

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 630**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C22C 38/00 | (2006.01) |
| C21D 8/00 | (2006.01) |
| C22C 38/58 | (2006.01) |
| F16J 12/00 | (2006.01) |
| F16K 27/00 | (2006.01) |
| F16L 9/02 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2011 PCT/JP2011/073030**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12043877**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2011 E 11829427 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2623624**

54 Título: **Acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn y procedimiento de producción del mismo y miembro que usa ese acero**

30 Prioridad:

29.09.2010 JP 2010219396

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

02.01.2017

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORPORATION (100.0%)
6-1, Otemachi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-0004, JP**

72 Inventor/es:

**HATANO, MASAHARU;
FUKUMOTO, SHIGEO;
FUJII, HIDEKI y
OHMIYA, SHINICHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 595 630 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 de alto contenido en Mn y procedimiento de producción del mismo y miembro que usa ese acero

Campo de la técnica

5 La presente invención se refiere a acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn que tiene excelentes propiedades mecánicas (resistencia y ductilidad) en un entorno de hidrógeno gaseoso a alta presión o de hidrógeno líquido.

Además, la presente invención se refiere a un depósito de gas para uso con gas hidrógeno a alta presión o a un depósito para uso de hidrógeno líquido que tiene un cuerpo del envase y el revestimiento comprendidos de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn que es excelente en resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno.

Más aún, la presente invención se refiere a la tubería para transportar gas hidrógeno a alta presión o hidrógeno líquido que está comprendida de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn que es excelente en resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno.

15 Además, la presente invención se refiere a una válvula conectada a la tubería que transporta el gas hidrógeno a alta presión o el hidrógeno líquido que está comprendida de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn que es excelente en resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno.

Antecedentes de la técnica

20 En los últimos años, desde el punto de vista del calentamiento global, para suprimir el escape de los gases de efecto sobre la temperatura ambiente (CO₂, NO_x y SO_x), se han realizado progresos en el desarrollo de la tecnología que utiliza el hidrógeno como energía. En el pasado, al almacenar hidrógeno como gas hidrógeno a alta presión, los depósitos de acero al Cr-Mo de pared gruesa se han llenado con gas hidrógeno hasta aproximadamente presiones de aproximadamente 40 MPa.

25 Sin embargo, los depósitos fabricados con acero al Cr-Mo de ese tipo disminuyen su resistencia a la fatiga debido a las fluctuaciones en la presión interior y a la penetración por hidrógeno como consecuencia del llenado y liberación repetidos de hidrógeno a alta presión, por lo que el espesor de la pared debe hacerse de 30 mm más o menos. Por lo tanto se acumula peso. Por esta razón, el aumento de peso y el aumento de tamaño del equipo llegan a ser problemas graves.

30 El acero inoxidable austenítico basado en el SUS316 la norma JIS existente (en lo sucesivo denominado "acero SUS316") tiene una resistencia a la fragilización por hidrógeno en un entorno de gas hidrógeno a alta presión que es mejor que otro tipo de acero para uso estructural, por ejemplo, el acero al carbono, incluido el acero al Cr-Mo anterior, y el acero inoxidable austenítico basado en el SUS304 de la norma JIS (en lo sucesivo denominado "acero SUS304"), por lo que se utiliza para materiales de tubería o también para revestimientos de depósitos de combustible para hidrógeno a alta presión de vehículos de pila de combustible.

35 El acero SUS316 es acero inoxidable que contiene los costosos Ni: 10 % o más y Mo: 2 % o más. Por esta razón, el acero SUS316 tiene grandes problemas de aplicabilidad en general y de economía (coste).

40 Además, para almacenar y transportar una gran cantidad de gas hidrógeno, puede mencionarse hacer la presión del gas hidrógeno una alta presión de más de 40 MPa y hacer un uso activo de hidrógeno líquido. Respecto al aumento de la presión, por ejemplo, para utilizar tubería fabricada de acero SUS316 en un entorno de gas hidrógeno a alta presión de más de 40 MPa, se ha planteado que sería necesario aumentar los 3 mm de espesor actuales de la pared de la tubería hasta más de 6 mm de espesor o la tubería no podría soportar la adecuada resistencia en uso.

