

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 465**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01)
C22C 38/58	(2006.01)
C22C 38/20	(2006.01)
C22C 38/02	(2006.01)
C22C 38/04	(2006.01)
C22C 38/42	(2006.01)
C22C 38/44	(2006.01)
C22C 38/48	(2006.01)
C22C 38/50	(2006.01)
C22C 38/54	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2012 PCT/JP2012/062039**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12153814**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2012 E 12782655 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2708611**

54 Título: **Acero inoxidable austenítico resistente al calor que tiene una excelente resistencia a la oxidación cíclica**

30 Prioridad:

11.05.2011 JP 2011106588
16.09.2011 JP 2011203604
05.03.2012 JP 2012048357

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2016

73 Titular/es:

KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.) (100.0%)
2-4, Wakinohama-Kaigandori 2-chome
Chuo-ku,, Kobe-shi, Hyogo 651-8585, JP

72 Inventor/es:

MIYAMURA TAKEO;
NAMBA SHIGENOBU y
FURUYA KAZUKI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 590 465 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 resistente al calor que tiene una excelente resistencia a la oxidación cíclica

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un acero inoxidable austenítico resistente al calor usado preferentemente como material para tubos de transferencia de calor tales como para las calderas y, en particular, se refiere a un acero inoxidable austenítico resistente al calor que tiene una excelente resistencia a la oxidación cíclica.

10

Antecedentes de la invención

En los últimos años, para suprimir la emisión de dióxido de carbono como gas de efecto invernadero, se ha procedido a mejorar la eficiencia de las centrales de generación de energía térmica de carbón. Para mejorar la eficiencia de generación de energía, es eficaz aumentar la temperatura y la presión del vapor de agua en las calderas y, como materiales para las tuberías de transferencia de calor de las calderas, se usan aquellos que tienen excelentes resistencias a las altas temperaturas y a la oxidación. Además, como dichos materiales que tienen excelentes propiedades, en general, se usan los aceros inoxidables austeníticos.

15

La resistencia a la oxidación necesaria para los materiales de los tubos de transferencia de calor incluye la resistencia a la oxidación cíclica. Dado que las calderas se inician y se detienen repetidamente, los óxidos formados en la superficie de los tubos de acero (tubos de transferencia de calor) están expuestos a circunstancias de oxidación cíclica, sometiéndose a altas temperaturas y a bajas temperaturas de manera alternativa. En dichas circunstancias, los óxidos se desprenden debido a la diferencia en el coeficiente de dilatación térmica con respecto a la matriz, generando un problema de insuficiencia en la resistencia, causada por un mayor desarrollo de la oxidación y la pérdida de peso (adelgazamiento), debido al descostrado. Incluso en dichas circunstancias, se requiere la propiedad menos causante de este fenómeno (denominada "resistencia a la oxidación cíclica" en la invención).

20

25

Como materiales resistentes al calor que tienen una excelente resistencia a la oxidación en un sentido amplio, que incluyen aquellas propiedades distintas de la resistencia a la oxidación cíclica, se conoce el acero inoxidable austenítico 25Cr-20Ni (SUS310S). Sin embargo, dado que el acero inoxidable contiene una gran cantidad del caro Ni, tiene un alto coste. En vista de lo anterior, es un factor importante para el material de los tubos de transferencia de calor de las calderas usar acero inoxidable austenítico 18Cr-8Ni (SUS304), que tiene un contenido de Ni en menor cantidad, y que tiene resistencia a las altas temperaturas y resistencia a la corrosión satisfactoria como componente básico.

30

35

El sistema SUS321 se conoce como la composición similar al acero inoxidable austenítico 18Cr-8Ni, y KA-SUS321J2HTB se conoce como el acero inoxidable para calderas que tiene las especificaciones para la estación de energía térmica de acuerdo con el sistema SUS321. Como tecnología para mejorar la resistencia a la oxidación en sentido amplio, se incluye: (1) el tratamiento de superficies tal como el granallado o el pulido mecánico; (2) la adición de Al, Si y REM (metal de tierra rara), incluyendo Ce y La, que son elementos de aleación para mejorar la resistencia a la corrosión; y (3) el refinado de los granos de cristal. Se han propuesto tecnologías relativas a los aceros inoxidables austeníticos que usan compuestos de Ti como mecanismo de endurecimiento por precipitación, por ejemplo, en las Bibliografías de patente 1 y 2.

40

45

Entre las tecnologías descritas anteriormente, la Bibliografía de patente 1 divulga la mejora de la resistencia a la oxidación mediante la adición de Al, que contribuye a la mejora de la resistencia a la corrosión, y mediante el fomento de la formación de una capa de Cr₂O₃ por pulido de la superficie. Además, como sustituto para la obtención del mismo efecto que el tratamiento de pulido de la superficie, la bibliografía muestra que también es posible mejorar la resistencia a la oxidación mediante el aumento de la cantidad total de Al y Si hasta el 4 % o más y, además, la adición de REM tal como Ce, Y y La, o Ca.

50

Sin embargo, mientras que cabe esperar el efecto de retardo de la tasa de crecimiento de los óxidos formados en la superficie de los tubos de acero, por ejemplo, mediante la adición de Al y Si o la formación de la capa de Cr₂O₃, no es posible evitar por completo la formación de los óxidos, y no se puede esperar un aporte de resistencia a la oxidación cíclica satisfactoria. Además, el acero que contiene Al también tiene el problema de que es propenso a la formación de defectos en la superficie durante la fabricación de los tubos.

55

Aunque la Bibliografía de patente 2 divulga la adición de Ce, La y Hf para mejorar la resistencia a la oxidación, se espera que la resistencia a la oxidación cíclica sea baja de la misma manera que las tecnologías descritas anteriormente, y la tecnología no se basa en el reconocimiento de la mejora de la resistencia a la oxidación cíclica.

