia sustancial al ataque corrosivo en aire a alta temperatura y en aire a alta temperatura que incluye vapor de agua. Un nivel de manganeso preferido es de al menos el 1,6 hasta el 4 % peso aproximadamente y un nivel de manganeso más preferido es de al menos el 1,6 hasta el 2,0 % en peso de manganeso aproximadamente.

Una química de aleación adicional propuesta que tiene una mejor resistencia a la fluencia y una conformabilidad mejorada tiene la química general mostrada en la Tabla 2, pero incluye no superior al 0,1 % en peso de titanio y/o no superior al 0,1 % en peso de aluminio. La mejora esperada en la resistencia a la fluencia resultante de los límites sobre el contenido de titanio y/o aluminio se puede presentar con una aleación que tiene una mejor resistencia a la corrosión a alta temperatura suministrada por el control del contenido de manganeso a un intervalo del 1,6 % en peso hasta el 4 % en peso aproximadamente. Por consiguiente, la aleación en la siguiente Tabla 6 debe presentar unas propiedades ventajosas de resistencia a la fluencia y conformabilidad y una química preferida incluye no superior al 0,1 % en peso de titanio y no superior al 0,1 % en peso de aluminio.

Tabla 6

	Mínimo	Máximo
Carbono	0,05	0,2
Nitrógeno	0,08	0,2
Cromo	20	23
Níquel	25	27
Molibdeno	1	2
Manganeso	1,6	4,0
Silicio	0	0,50
Aluminio *	0	0,30

Azufre	0	0,02
Fósforo	0	0,05
Niobio	0,20	0,75
Titanio *	0	0,1
Circonio	0	0,1
Vanadio	0	0,1
* Al menos uno de Ti y Al es no superior al 0,1		

Una aleación que presenta una resistencia a la fluencia a alta temperatura ventajosa, una conformabilidad mejorada y una resistencia ventajosa al ataque corrosivo en aire a alta temperatura que incluye vapor de agua tendrá la composición mostrada en la Tabla 6 y en la que la composición se controla adicionalmente de forma que el contenido de manganeso es del 1,6 hasta el 4,0 % en peso aproximadamente y preferentemente es de al menos el 1,6 hasta el 2,0 % en peso aproximadamente. Dicha aleación se podría explicar de forma ventajosa en la fabricación, por ejemplo, de piezas estructurales u otras piezas de los dispositivos de generación de energía mencionados previamente y de los dispositivos de procesamiento, tratamiento o extracción que están sometidos a tensiones y expuestos a aire a alta temperatura que incluye vapor de agua.

Los especímenes de los nuevos aceros inoxidables austeníticos resistentes a la corrosión desvelados en el presente documento se pueden fabricar por medios convencionales, tales como la técnica convencional de fusión de chatarra al vacío y otros materiales de alimentación. Los especímenes resultantes se pueden procesar mediante técnicas convencionales en lingotes, planchas, placas, bobinas, láminas y otros artículos intermedios y a continuación se pueden procesar adicionalmente en artículos de fabricación finales. La conformabilidad mejorada de la realizaciones de las aleaciones dentro de la presente invención que incluyen no superior al 0,1 % en peso de titanio y/o no superior al 0,1 % en peso de aluminio permite productos fresados planos (tales como una banda, lámina, placa, bobina, y similares) formados a partir de las aleaciones para su procesamiento posterior en artículos que tienen formas relativamente complicadas. Esta característica de las aleaciones es una ventaja con respecto a la aleación NF709, que tiene una conformabilidad más limitada y habitualmente solo se ha procesado mediante extrusión en tuberías sin soldadura.