45 Para uso de hidrógeno líquido a temperatura ultra baja, en el pasado, se han utilizado acero austenítico SUS304 o acero austenítico SUS316. También para los envases de hidrógeno líquido, tiene que considerarse la fragilización por gas hidrógeno a baja temperatura en la parte superficial de la capa donde el hidrógeno líquido se transforma en vapor, por lo que es preferible utilizar SUS316 que es excelente en resistencia a la fragilización por hidrógeno.

50 Además, en los últimos años, con antelación a la introducción de los vehículos de pila de combustible, se han realizado progresos en la construcción oficial de prototipos de estaciones de hidrógeno y en la ejecución de ensayos de prueba. Estaciones de hidrógeno que almacenan grandes cantidades de hidrógeno en forma de hidrógeno líquido y que pueden elevar la presión del hidrógeno líquido y suministrarlo como gas hidrógeno a alta presión a más de 70 MPa de se encuentran también en fase de prueba. A medida que el mundo se mueve hacia el uso comercial y a que las estaciones de hidrógeno de ese tipo se hacen más populares, se hace cada vez más necesario un material metálico de bajo coste de contenido reducido en Ni y Mo que pueda ser utilizado tanto en entornos de gas hidrógeno a alta presión como de hidrógeno líquido.

En el pasado, se ha conocido el acero inoxidable austenítico de alto contenido en nitrógeno como el acero inoxidable

para uso con gas hidrógeno a alta presión que tiene una mayor resistencia del material.

Por ejemplo, PLT 1 divulga acero inoxidable para uso con gas hidrógeno a alta presión que contiene N: 0,1 a 0,5 %, Cr: 22 a 30 %, Ni: 17 a 30 %, Mn: 3 a 30 %, y cualquiera de V, Ti, Zr y Hf y que satisface $5 \text{ Cr} + 3,4 \text{ Mn} \leq 500 \text{ N}$ y envases y equipo comprendidos de ese acero.

- 5 Asimismo, PLT 2 divulga acero inoxidable para uso con gas hidrógeno a alta presión que contiene N: 0,1 a 0,5 %, Cr: 15 a 22 %, Ni: 5 a 20 %, Mn: 7 a 30 %, y cualquiera de V, Ti, Zr y Hf que satisfagan $2,5 \text{ Cr} + 3,4 \text{ Mn} \leq 300 \text{ N}$ y recipientes y equipo comprendido de ese acero.

10 Los aceros inoxidables que se divulgan en estos PLT 1 y PLT 2 van dirigidos a más Cr y más Ni comparado con el acero SUS316. En el acero inoxidable que se divulga en PLT 2, también con un contenido relativamente pequeño de elementos de aleación también, básicamente la cantidad de Cr es más del 17 %, la cantidad de N es más de 0,25 %, y Ni, Mn, Mo, Nb, etc. están en una cantidad que lo hacen acero de alta aleación.

15 PLT 3 divulga un recipiente a presión y tubo para uso como tubería que tienen excelente resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno y resistencia al agrietamiento por corrosión por estrés y que se puede utilizar para gas hidrógeno a alta presión de 70 MPa o más sin depender de un espesor de pared mayor y de un diámetro mayor. El acero que se utiliza para estos recipientes a presión y tubo para uso como tubería está comprendido de una composición de ingredientes de Cr: 15 a 20 %, Ni: 8 a 17 %, Si: 1,3 a 3,5 %, Mn: 3,5 % o menos, y N: 0,2 % o menos.

20 PLT 4 divulga un tubo soldado de acero inoxidable austenítico que es adecuado para el transporte de hidrógeno a una alta presión de 40 MPa más o menos que está fabricado de acero inoxidable que contiene Cr: 14 a 28 %, Ni: 6 a 20 %, Si: 4 % o menos, Mn: 3 % o menos, y N: 0,25 % o menos.

Los aceros inoxidables que se divulgan en PLT 3 y PLT 4 presentan adición de Si y reducción de Mn y contienen Ni en cantidades, básicamente, de 9 a 15 % o aproximadamente la misma o más que el acero SUS316.

25 Los autores de la invención propusieron en PLT 5 un acero inoxidable austenítico con alto contenido en Mn que tiene una facilidad de trabajo que permite trabajo en frío, embutición profunda y otra conformación con prensa mediante una alta cadencia de trabajo y se mantiene con propiedades no magnéticas sin formación de martensita inducida por deformación incluso después del trabajo. Este acero inoxidable tiene cantidades traza de Ni: 6 % o menos y Mo: 0,3 % o más añadidas y es extraordinariamente superior económicamente comparado con el acero SUS316.