60

Como tecnología de mejora de la resistencia a la oxidación cíclica, también se ha propuesto una tecnología como la de la Bibliografía de patente 3. Sin embargo, dado que hay una gran cantidad de Al y Si contenida en esta tecnología, supone un problema de generación de defectos en la superficie de los tubos de acero o de fragilidad tras el tratamiento térmico durante mucho tiempo. Además, aunque la bibliografía muestra que la adición de REM tal

65

como La y Ce, incluyendo Y, presenta un efecto de mejora de la adhesión de la costra, este efecto no es suficiente, y la tecnología no pretende ser reconocida para la mejora de la resistencia a la oxidación cíclica.

5 Por otra parte, como tecnología de mejora de la resistencia a la oxidación del acero inoxidable austenítico para calderas, también se ha propuesto una tecnología como la de la Bibliografía de patente 4. Esta tecnología se refiere a los sistemas de componentes "KA-SUS304J1HTB", que contienen Nb y N para el endurecimiento por precipitación y disolución. También en esta tecnología, se añade aproximadamente del 0,002 al 0,05 % de Ti con el objetivo de formar inclusiones de tipo óxido. Sin embargo, en el acero que usa la precipitación de un compuesto de Ti como mecanismo de endurecimiento tal como KA-SUS321J2HTB, cabe esperar que no se pueda garantizar la resistencia a las altas temperaturas a menos que se añada Ti en aproximadamente del 0,1 al 0,25 %. Además, esta tecnología no pretende mejorar la resistencia a la oxidación cíclica, y se espera que la resistencia a la oxidación cíclica sea baja.

15 En la tecnología de la Bibliografía de patente 5, la resistencia a la oxidación se mejora mediante la adición de REM y el granallado de partículas de soplado. Sin embargo, el granallado genera otro problema de aumento del coste debido al aumento del proceso de fabricación, y dado que la tecnología no pretende mejorar la resistencia a la oxidación cíclica, se espera que la resistencia a la oxidación cíclica sea baja.

20 Lista de citas

Bibliografía de patentes

[Bibliografía de patente 1] JP-A n.º 2004-43903
 [Bibliografía de patente 2] JP-A n.º Hei 9(1997)-165655
 25 [Bibliografía de patente 3] JP-A n.º Hei 8(1996)-337850
 [Bibliografía de patente 4] JP-A n.º 2003-268503
 [Bibliografía de patente 2] JP-A n.º Hei 6(1994)-322489.

30 Sumario de la invención

Problema técnico

35 La presente invención se ha realizado en vista de dicha situación, y pretende proporcionar un acero inoxidable austenítico resistente al calor que tenga una excelente resistencia a la oxidación cíclica, que tenga una composición química comparable a la de los aceros inoxidables austeníticos 18Cr-8Ni en vista del contenido de Ni y Cr, independientemente de la adición de Al o Si y del tratamiento de la superficie, con menor desprendimiento de los óxidos superficiales en circunstancias de oxidación cíclica, y que cause una menor pérdida de peso.

40 Solución al problema

Un acero inoxidable austenítico resistente al calor de la invención capaz de resolver el problema descrito anteriormente consiste en C: del 0,05 al 0,2 % (significa % en masa de la composición química en este caso y de aquí en adelante en el presente documento), Si: del 0,1 al 1 %, Mn: del 0,1 al 2,5 %, Cu: del 1 al 4 %, Ni: del 7 al 12 %, Cr: del 16 al 20 %, Nb: del 0,1 al 0,6 %, Zr: del 0,05 al 0,4 %, Ce: del 0,005 al 0,1 %, Ti: del 0,1 al 0,6 %, B: del 0,0005 al 0,005 %, N: del 0,001 al 0,15 %, S: del 0,005 % o menos (sin incluir el 0 %) y P: del 0,05 % o menos (sin incluir el 0 %), respectivamente, y opcionalmente, Mo: 3 % o menos (sin incluir el 0 %) y/o W: 5 % o menos (sin incluir el 0 %), Ca: 0,005 % o menos (sin incluir el 0 %) y/o Mg: 0,005 % o menos (sin incluir el 0 %), y el resto de hierro y de las impurezas inevitables.

50 En el acero inoxidable austenítico resistente al calor de la invención, se puede mejorar el rendimiento de Ce, y se puede mejorar la tenacidad. Con el contenido de dichos elementos, también se mejora la resistencia a las altas temperaturas.

55 El acero inoxidable austenítico resistente al calor con mejor resistencia a la oxidación cíclica puede obtenerse mediante el control de la composición química como se ha descrito anteriormente. Además, se puede obtener una mayor resistencia a la oxidación cíclica y, además, la propiedad se puede proporcionar de forma estable mediante el refinado del tamaño de grano de cristal de una estructura metálica hasta 6 o más y menos de 12 en términos del número de tamaño de grano según la norma ASTM.

60 Efectos ventajosos de la invención

En el acero inoxidable austenítico resistente al calor de la invención, dado que el progreso de la oxidación debida al descostrado y a la pérdida de peso del acero que lo acompaña son menores, incluso en circunstancias de oxidación cíclica, se puede mejorar la eficiencia de la generación de energía debido al aumento de la temperatura del vapor usando el material como tubo de transferencia de calor para las centrales térmicas de carbón, y se puede prolongar la vida útil del tubo de transferencia de calor en comparación con los materiales convencionales, para reducir el

coste de mantenimiento. Además, cuando el material se usa como tubo de transferencia de calor, dado que hay menos descostrado, se puede evitar la dispersión de la costra en el interior para reducir los daños en la turbina.