Los nuevos aceros inoxidables austeníticos de acuerdo con la presente divulgación se pueden usar en cualquier aplicación y entorno adecuado, pero las aleaciones son adecuadas en particular para su uso en equipos y piezas sometidas a altas temperaturas durante periodos prolongados, o tanto a altas temperaturas como a un contenido de vapor de agua significativo. Por ejemplo, la resistencia a la fluencia y/o la resistencia a la corrosión a alta temperatura de las aleaciones desveladas en el presente documento las hacen adecuadas en particular para su uso en: tubos, tuberías, piezas estructurales, y otras piezas de equipos adaptados para el procesamiento, tratamiento o extracción de compuestos químicos o minerales a alta temperatura, o el procesamiento o tratamiento de aleaciones a alta temperatura, tubos, tuberías, piezas estructurales, y otras piezas de dispositivos de generación de energía, tales como, por ejemplo, turbinas de gas, turbinas de vapor, y pilas de combustible, y piezas de intercambiadores de calor, recuperadores y otros equipos de gestión de corrientes de gas usados o generados por dispositivos de generación de energía. Otras aplicaciones para las aleaciones descritas en este documento serán evidentes para los expertos al considerar la presente descripción de las aleaciones.

REIVINDICACIONES

1. Acero inoxidable austenítico que comprende, en porcentajes en peso basado en el peso total del acero: del 0,05 al 0,2 de carbono, del 0,08 al 0,2 de nitrógeno, del 20 al 23 de cromo, del 25 al 27 de níquel, del 1 al 2 de molibdeno, del 1,6 al 4,0 de manganeso, del 0,20 al 0,75 de niobio, del 0 hasta el 0,1 de titanio, del 0 hasta el 0,50 de silicio, del 0 hasta el 0,30 de aluminio, del 0 hasta el 0,02 de azufre, del 0 hasta el 0,05 de fósforo, del 0 hasta el 0,1 de zirconio, el resto de hierro, del 0 hasta el 0,1 de vanadio, el resto hierro e impurezas fortuitas.
2. El acero inoxidable austenítico de la reivindicación 1 que comprende al menos uno de los siguientes, en porcentajes en peso basado en el peso total del acero: superior al 0 hasta el 0,50 de silicio, superior al 0 hasta el 0,30 de aluminio, superior al 0 hasta el 0,02 de azufre, superior al 0 hasta el 0,05 de fósforo, superior al 0 hasta el 0,1 de zirconio y superior al 0 hasta el 0,1 de vanadio.
3. El acero inoxidable austenítico de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2 en el que al menos uno del titanio y el aluminio están limitados a no superior al 0,1 % en peso, basado en el peso total del acero.
4. El acero inoxidable austenítico de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2 que comprende, en porcentajes en peso basado en el peso total del acero: al menos uno de no superior al 0,1 de titanio y no superior al 0,1 de aluminio.
5. Un artículo de fabricación que incluye una pieza fabricada de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
6. El artículo de fabricación de la reivindicación 5, en donde el artículo de fabricación es uno de un dispositivo de generación de energía y un dispositivo para el procesamiento o tratamiento de al menos uno de un compuesto químico, un mineral o una aleación.
7. El artículo de fabricación de la reivindicación 5, en donde el artículo de fabricación se selecciona del grupo constituido por una turbina de gases, una turbina de vapor, una pila de combustible y piezas para cualquiera de estos artículos.
8. El artículo de fabricación de la reivindicación 5, en donde el artículo de fabricación es un dispositivo o una pieza que recibe gases usados o generados mediante un dispositivo de generación de energía.
9. El artículo de fabricación de la reivindicación 5, en donde el artículo de fabricación es uno de un intercambiador de calor, una pieza de un intercambiador de calor, un recuperador y una pieza de un recuperador.
10. El artículo de fabricación de la reivindicación 5, en donde el artículo de fabricación es una pieza de un dispositivo adaptado para al menos uno de:
procesamiento a alta temperatura de al menos uno de un compuesto químico, un mineral o una aleación, tratamiento a alta temperatura de al menos uno de un compuesto químico, un mineral o una aleación, o extracción a alta temperatura de al menos uno de un compuesto químico, un mineral o una aleación.