30 Más aún, los autores de la invención propusieron en PLT 6 un acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn para uso con gas hidrógeno a alta presión que se ha concebido para su aplicación en entornos con gas hidrógeno a baja temperatura y es de bajo coste o tanto de bajo coste como de gran resistencia. Este acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn busca una profunda reducción de la aleación y como resultado recomienda la adición de Cr: menos que 15 %, Ni: 6 % o menos, N: 0,01 a 0,4 %, y una cantidad traza de 0,35 % de Mo y define un parámetro Md30 de estabilidad de austenita en el intervalo de -120 a 20.

35 Sin embargo, este acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn no sólo no considera gas hidrógeno a alta presión, sino que tampoco considera la adaptación a un entorno de hidrógeno líquido. Las propiedades del material a la temperatura ultra baja del hidrógeno líquido se desconocen. El documento EP 1 944 385 divulga un acero inoxidable austenítico de alto contenido en manganeso adecuado para su uso con gas hidrógeno a alta presión.

40 Por lo tanto, como se explicó anteriormente, no ha aparecido todavía un acero inoxidable de bajo coste o un acero inoxidable de bajo coste y de alta resistencia que se pueda utilizar tanto en entornos de gas hidrógeno con gas hidrógeno a alta presión a más de 40 MPa como de hidrógeno líquido.

Lista de referencias

Documentación de Patente

PLT 1: W02004-083476 A1

45 PLT 2: W02004-083477 A1

PLT 3: Publicación de patente japonesa n.º 2009-299174 A1

PLT 4: Publicación de patente japonesa n.º 2010-121190 A1

PLT 5: Publicación de patente japonesa n.º 2005-154890 A1

PLT 6: W02007-052773 A1

50

Compendio de la invención

Problema técnico

5 A la vista de la situación anterior, la presente invención tiene como su objetivo proporcionar acero inoxidable de bajo coste o acero inoxidable de bajo coste y alta resistencia que se pueda utilizar tanto en entornos de gas hidrógeno a alta presión de más de 40 MPa como de hidrógeno líquido.

10 Es decir, tiene como objetivo proporcionar acero inoxidable de bajo coste o acero inoxidable de bajo coste y de alta resistencia que puede ser adaptado tanto a entornos de hidrógeno con gas hidrógeno a alta presión como hidrógeno líquido mediante el diseño de los materiales de modo que los ingredientes de aleación y la estructura de acero satisfagan condiciones específicas en el acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn, que los autores de la invención han estudiado hasta ahora.

Obsérvese que, las propiedades que son el objetivo de la presente invención son una resistencia a la fragilización por hidrógeno con gas hidrógeno a alta presión igual o mejor que la de acero SUS316 y un equilibrio de resistencia-ductilidad en hidrógeno líquido igual o mejor que el del acero SUS316, más preferiblemente igual o mejor que el acero SUS304.

15 Solución al Problema

Los autores de la invención se comprometieron en la investigación en profundidad, para resolver los problemas anteriores y alcanzar excelentes propiedades mecánicas (tanto de resistencia como de ductilidad) tanto bajo entornos de gas hidrógeno a alta presión como de hidrógeno líquido en el acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn que estudiaron hasta ahora, con respecto a la relación entre la composición de ingredientes de aleación comprendidos por los elementos principales de Cr, Mn y Ni y los elementos traza de Mo, etc., y la estructura de acero, y obtuvieron los siguientes nuevos hallazgos con lo que completaron la presente invención.

20 (a) Para asegurar no sólo la resistencia a la fragilización por hidrógeno en un entorno de gas hidrógeno a alta presión, sino también un equilibrio de resistencia-ductilidad igual o mejor que acero SUS304 o acero SUS316 en hidrógeno líquido (temperatura de 20 K), es necesario mejorar la ductilidad de la fase martensita transformada desde la fase austenita por la transformación inducida por el trabajo. Por esta razón, es necesario añadir Cr: 15 % o más. Además, es eficaz hacer la cantidad de adición de Ni variar en la cantidad de Ni en el acero. Cuando no se añade, a propósito, N en el acero en la fase de fabricación del acero, es decir, cuando la cantidad de N en el acero es 0,01 a menos de 0,15 %, tiene que añadirse Ni: 5 % o más. Por otro lado, cuando se añade, a propósito, N en el acero en la fase de fabricación del acero, es decir, cuando la cantidad de N en el acero es 0,15 % o más, tiene que añadirse Ni: 6 % o más.