Descripción de las realizaciones

5 Los presentes inventores han estudiado diversas metodologías para realizar un acero inoxidable austenítico con mejor resistencia a la oxidación cíclica, manteniendo a la vez la resistencia a las altas temperaturas necesaria. Como resultado de ello, se ha encontrado que es posible proporcionar una resistencia a la oxidación cíclica
10 extraordinariamente excelente mediante el contenido de una cantidad predeterminada de Zr y Ce en el acero inoxidable que tiene una composición química comparable con la del acero inoxidable austenítico 18Cr-8Ni, en vista del contenido de Ni y Cr para realizar la presente invención.

15 El acero inoxidable austenítico resistente al calor de la invención tiene la característica de contener una cantidad predeterminada de Zr y Ce en la composición química comparable con la del acero inoxidable austenítico 18Cr-8Ni en vista del contenido de Ni y Cr, y la razón para definir el intervalo del contenido de Zr y Ce es como se describe a continuación.

20 El Zr y el Ce presentan un efecto de supresión del desprendimiento de los óxidos debido a un efecto sinérgico de los mismos. Para proporcionar dicho efecto, tiene que haber el 0,05 % o más de Zr. Sin embargo, si el contenido de Zr es excesivo, dado que se forman inclusiones gruesas que empeoran la propiedad de la superficie y la tenacidad del material de acero (o tubo de acero), es necesario definir el límite superior hasta el 0,4 % o menos. Además, el Ce tiene que ser del 0,005 % o más para proporcionar el efecto. Si el contenido de Ce es excesivo, superior al 0,1 %, se aumenta el coste desde un punto de vista económico.

25 Dado que la adición de Zr y Ce aumenta el coste del material de acero, se puede ajustar un contenido apropiado teniendo en cuenta el equilibrio entre el efecto obtenido mediante la contención y el aumento del coste. Desde dicho punto de vista, un límite inferior preferido del contenido de Zr es del 0,10 % o superior (más preferentemente, del 0,15 % o superior) y un límite superior preferido es del 0,3 % o inferior (más preferentemente, del 0,25 % o inferior).
30 Además, un límite inferior preferido del contenido de Ce es del 0,01 % o superior (más preferentemente, del 0,015 % o superior) y un límite superior preferido es del 0,05 % o inferior (más preferentemente, del 0,03 % o inferior).

35 Aunque se puede añadir Ce puro como fuente de Ce, también se puede añadir el contenido de Ce necesario mediante el uso de una aleación madre que contenga Ce o un metal de Misch que contenga Ce preparado. Si La, Nd, Pr, etc., que estarán contenidos en el metal de Misch, están contenidos en el acero a una concentración inferior a la del Ce del acero, no hay problema, y la manipulación durante la operación de fusión se puede simplificar usando la aleación madre o el metal de Misch en comparación con el Ce puro fácilmente oxidable.

40 Entre la técnica anterior, las Bibliografías de patente 1, 3 y 5 divulgan que la adhesión de los óxidos se mejora mediante la adición de REM incluyendo Y, La y Ce, pero cada una de dichas divulgaciones se basa en el supuesto de la única adición de REM, y no divulgan en absoluto el efecto sinérgico obtenido mediante la adición de Ce junto con Zr.

45 Además, la Bibliografía de patente 2 también divulga que el Zr y el Ce pueden estar contenidos en combinación. Sin embargo, cada uno de ellos no es un componente esencial de la aleación en esta tecnología, y se añaden opcionalmente incluyendo también el caso de la no adición. En particular, el Zr se encuentra en un contenido inferior al intervalo definido en la invención, aunque con la intención de reforzar el límite de grano y mejorar la ductilidad de fluencia.

50 El acero inoxidable austenítico resistente al calor de la invención tiene una composición química comparable con la del acero inoxidable austenítico 18Cr-8Ni en vista del contenido de Ni y Cr. La composición química de cada uno de los elementos distintos de Zr y Ce (C, Si, Mn, Cu, Ni, Cr, Nb, Ti, B, N, S y P) también se debe controlar adecuadamente. El efecto y la razón de la definición del intervalo de dichos elementos son como se describen a continuación.

55 [C: del 0,05 al 0,2 %]

60 El C es un elemento de formación de carburos en circunstancias de trabajo de altas temperaturas y que tiene el efecto de mejorar la resistencia a las altas temperaturas y la resistencia a la fluencia necesarias para el tubo de transferencia de calor, y debe estar en un contenido del 0,05 % o superior para garantizar la cantidad de precipitados de carburo que funciona como partículas de endurecimiento. Sin embargo, cuando el C se añade en exceso y su contenido es superior al 0,2 %, traspasa el límite de solubilidad sólida para formar carburos gruesos y ya no se puede obtener más endurecimiento. Un límite inferior preferido del contenido de C es del 0,07 % o superior (más preferentemente, del 0,09 % o superior) y un límite superior preferido es del 0,18 % o inferior (más preferentemente, del 0,15 % o inferior).

65

[Si: del 0,1 al 1 %]

El Si es un elemento que tiene un efecto de desoxidación en los aceros fundidos. Además, actúa eficazmente para la mejora de la resistencia a la oxidación si está contenido incluso en una pequeña cantidad. Para proporcionar estos efectos, es necesario que el contenido de Si sea del 0,1 % o superior. Sin embargo, si el Si se añade en exceso y su contenido es superior al 1 %, esto se traduce en la formación de la fase σ para fragilizar el acero (fragilización σ). Un límite inferior preferido del contenido de Si es del 0,2 % o superior (más preferentemente, del 0,3 % o superior), y un límite superior preferido es del 0,9 % o inferior (más preferentemente, del 0,8 % o inferior).