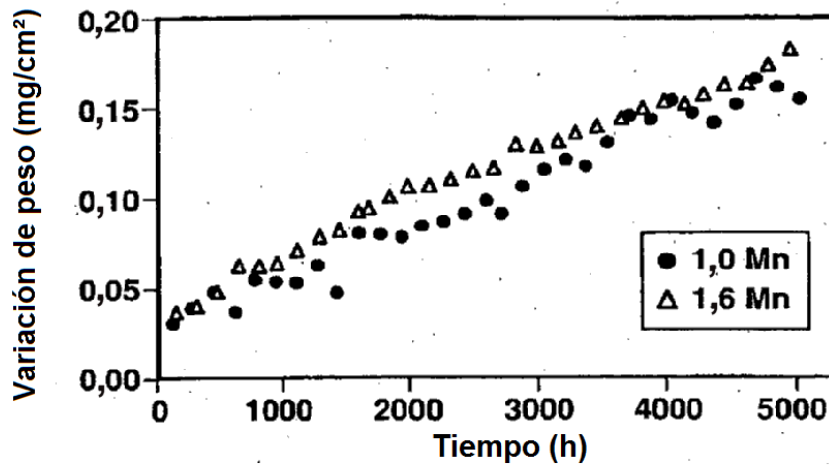


FIG. 1

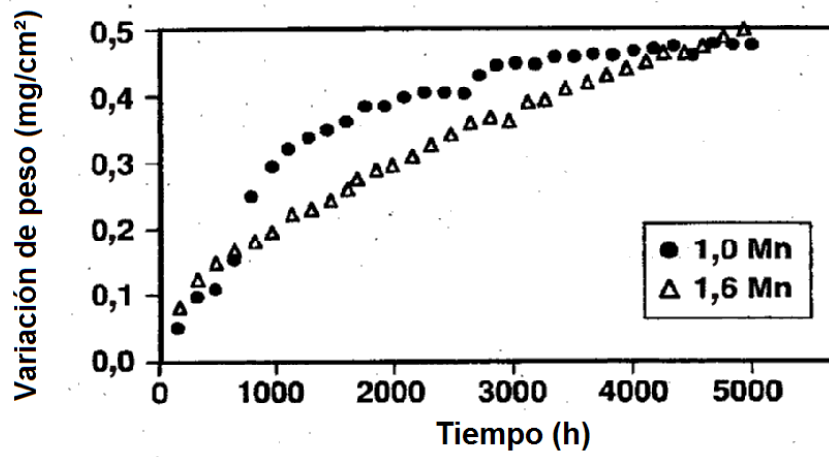


FIG. 2

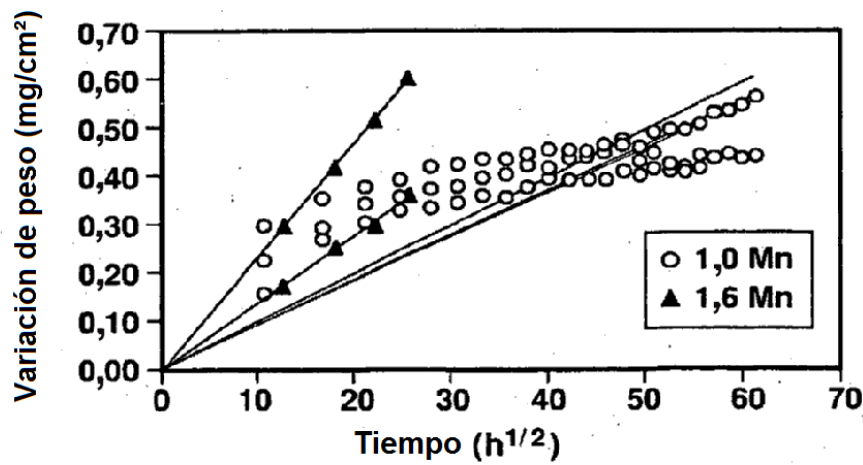