35 (b) En los ensayos de tracción en gas hidrógeno a alta presión y en hidrógeno líquido, se descubrió que se producía la rotura del material empezando en zonas en las que el elemento (Ni), inevitablemente contaminante, que forma austenita es escaso alrededor de la pequeña cantidad de ferrita- δ que queda en el acero. Mediante la reducción de las zonas segregadas negativas de elementos que forman austenita basado en los resultados detallados del análisis de la estructura del acero, es posible alcanzar tanto excelente resistencia a la fragilización por hidrógeno como resistencia y ductilidad en hidrógeno líquido.

40 (c) Las zonas segregadas negativas de elementos que forman austenita pueden ser confirmadas por análisis elemental de la estructura de acero mediante un microanalizador de rayos X. Sin embargo, este tipo de análisis requiere tiempo y esfuerzo, de manera que como un medio simplificado para la evaluación que permita una confirmación relativamente fácil de la observación de la microestructura, se han estudiado la correlación entre la tasa de volumen y el tamaño de ferrita- δ que queda en el acero y los resultados del análisis elemental de la estructura de acero mediante un microanalizador de rayos X.

45 (d) De la correlación entre los anteriores medios de evaluación simplificada y del análisis mediante un microanalizador de rayos X, se encontró que para alcanzar tanto la resistencia a la fragilización por hidrógeno como la resistencia y ductilidad en hidrógeno líquido que la presente invención tiene por objetivo, es suficiente hacer que la tasa de volumen de ferrita- δ en la estructura de acero y el eje longitudinal de ferrita- δ valores predeterminados o menores. Además, se encontró que la estructura de acero varía debido a la cantidad de N en el acero.

50 (e) Para controlar la tasa de volumen prescrito y el tamaño de ferrita- δ , es eficaz hacer la cantidad de Cr: 17 % o menos y la cantidad de Mn: 11 % o menos. Asimismo, es preferible reducir la cantidad de Mo, un elemento que forma ferrita que se añade en una cantidad traza, a 0,3 % o menos. El Mn contribuye tanto a la mejora de la resistencia a la fragilización por hidrógeno como a la resistencia y ductilidad en hidrógeno líquido desde la temperatura ambiente hasta temperatura ultra baja como un elemento estabilizador de la austenita y promueve la formación de ferrita- δ en la zona de la temperatura de solidificación y de trabajo en caliente del acero.

55 (f) Para reducir el tamaño de la ferrita- δ , además de las limitaciones de la composición de los ingredientes que se comentan en (a) y (e), es eficaz calentar a una temperatura elevada de 1200 °C o más, después se repite el trabajo en caliente y el recocido o no se recuece después del trabajo en caliente, sino que se trabaja en frío tal cual,

recociendo después para refinar la ferrita- δ . Si no se añade, a propósito, N en el acero en la fase de fabricación del acero, es decir, cuando la cantidad de N en el acero es 0,01 a menos que 0,15 %, para reducir el tamaño de la ferrita- δ a un eje longitudinal de menos de 0,05 mm, es especialmente eficaz calentar el acero a una alta temperatura de 1.200 °C o más, después repetir el trabajo en caliente y el recocido o no recocer después del trabajo en caliente, trabajar en frío tal cual, y después recocer. Por otro lado, si se añade N, a propósito, en el acero en la fase de fabricación del acero, es decir, cuando la cantidad de N en el acero es de 0,15 a 0,3 %, para reducir el tamaño de la ferrita- δ a un eje longitudinal de menos de 0,05 mm, es suficiente ajustar el Cr, Ni, u otros ingredientes comentados en (a). No es necesario realizar el proceso de calentar el acero a una alta temperatura de 1.200 °C o más, y repetir el trabajo en caliente y el recocido o el proceso de no recocer después del trabajo en caliente, sino trabajar en frío tal cual, y después recocer.

La presente invención se elaboró basada en los hallazgos anteriores (a) a (f). La esencia de la presente invención es la siguiente:

(1) Acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn caracterizado por contener, en % en masa, C: 0,1 % o menos, Si: 0,4 a 1,5 %, Mn: 8 a 11 %, Cr: 15 a 17 %, Ni: 5 a 8 %, Cu: 1 a 4 %, y N: 0,01 hasta menos de 0,15 % y con un resto de Fe e impurezas inevitables, que tiene una tasa de volumen de ferrita- δ de 10 % o menos, y que tiene un eje longitudinal de ferrita- δ de 0,1 mm o menos.