[Mn: del 0,1 al 2,5 %]

Al igual que el Si, el Mn es un elemento que tiene un efecto de desoxidación en los aceros fundidos. Además, tiene un efecto de estabilización de la austenita. Para proporcionar estos efectos, es necesario que el contenido de Mn sea del 0,1 % o superior. Sin embargo, si el Mn se añade en exceso y su contenido es superior al 2,5 %, esto deteriora la trabajabilidad en caliente. Un límite inferior preferido del contenido de Mn es del 0,2 % o superior (más preferentemente, del 0,3 % o superior) y un límite superior preferido es del 2,0 % o inferior (más preferentemente, del 1,8 % o inferior).

[Cu: del 1 al 4 %]

El Cu es un elemento de formación de precipitados coherentes (precipitados en los que la disposición atómica es continua con la de la matriz) en aceros, mejorando notablemente la resistencia a la fluencia a altas temperaturas, que es uno de los principales mecanismos de endurecimiento en los aceros inoxidables. Para proporcionar el efecto, es necesario que el contenido de Cu sea del 1 % o superior. Sin embargo, si el Cu se añade en exceso y su contenido es superior al 4 %, el efecto se satura. Un límite inferior preferido del contenido de Cu es del 2,0 % o superior (más preferentemente, del 2,5 % o superior) y un límite superior preferido es del 3,7 % o inferior (más preferentemente, del 3,5 % o inferior).

[Ni: del 7 al 12 %]

El Ni tiene un efecto de estabilización de la austenita y es necesario que su contenido sea del 7 % o superior para mantener una fase austenítica. Sin embargo, si el Ni se añade en exceso y su contenido es superior al 12 %, se aumenta el coste. Un límite inferior preferido del contenido de Ni es del 7,5 % o superior (más preferentemente, del 8,0 % o superior) y un límite superior preferido es del 11,5 % o inferior (más preferentemente, del 11,0 % o inferior).

[Cr: del 16 al 20 %]

El Cr es un elemento esencial para proporcionar resistencia a la corrosión como la del acero inoxidable. Para proporcionar dicho efecto, es necesario que el Cr esté contenido en un 16 % o más. Sin embargo, si el Cr se añade en exceso y su contenido es superior al 20 %, aumenta una fase de ferrita que reduce la resistencia a las altas temperaturas. Un límite inferior preferido del contenido de Cr es del 16,5 % o superior (más preferentemente, del 17,0 % o superior) y un límite superior preferido es del 19,5 % o inferior (más preferentemente, del 19,0 % o inferior).

[Nb: del 0,1 al 0,6 %]

El Nb es un elemento eficaz para la mejora de la resistencia a las altas temperaturas por precipitación de carbonitruros (carburos, nitruros o carbonitruros) y, además, proporciona un efecto de mejora de la resistencia a la corrosión como efecto secundario mediante la supresión del crecimiento de los granos de cristal y la potenciación de la difusión del Cr por medio de precipitados. Para garantizar una cantidad de precipitación requerida, es necesario que el Nb esté contenido en un 0,1 % o más. Sin embargo, si el Nb se añade en exceso y su contenido es superior al 0,6 %, los precipitados se vuelven más gruesos para reducir la tenacidad. Un límite preferido del contenido de Nb es del 0,12 % o superior (más preferentemente, del 0,15 % o superior) y un límite superior preferido es del 0,5 % o inferior (más preferentemente, del 0,3 % o inferior).

[Ti: del 0,1 al 0,6 %]

El Ti también proporciona el mismo efecto que el Nb y, cuando se añade con el Nb y el Zr, los precipitados se estabilizan más, lo que también es eficaz para mantener la resistencia a las altas temperaturas durante un largo período de tiempo. Para proporcionar dicho efecto eficazmente, es necesario que el contenido de Ti sea del 0,1 % o superior. Sin embargo, si el contenido de Ti se vuelve excesivo, los precipitados se vuelven más gruesos para reducir la tenacidad de la misma manera que el Nb, de modo que el contenido de Ti debe ser del 0,6 % o inferior. Un límite inferior preferido del contenido de Ti es del 0,12 % o superior (más preferentemente, del 0,15 % o superior) y un límite superior preferido es del 0,5 % o inferior (más preferentemente, del 0,3 % o inferior).

[B: del 0,0005 al 0,005 %]

El B tiene un efecto de potenciación de la formación de carburos de tipo $M_{23}C_6$ (siendo M elementos formadores de carburos) como uno de los principales mecanismos de endurecimiento mediante su disolución en el acero. Para proporcionar dicho efecto eficientemente, es necesario que el contenido de B sea del 0,0005 % o superior. Sin embargo, si el contenido de B es excesivo, dado que deteriora la trabajabilidad en caliente y la soldabilidad, debe ser del 0,005 % o inferior. Un límite inferior preferido del contenido de B es del 0,001 % o superior (más preferentemente, del 0,0012 % o superior) y un límite superior preferido es del 0,004 % o inferior (más preferentemente, del 0,003 % o inferior).

[N: del 0,001 al 0,15 %]

El N es un elemento que tiene un efecto de mejora de la resistencia a las altas temperaturas a través del endurecimiento en solución sólida mediante su disolución en el acero, que también es eficaz para la mejora de la resistencia a las altas temperaturas mediante la formación de nitruros con Cr o Nb bajo carga a alta temperatura durante un largo período de tiempo. Para proporcionar el efecto eficazmente, es necesario que el contenido de N sea del 0,001 % o superior. Sin embargo, si el N se añade en exceso y su contenido es superior al 0,15 %, esto se traduce en la formación de nitruros de Ti o nitruros de Nb gruesos que deteriorarán la tenacidad. Un límite inferior preferido del contenido de N es del 0,002 % o superior (más preferentemente, del 0,003 % o superior) y un límite superior preferido es del 0,10 % o inferior (más preferentemente, del 0,08 % o inferior y, más preferentemente, del 0,02 % o inferior).