FIG. 3

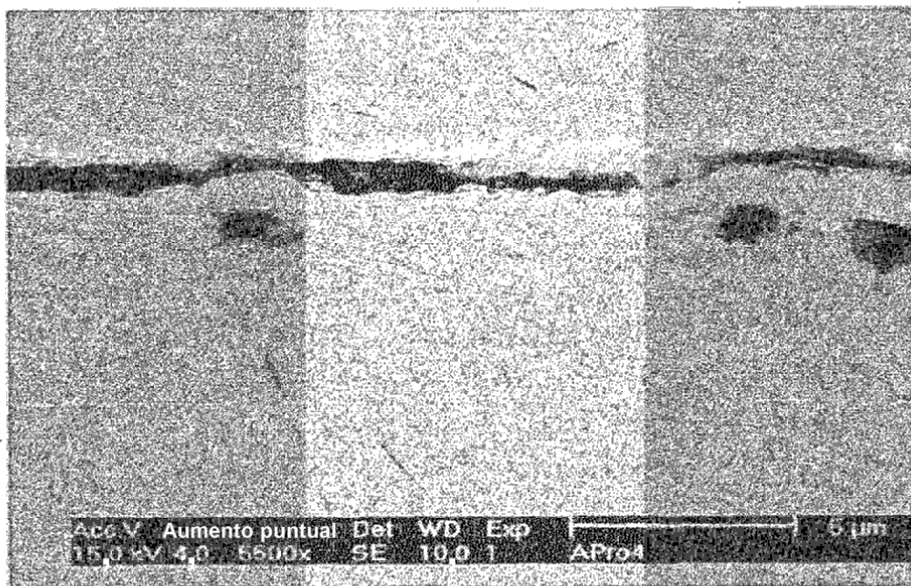


FIG. 4 (a)

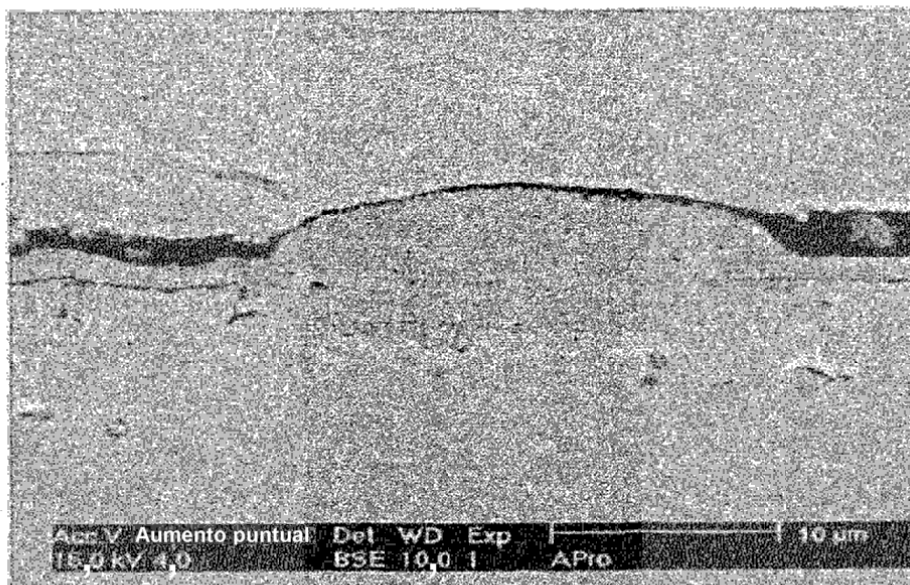


FIG. 4 (b)