(2) Acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn caracterizado por contener, en % en masa, C: 0,1 % o menos, Si: 0,4 a 1,5 %, Mn: 8 a 11 %, Cr: 15 a 17 %, Ni: 6 a 8 %, Cu: 1 a 4 %, y N: 0,15 a 0,3 % y con un resto de Fe e impurezas inevitables, que tiene una tasa de volumen de ferrita- δ de 5 % o menos, y que tiene un eje longitudinal de ferrita- δ de menos de 0,05 mm.

(3) El acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en (1), caracterizado por que el acero contiene además, en % en masa, uno o más tipos de elementos seleccionados de Mo: 0,3 % o menos, Al: 0,2 % o menos, B: 0,01 % o menos, Ca: 0,01 % o menos, Mg: 0,01 % o menos, y REM (elementos del grupo de las tierras raras): 0,1 % o menos.

(4) El acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en (2), caracterizado por que el acero contiene además, en % en masa, uno o más tipos de elementos seleccionados de Mo: 0,3 % o menos, Al: 0,2 % o menos, B: 0,01 % o menos, Ca: 0,01 % o menos, Mg: 0,01 % o menos, y REM: 0,1 % o menos.

(5) El acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en (1) o (3), caracterizado por que la tasa de volumen de ferrita- δ es 5 % o menos y el eje longitudinal de ferrita- δ es menor que 0,05 mm.

(6) Un procedimiento de producción de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en (5), el procedimiento de producción de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn caracterizado por calentar el acero, que contiene, en % en masa, C: 0,1 % o menos, Si: 0,4 a 1,5 %, Mn: 8 a 11 %, Cr: 15 a 17 %, Ni: 5 a 8 %, Cu: 1 a 4 %, y N: 0,01 a menos de 0,15 %, y tiene un resto de Fe e impurezas inevitables, de 1.200 a 1.300 °C durante 1 hora o más, después se le trabaja en caliente, después es recocido de 900 a 1.300 °C para refinar la ferrita- δ .

(7) Un procedimiento de producción de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en (5), el procedimiento de producción de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn caracterizado por calentar el acero, que contiene, en % en masa, C: 0,1 % o menos, Si: 0,4 a 1,5 %, Mn: 8 a 11 %, Cr: 15 a 17 %, Ni: 5 a 8 %, Cu: 1 a 4 %, y N: 0,01 a menos de 0,15 % y tiene un resto de Fe e impurezas inevitables, de 1.200 a 1.300 °C durante 1 hora o más, después se le trabaja en caliente, después se le trabaja en frío sin recocer, después se recuece de 900 a 1.200 °C para refinar la ferrita- δ .

(8) Un procedimiento de producción de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en (6) o (7), caracterizado por que el acero contiene además, en % en masa, uno o más tipos de elementos seleccionados de Mo: 0,3 % o menos, Al: 0,2 % o menos, B: 0,01 % o menos, Ca: 0,01 % o menos, Mg: 0,01 % o menos, y REM: 0,1 % o menos.

(9) Un depósito de gas para uso de hidrógeno a alta presión que almacena gas hidrógeno a alta presión con una presión de 0,1 a 120 MPa, el depósito de gas para uso de hidrógeno a alta presión caracterizado por que al menos uno de entre un cuerpo de envase y el revestimiento del depósito de gas para uso con hidrógeno a alta presión está comprendido de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en una cualquiera de (1) a (5).

(10) Un depósito para uso de hidrógeno líquido que almacena hidrógeno líquido, el depósito para uso de hidrógeno líquido caracterizado por que al menos uno de entre un cuerpo de recipiente y el revestimiento del depósito para uso de hidrógeno líquido está comprendido de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en una cualquiera de (1) a (5).

(11) Tubería para uso de hidrógeno líquido comprendida de tubería que transporta gas hidrógeno a alta presión de

una presión de 0,1 a 120 MPa, caracterizada por que la tubería está comprendida de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en una cualquiera de (1) a (5).

5 (12) Una válvula para uso de hidrógeno a alta presión comprendida de una válvula que va a ser conectada a la tubería que transporta gas hidrógeno a alta presión de una presión de 0,1 a 120 MPa, caracterizada por que la válvula está comprendida de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en una cualquiera de (1) a (5).