[S: 0,005 % o inferior (sin incluir el 0 %)]

El S es una impureza inevitable y, dado que se deteriora la trabajabilidad en caliente cuando aumenta el contenido, es necesario que el contenido sea del 0,005 % o inferior. Además, dado que el S fija el Ce en forma de sulfuros para reducir el efecto obtenido mediante la adición de Ce, se limita preferentemente al 0,002 % o menos (más preferentemente, al 0,001 % o menos).

[P: 0,05 % o inferior (sin incluir el 0 %)]

El P es una impureza inevitable y, dado que se deteriora la soldabilidad cuando aumenta el contenido, debe ser del 0,05 % o inferior. Preferentemente, se limita al 0,04 % o menos (más preferentemente, al 0,03 % o menos).

Los elementos contenidos definidos en la invención se han descrito anteriormente, y el resto es hierro e impurezas inevitables. Además del La, Nd, Pr, etc., que están contenidos a una concentración inferior a la del Ce, respectivamente, cuando se añade un metal de Misch como fuente de Ce, se permite la intrusión de elementos que se introducen en función de las materias primas, de la fuente de aleación y de las situaciones de las instalaciones de producción, etc. Sin embargo, dado que los elementos de impurezas que tienen un bajo punto de fusión tales como el Sn, Pb, Sb, As y Zn derivados de los materiales de desecho reducen la resistencia al límite de grano durante el trabajo en caliente y el uso en circunstancias de altas temperaturas, es preferible mantenerlos a una concentración baja para mejorar la trabajabilidad en caliente y las grietas por fragilidad en el uso durante un largo período tiempo. Además, en el acero de la invención, el Mo, W, Ca y Mg, etc., también pueden estar opcionalmente contenidos, y las propiedades del acero se mejoran adicionalmente de acuerdo con el tipo de los elementos que vayan a estar contenidos.

[Mo: 3 % o inferior (sin incluir el 0 %) y/o W: 5 % o inferior (sin incluir el 0 %)]

El Mo y el W tienen el efecto de mejorar la resistencia a las altas temperaturas mediante el endurecimiento por disolución sólida, y pueden aumentar aún más la resistencia a las altas temperaturas si se añaden opcionalmente. Sin embargo, ya que la trabajabilidad en caliente se deteriora cuando el contenido de Mo es excesivo, se prefiere en un 3 % o inferior. Más preferentemente, al 2,5 % o inferior (más preferentemente, al 2,0 % o inferior). Además, dado que un contenido de W excesivo forma compuestos intermetálicos gruesos para reducir la ductilidad a altas temperaturas, es preferentemente inferior al 5 % o inferior. Más preferentemente, es del 4,5 % o inferior (más preferentemente, del 4,0 % o inferior). Un límite inferior preferido para proporcionar el efecto descrito anteriormente de manera eficaz es del 0,1 % o superior (más preferentemente, del 0,5 % o superior) para el Mo y del 0,1 % o superior (más preferentemente, del 1,0 % o superior) para el W. Sin embargo, aunque el efecto descrito anteriormente se puede proporcionar mediante la adición de dichos elementos, dado que esto aumenta el coste, el contenido se puede determinar de acuerdo con la cantidad de endurecimiento necesaria y un coste admisible.

[Ca: 0,005 % o inferior (sin incluir el 0 %) y/o Mg: 0,005 % o inferior (sin incluir el 0 %)]

Dado que el Ca y el Mg actúan como elementos de desulfuración y desoxidación, pueden suprimir la formación de sulfuros de Ce y óxidos de Ce para mejorar el rendimiento del Ce y suprimir la reducción de la tenacidad debido a la formación de inclusiones. Un límite inferior preferido para proporcionar dicho efecto de manera eficaz es del 0,0002 % o superior y, más preferentemente, del 0,0005 % o superior para cada uno de ellos. Sin embargo, si los

contenidos se vuelven excesivos, dado que imponen restricciones en cuanto al funcionamiento, tales como la aparición de ebullición violenta del acero fundido durante la operación de fusión, cada uno de los límites superiores se define hasta el 0,005 % o inferior. Más preferentemente, el contenido de cada uno de ellos es del 0,002 % o inferior.

5 En el acero inoxidable austenítico resistente al calor de la invención, se puede mejorar la resistencia a la oxidación cíclica mediante la adición de una cantidad predeterminada de Zr y Ce. Para mejorar la propiedad, además, es eficaz controlar el tamaño de grano de cristal de la microestructura. Desde dicho punto de vista, el tamaño de grano de cristal de la microestructura del acero inoxidable austenítico resistente al calor se define preferentemente como
10 una estructura fina de 6 o mayor e inferior a 12 en términos del número de tamaño de grano según la norma ASTM (Sociedad estadounidense de ensayos y materiales). El número de tamaño de grano (número de tamaño de grano de cristal) está definido por la ASTM, e implica un número de tamaño de grano calculado mediante un método de recuento (método planimétrico).

15 Cuando el tamaño de grano de cristal de la microestructura es inferior a 6 en términos del número de tamaño de grano según la norma ASTM, aunque se puede obtener el efecto de mejorar la resistencia a la oxidación cíclica en sí mediante la adición de Zr y Ce, no es posible aumentar lo suficiente el efecto de mejora. El número de tamaño de grano es preferentemente de 7 o superior y, más preferentemente, de 9 o superior. Por otra parte, en el proceso de producción de tubos mediante el trabajo en caliente y en frío, y el tratamiento térmico, dado que básicamente no es
20 posible fabricar una estructura de grano de cristal sumamente fina, el límite superior de tamaño de grano cristalino es preferentemente inferior a 12. En vista del coste de fabricación y de la productividad, el límite superior es, más preferentemente, de 10 o inferior.