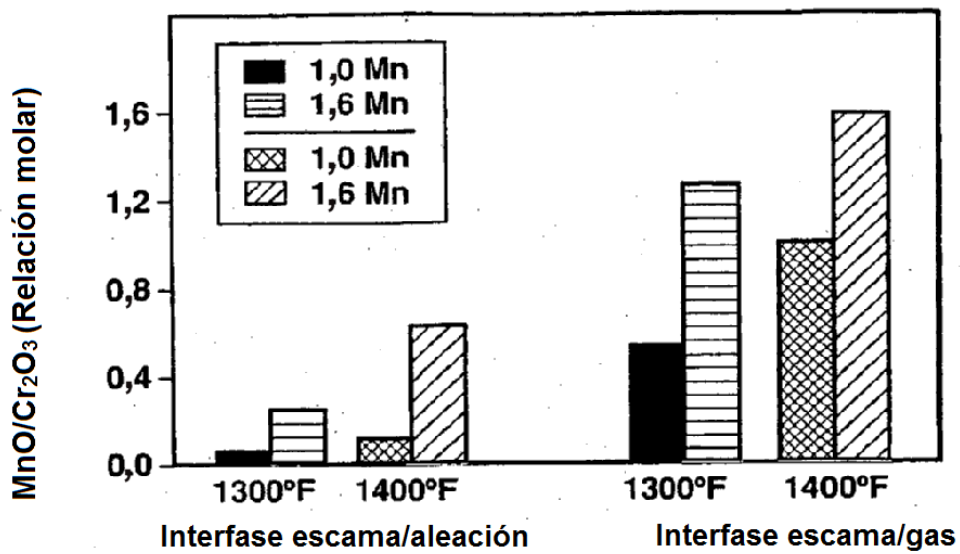


FIG. 5

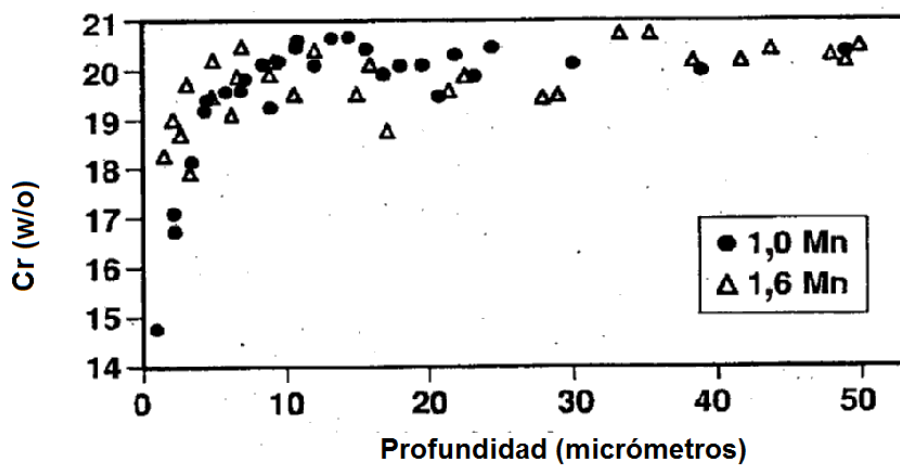


FIG. 6

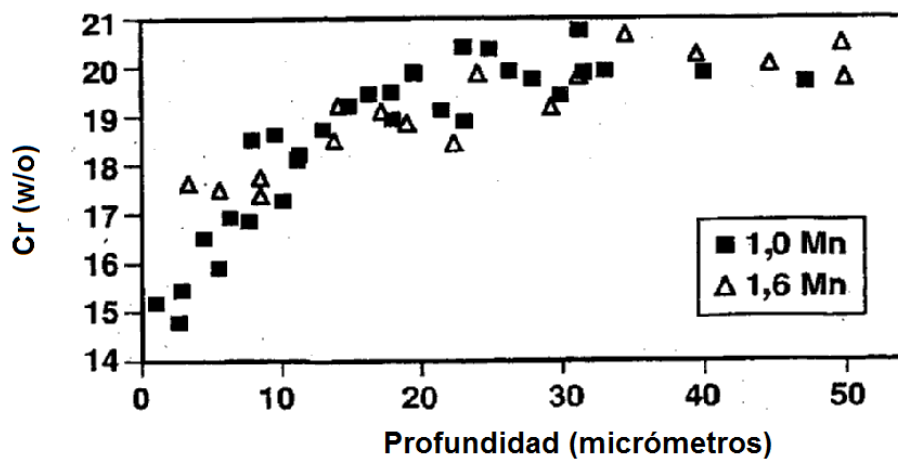