(13) Tubería para uso de hidrógeno líquido comprendida de tubería que transporta hidrógeno líquido, caracterizada por que la tubería está comprendida de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en una cualquiera de (1) a (5).

10 (14) Una válvula para uso de hidrógeno líquido comprendida de una válvula que va a ser conectada a la tubería que transporta el hidrógeno líquido, caracterizada por que la válvula está comprendida de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en una cualquiera de (1) a (5).

Resultados ventajosos de la invención

15 Según la presente invención, es posible obtener de acero inoxidable de bajo coste o acero inoxidable de bajo coste y alta resistencia que sea excelente económicamente sin sugerir un aumento en el coste de la aleación o en el coste de la fabricación y que tenga propiedades mecánicas que logren tanto resistencia a la fragilización por hidrógeno como resistencia y ductilidad en hidrógeno líquido igual o mejor que el acero inoxidable austenítico basado en SUS316.

Descripción de realizaciones

20 A continuación, la presente invención será explicada en detalle. Obsérvese que, la indicación de "%" de contenido de los elementos significa "% en masa". Además, las propiedades del material en los dos entornos de gas hidrógeno a alta presión y de hidrógeno líquido se refieren como "resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno".

(A) A continuación se explicarán las razones de la limitación de la composición de ingredientes.

25 El C es un elemento que es eficaz para la estabilización de la fase austenita o para la supresión de la formación de ferrita- δ en el acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn de la presente invención. Además, C hace que la resistencia del material se eleve al reforzar la solución. Por lo tanto, para elevar la estabilidad de la fase austenita y mejorar la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno, es preferible añadir 0,01 % o más. Por otro lado, la adición excesiva de C da como resultado que los efectos lleguen a saturarse y aumente la resistencia de la fase martensita inducida por el trabajo hasta perjudicar extraordinariamente la ductilidad en un entorno de hidrógeno líquido, de modo que el límite superior tenga que hacerse 0.1 %. Preferiblemente, está en el intervalo de 0,04 a 0,08 %.

35 El Si es un elemento que es eficaz para elevar la estabilidad de la austenita mejorando la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno desde la temperatura ordinaria hasta un entorno de temperatura ultra baja en el acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn de la presente invención. Además, es un elemento de fortalecimiento de la solución que también es eficaz en elevar la resistencia del material como se apunta en la presente invención. Para lograr estos efectos, el límite inferior se establece en 0,4 %. La adición excesiva de Si ayuda a la formación de ferrita- δ inhibiendo la mejora de la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno como se apunta en la presente invención y fomenta la formación de la fase sigma u otro compuesto intermetálico dando lugar posiblemente a una caída en la facilidad de trabajo en caliente y en la tenacidad. Por esta razón, el límite superior se establece en 1,5 %. Preferiblemente, está en el intervalo de 0,5 a 1,0 %.

45 El Mn es un elemento que es eficaz para reducir la cantidad de Ni y para elevar la estabilidad de la austenita mejorando la resistencia a la fragilización en entorno hidrógeno desde la temperatura ordinaria a un entorno de temperatura ultra baja. Para lograr la mejora de la economía como se apunta en la presente invención, es necesario hacer que la cantidad del costoso elemento Ni añadido sea más pequeña que 8 % o más pequeña que el acero SUS304 general. Para compensar la caída en la cantidad de adición de Ni y obtener el efecto anterior, el límite inferior de Mn se tiene que hacer 8 %. Por otro lado, la adición excesiva de Mn ayuda a la formación de la ferrita- δ inhibiendo la mejora de la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno como se apunta en la presente invención, por lo que el límite superior se hace 11 %. Preferiblemente, está en el intervalo de 9 a 10 %.

50 El Cr es un elemento de aleación que es esencial para obtener la resistencia a la corrosión que se exige a los aceros inoxidables. Además, para asegurar un equilibrio de resistencia-ductilidad igual o mejor que el del acero SUS304, o de otro acero inoxidable existente, en hidrógeno líquido, tal como se explica en el anterior (a), se añade Cr en un 15 % o más. Por otro lado, la adición excesiva de Cr fomenta la formación de la ferrita- δ inhibiendo la mejora de la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno como se apunta en la presente invención, por lo que el límite superior se hace 17 %. Preferiblemente, está en el intervalo de más de un 15 hasta un 16 %.