El intervalo del tamaño de grano de cristal descrito anteriormente se puede obtener controlando la cantidad de
25 adición de los elementos que contribuyen a la fijación en el límite de grano de cristal, las condiciones de trabajo en caliente y en frío, tales como el estiramiento y la extrusión en el proceso de producción del tubo, y el tratamiento térmico. Las condiciones óptimas para cada uno de ellos varían en función de los tres factores y, para refinar el tamaño de grano de cristal, es necesario aumentar la cantidad de adición de los elementos precipitantes, hacer el grado de tensión más alto y bajar la temperatura del tratamiento térmico. El trabajo en frío y en caliente se aplica
30 para controlar el espesor del tubo e introducir deformaciones y acondicionar la estructura de grano de cristal mediante un tratamiento térmico tras el trabajo y, en general, se realiza a una proporción de reducción del 30 % o superior. Además, se aplica el tratamiento térmico para eliminar las deformaciones y se realiza en un intervalo de temperaturas, en general, a 1.000 °C o superior y a menos de 1.300 °C. Por ejemplo, a la proporción de reducción del aproximadamente 35 %, el intervalo definido del tamaño de grano se puede obtener fijando la temperatura del
35 tratamiento térmico hasta 1.250 °C o inferior y, preferentemente, 1.225 °C o inferior y, en particular, preferentemente, 1.150 °C o inferior, pero la condición no se limita en función del equilibrio para los elementos precipitantes, el trabajo y el tratamiento térmico.

40 Cuando los tubos de transferencia de calor de las calderas se forman usando el acero inoxidable austenítico resistente al calor descrito anteriormente, proporcionan una excelente propiedad en circunstancias de oxidación cíclica.

La presente invención se describirá de manera más concreta con referencia a ejemplos. La invención no se limita a los siguientes ejemplos y, por supuesto, es posible poner en práctica la invención con modificaciones apropiadas
45 dentro de un intervalo que se pueda ajustar al sentido general descrito anteriormente y que se describirá más adelante, estando todas incluidas en el intervalo técnico de la invención.

Ejemplos

50 Ejemplo 1

Se forjaron en caliente 20 kg de lingotes preparados mediante la fusión de diversos tipos de aceros que comprenden las composiciones químicas que se muestran en la siguiente Tabla 1 en un horno de fusión de vacío (VIF), cada uno hasta 120 mm de ancho x 20 mm de espesor, recibieron un tratamiento térmico a 1.250 °C y se procesaron
55 mediante laminación en frío hasta un espesor de 13 mm. Posteriormente, se volvió a realizar un tratamiento térmico a 1.150 °C durante 5 min para proporcionar un material maestro. Se recortó un material de acero de 20 mm x 30 mm x 2 mm a partir del material maestro mediante mecanizado y se alisó la superficie del material de acero, y recibió un acabado de espejo mediante pulido usando papel de lija y mediante pulido con disco de paño usando granos abrasivos de diamante para preparar las muestras.

60 Entre los aceros que se muestran en la siguiente Tabla 1, las muestras n.º 1 a 10 son aceros que cumplen los requisitos definidos en la invención (acero de la invención), y las muestras n.º 11 a 16 son aceros que no cumplen los requisitos definidos en la invención (aceros comparativos), donde las muestras n.º 14, 15 y 16 son "aceros correspondientes a KA-SUS304J1HTB", "aceros correspondientes a SUS304L" y "aceros correspondientes a SUS310S", que son, respectivamente, aceros convencionales. Además, las muestras n.º 7 y 8 son aceros con adición de Ce mediante el uso de un metal de Misch y que contienen La, Pr, Nd, etc., como impurezas. Las
65

muestras n.º 9 y 10 son aceros con adición de Mg y Ca, respectivamente.

5 El "acero correspondiente a KA-SUS304J1HTB" (muestra n.º 14) descrito anteriormente pertenece al acero inoxidable austenítico 18Cr-8Ni, que es la especie de acero usada satisfactoriamente como tubos de transferencia de calor de las calderas (por ejemplo, en "MATERIA", vol. 46, n.º 2, 2007, pág. 99-101). Además, el acero correspondiente a SUS310S (muestra n.º 16) pertenece al acero inoxidable austenítico 25Cr-20Ni. Si bien es caro, ya que contiene más Ni que el acero inoxidable austenítico 18Cr-8Ni, se trata de una especie de acero más excelente en la resistencia a la corrosión que el acero inoxidable austenítico 18Cr-8Ni esencialmente en vista de la composición química.

10

[Tabla 1]