FIG. 7

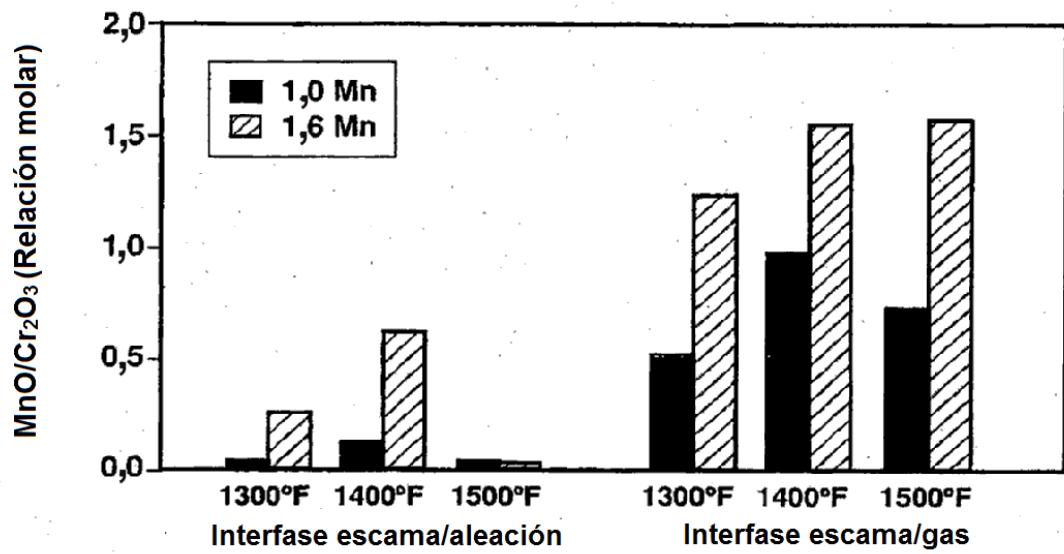


FIG. 8

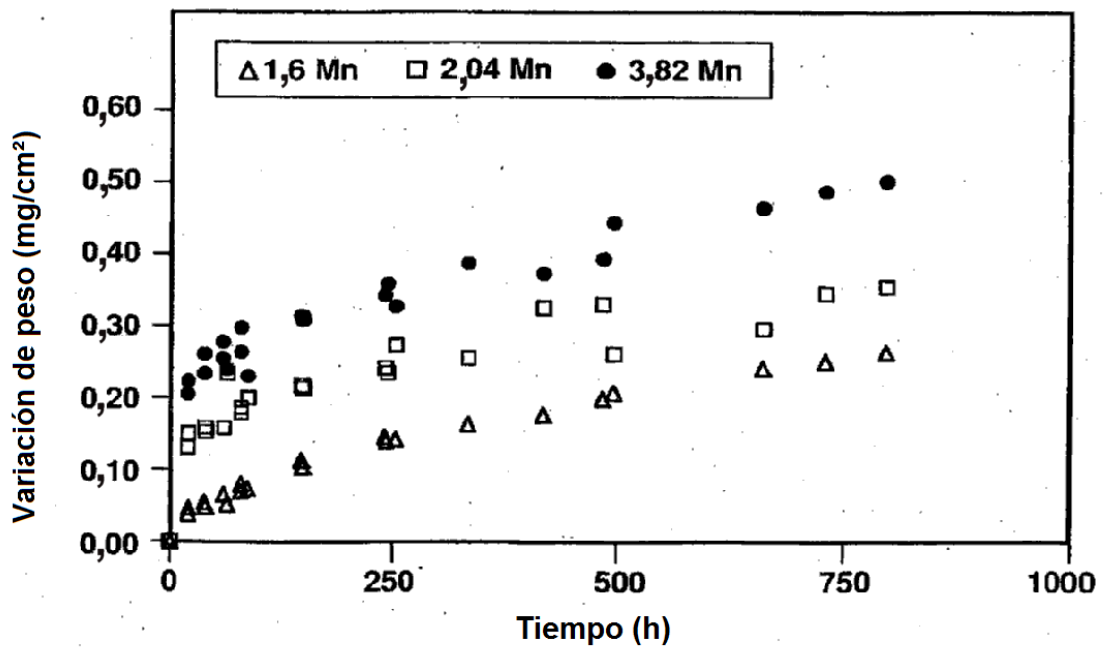


FIG. 9