n.º de muestra	Composición química* (% en masa)															Otros (observaciones)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Nb	Ti	Zr	Ce	B	N	
1	0,09	0,30	1,58	0,026	0,002	9,7	18,4	3,0	-	0,19	0,20	0,19	0,015	0,0020	0,009	
2	0,10	0,30	1,60	0,018	0,002	9,5	18,3	3,0	-	0,18	0,14	0,25	0,092	0,0020	0,005	
3	0,18	0,89	0,21	0,025	0,001	9,8	16,7	2,1	-	0,13	0,40	0,38	0,020	0,0048	0,130	
4	0,10	0,15	1,80	0,032	0,004	9,2	18,1	3,1	-	0,21	0,22	0,09	0,008	0,0021	0,004	
5	0,10	0,32	1,26	0,029	0,003	9,5	17,9	1,3	0,8	0,18	0,19	0,20	0,017	0,0019	0,080	
6	0,07	0,75	0,77	0,045	0,002	8,2	19,7	3,8	-	0,56	0,12	0,35	0,034	0,0005	0,008	
7	0,11	0,54	1,87	0,025	0,001	9,8	18,1	3,0	-	0,18	0,26	0,19	0,023	0,0018	0,010	Ce añadido en forma de metal de Misch
8	0,12	0,76	1,14	0,018	0,003	11,3	18,4	2,8	-	0,19	0,15	0,11	0,041	0,0019	0,019	Ce añadido en forma de metal de Misch
9	0,11	0,55	1,45	0,019	0,002	9,6	18,7	3,0	-	0,18	0,26	0,16	0,025	0,0018	0,003	Mg: 0,0015
10	0,10	0,42	1,48	0,022	0,001	9,8	17,9	3,2	-	0,17	0,25	0,10	0,013	0,0021	0,005	Ca: 0,0022
11	0,09	0,19	1,60	0,030	0,003	9,2	17,9	3,0	-	0,27	0,23	0,02	0,019	0,0018	0,050	
12	0,06	0,25	1,50	0,031	0,002	9,3	18,1	3,1	-	0,19	0,16	0,15	<0,001	0,0022	0,015	
13	0,11	0,29	1,48	0,031	0,002	9,3	18,1	3,0	-	0,21	0,19	0,01	0,003	0,0022	0,023	
14	0,10	0,19	0,73	0,030	0,003	9,2	18,0	3,1	-	0,38	-	-	-	0,0018	0,110	
15	0,05	0,40	1,82	0,032	0,002	8,4	18,5	0,3	0,21	-	-	-	-	-	0,059	
16	0,05	1,46	1,80	0,030	0,001	19,52	24,2	0,08	0,15	-	-	-	-	0,0012	0,058	

* Resto: Hierro e impurezas inevitables distintas del P y del S.

Se usó cada una de las muestras obtenidas como se ha descrito anteriormente y se realizaron ensayos de oxidación repetidas veces para evaluar la pérdida de peso. En el ensayo de oxidación cíclica, las muestras se introdujeron y se sacaron de un horno a 1.100 °C en aire en un ciclo de calentamiento del horno de 25 min y de enfriamiento de 5 min en aire, y se repitieron el calentamiento y el enfriamiento hasta 20 ciclos. Tras el ensayo de oxidación cíclica, se midió el cambio de peso de la muestra mediante una balanza electrónica, y se calculó la pérdida de peso ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) de las muestras. Además, se observó a simple vista la rugosidad de la superficie de la muestra tras el ensayo de oxidación cíclica.

En la siguiente Tabla 2, se muestra el resultado de la medición (pérdida de peso, rugosidad de la superficie).

10

[Tabla 2]

n.º de muestra	Pérdida de peso ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Rugosidad de la superficie
1	10,8	lisa
2	7,6	lisa
3	8,5	lisa
4	33,2	lisa
5	11,6	lisa
6	20,4	lisa
7	9,2	lisa
8	7,9	lisa
9	8,1	lisa
10	8,7	lisa
11	73,4	rugosa
12	76,9	rugosa
13	93,1	rugosa
14	80,5	rugosa
15	140,1	rugosa
16	0,4	lisa

En vista del resultado, se puede considerar lo siguiente. Se reduce la pérdida de peso en los aceros que tienen la composición química que se define en la invención (acero de la invención: muestras n.º 1-10) en comparación con los aceros convencionales (muestras n.º 14, 15) y los aceros comparativos que no tienen las composiciones químicas definidas en la invención (muestras n.º 11 a 13), y se puede observar que hay un menor descostrado y que la pérdida de peso se puede suprimir mediante la adición al compuesto de Zr y Ce.

Además, se puede observar que, dado que la rugosidad de la superficie de la costra se alisa, en el acero de la invención no se forman costras ni hay descostrado. Además, el acero de la invención proporciona propiedades comparables a las de los aceros correspondientes a los aceros SUS310S convencionales de 25Cr-20Ni, que contienen un mayor contenido de Ni y que se consideran excelentes en cuanto a la resistencia a la corrosión (muestra n.º 16), y la resistencia a la oxidación cíclica se puede mejorar hasta un nivel comparable con la del acero inoxidable austenítico 25Cr-20Ni, aunque se trata de un acero inoxidable austenítico 18Cr-8Ni y es barato.

25

Ejemplo 2

Para los aceros de la invención de las muestras n.º 1 a 6 y el acero comparativo de la muestra n.º 14 que se muestran en las Tablas 1 y 2, se varió la temperatura de tratamiento térmico en un intervalo de temperaturas de 1.125-1.275 °C tras el trabajo en frío a una proporción de reducción del 35 % para preparar las muestras de los respectivos aceros con números de tamaño de grano de cristal de 4,5 a 10,0. En el ensayo de oxidación cíclica, las muestras se introdujeron y se sacaron de un horno a 1.100 °C en aire en un ciclo de temperaturas que incluyó el calentamiento del horno de 25 min y de enfriamiento del horno de 5 min en aire, y se calculó la pérdida de peso (reducción del espesor: $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) comparando la masa de la muestra tras 40 ciclos con la masa de la muestra en el estado inicial.

35

Para el número de ciclos, dado que, en algunos aceros, la pérdida de peso se mejoró en gran medida con la adición de Zr y Ce, y que la pérdida de peso tras 20 ciclos estuvo aproximadamente a un nivel de margen de error permitido dependiendo del tamaño de grano, se repitieron el calentamiento y el enfriamiento hasta 40 ciclos. El número de tamaño de grano de cristal se calculó mediante la observación de tres campos de visión por cada especie de acero.

5 El resultado de la medición descrito anteriormente (pérdida de peso) se muestra junto con el número de tamaño de grano de cristal en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3]

N.º de muestra	1		2		3		4		5		6		14	
	Tamaño de grano de cristal (mg·cm ⁻²)	Pérdida de peso (mg·cm ⁻²)	Tamaño de grano de cristal (mg·cm ⁻²)	Pérdida de peso (mg·cm ⁻²)	Tamaño de grano de cristal (mg·cm ⁻²)	Pérdida de peso (mg·cm ⁻²)	Tamaño de grano de cristal (mg·cm ⁻²)	Pérdida de peso (mg·cm ⁻²)	Tamaño de grano de cristal (mg·cm ⁻²)	Pérdida de peso (mg·cm ⁻²)	Tamaño de grano de cristal (mg·cm ⁻²)	Pérdida de peso (mg·cm ⁻²)	Tamaño de grano de cristal (mg·cm ⁻²)	Pérdida de peso (mg·cm ⁻²)
1.125	9,8	9,6	9,2	20,4	10,0	15,6	9,6	73,8	10,0	13,5	9,8	25,2	9,8	311,7
1.150	8,8	22,2	9,1	15,6	9,6	17,4	8,9	68,1	8,8	23,7	10,0	42,0	9,4	295,8
1.200	8,0	63,9	7,7	44,7	8,7	52,2	7,9	108,3	8,1	80,4	8,9	84,6	8,4	312,6
1.225	6,5	101,1	6,1	67,2	6,9	85,8	6,4	125,7	6,3	100,5	7,0	101,4	6,7	303,6
1.275	<u>5,0</u>	107,1	<u>5,1</u>	71,1	<u>5,3</u>	99,6	<u>4,9</u>	130,5	<u>5,1</u>	108,3	<u>5,1</u>	104,7	<u>4,5</u>	282,6

Basándose en el resultado, se puede considerar lo siguiente. Las muestras con un número de tamaño de grano de cristal de 6 o superior son ejemplos de la invención que responden a la definición de la invención para el tamaño de grano de cristal, además de la composición química, y las muestras con el número inferior a 6 son ejemplos de la invención que tienen la composición química, pero que no tienen el tamaño de grano de cristal (los números de tamaño de grano están subrayados). Como se muestra con el resultado del acero comparativo de la muestra n.º 14, cabe observar que, en el acero de la composición química de la invención, la pérdida de peso no varía esencialmente incluso cuando varía el tamaño de grano de cristal, pero, en el acero de la invención de las muestras n.º 1 a 6, la pérdida de peso tiende a reducirse a medida que el número de tamaño de grano de cristal es mayor. Además, dado que cualquiera de los aceros de la invención de diferente tamaño de grano de cristal puede reducir la pérdida de peso más que el acero convencional de la muestra n.º 14, cabe observar que la resistencia a la oxidación cíclica se mejora mediante la adición de Zr y Ce en sí, y que la propiedad se mejora aún más a medida que el tamaño de grano de cristal es menor, incluso cuando la composición química se encuentra dentro de un intervalo definido por la invención.

Haciendo referencia a la dependencia del tamaño de grano de los n.º 1 a 6 como los aceros de la invención, cabe observar que, si bien hay una diferencia en la característica en términos del valor absoluto debido al contenido de Zr y Ce para cada una de las especies de acero, la resistencia a la oxidación cíclica es mayor cuando el número de tamaño de grano de cristal es de 6 o superior en comparación con los casos inferiores a 6 de cualquiera de las especies de acero, y se obtiene un efecto notablemente mejor, en particular, en el caso del número de tamaño de grano de 7 o superior y, además, de 9 o superior. Es decir, la resistencia a la oxidación cíclica se puede mejorar en los aceros que tienen el intervalo de composición de la invención, y el efecto se puede aumentar más controlando el tamaño de grano de cristal, pudiéndose obtener de manera estable una excelente resistencia a la oxidación cíclica.

Si bien la presente invención ha sido descrita concretamente con referencia a las realizaciones específicas, será evidente para los expertos en la materia que se pueden adoptar diversas modificaciones o cambios sin apartarse de la esencia ni del alcance de la invención.

La presente solicitud se basa en la solicitud de patente japonesa presentada el 11 de mayo de 2011 (solicitud de patente japonesa n.º 2011-106.588), la solicitud de patente japonesa presentada el 16 de septiembre de 2011 (solicitud de patente japonesa n.º 2.011 a 203.604) y la solicitud de patente japonesa presentada el 5 de marzo de 2012 (solicitud de patente japonesa n.º 2012-048357), cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia.

35 **Aplicabilidad Industrial**

El acero inoxidable austenítico resistente al calor de la invención se puede usar adecuadamente como material para tubos de transferencia de calor de calderas, etc.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un acero inoxidable austenítico resistente al calor que tiene excelente resistencia a la oxidación cíclica, que consiste en C: del 0,05 al 0,2 % (% en masa de la composición química en este caso y de aquí en adelante en el presente documento), Si: del 0,1 al 1 %, Mn: del 0,1 al 2,5 %, Cu: del 1 al 4 %, Ni: del 7 al 12 %, Cr: del 16 al 20 %, Nb: del 0,1 al 0,6 %, Zr: del 0,05 al 0,4 %, Ce: del 0,005 al 0,1 %, Ti: del 0,1 al 0,6 %, B: del 0,0005 al 0,005 %, N: del 0,001 al 0,15 %, S: del 0,005 % o menos (sin incluir el 0 %), P: del 0,05 % o menos (sin incluir el 0 %), opcionalmente, Mo: 3 % o menos, opcionalmente, W: 5 % o menos, opcionalmente, Ca: 0,005 % o menos y, opcionalmente, Mg: 0,005 % o menos respectivamente, y el resto de hierro y de las impurezas inevitables.
- 10 2. El acero inoxidable austenítico resistente al calor de acuerdo con la reivindicación 1, donde el número de tamaño de grano de cristal de una microestructura es de 6 o superior y de menos de 12 en términos del número de tamaño de grano según la norma ASTM.