55 El Ni, como es bien conocido también en el acero SUS316 existente, es un elemento que es extremadamente eficaz

5 para mejorar la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno como se apunta en la presente invención. Como se ha explicado en el anterior (a), para mejorar tanto la resistencia como la ductilidad en hidrógeno líquido hasta un nivel objetivo, el límite inferior de la cantidad de adición de Ni varía según la cantidad de N en el acero. Si la cantidad de N en el acero es 0,01 hasta menos de 0,15 %, el límite inferior de Ni tiene que hacerse 5 %. Por otro lado, si la cantidad de N en el acero es 0,15 a 0,3 %, el límite inferior de Ni tiene que hacerse 6 %. Además, para lograr la mejora de la economía como se apunta en la presente invención, la cantidad de adición de Ni se hace 8 % o menos o más pequeña que la del acero SUS304 de uso general. Desde el punto de vista de mejorar la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno y reducir los costes de material como se apunta en la presente invención, el límite superior de Ni se hace preferiblemente 7 %.

10 El Cu, al igual que el Mn y el Ni, es un elemento de estabilización de la austenita y un elemento que es eficaz para mejorar la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno como se apunta en la presente invención. El Cu forma una solución sólida en el acero aumentando la estabilidad de la austenita desde la temperatura ordinaria hasta temperatura ultra baja mediante un efecto sinérgico con el Mn y forma estructuras deformadas que son resistentes a los efectos de fragilización por gas hidrógeno. Para obtener estos efectos, el límite inferior del Cu se hace 1 %. Sin embargo, la adición excesiva de Cu provoca que el Cu precipite en el acero y de ese modo conduce a los efectos anteriores de estar saturado o es susceptible de provocar contaminación de Cu en el momento de la fabricación del acero o una caída en la facilidad de trabajo en caliente. Por esta razón, el límite superior de Cu se hace 4 %. Preferiblemente, desde el punto de vista de lograr tanto los efectos anteriores como la facilidad de fabricación, el contenido está en el intervalo de 2 a 3 %.

20 El N es un elemento que es eficaz para la estabilización de la fase austenita o para la supresión de la formación de ferrita- δ en el acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn de la presente invención. Para obtener estos efectos, el límite inferior de N se hace 0,01 %. Para hacer N menor que 0,01 %, aumentarían los costes de fabricación del acero y también se reduciría la estabilidad de austenita del acero. Además, el N es un elemento que es eficaz en elevar la resistencia del material por fortalecimiento de la solución. Es decir, la adición de N puede proporcionar resistencia como un miembro estructural incluso sin el trabajo en frío, por lo que es un medio eficaz para reducir el espesor y el peso del material base.

25 En la presente invención, para elevar la resistencia del material, se utiliza fortalecimiento de la solución mediante N. En el caso de no añadir, a propósito, N al acero en la fase de fabricación del acero y utilizar el N que está presente en el acero para el fortalecimiento de la solución y en el caso de añadir, a propósito, N al acero en la fase de fabricación de acero para fortalecimiento de la solución se explicará por separado.

30 Cuando no se añade, a propósito, N al acero en la fase de fabricación de acero, la cantidad de N en el acero llega a ser de 0,01 a menos de 0,15 %. Por otro lado, cuando se añade, a propósito, N al acero en la fase de fabricación del acero, la cantidad de N en el acero llega a ser de 0,15 hasta 0,3 %. La adición de N en más de 0,3 % es difícil en el proceso normal de fundición industrial. Además de aumentar en gran medida el coste de fabricación del acero, perjudica el aumento de la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno. Desde el punto de vista de lograr tanto los anteriores efectos como la facilidad de fabricación, el límite superior de la cantidad de N en el caso de añadir, a propósito, N se hace preferiblemente 0,25 %.

35 El Mo es un elemento que es extremadamente eficaz para la mejora de la resistencia a la corrosión, pero fomenta la estabilización de la fase austenita y la formación de ferrita- δ en el acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn de la presente invención. Para mejorar la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno como se apunta en la presente invención, es eficaz reducir la tasa de volumen de ferrita- δ . El efecto de la reducción de la tasa de volumen de ferrita- δ por reducción del contenido de Mo es enorme. Por lo tanto, el límite superior de Mo se hace preferiblemente 0,3 %. Por otro lado, el Mo es un elemento que inevitablemente se mezcla a partir de los trozos de los materiales de fusión. La reducción excesiva de Mo conduce a restricciones en los materiales de fusión y, de ese modo, provoca un aumento de los costes de fabricación. Por lo tanto, desde el punto de vista de lograr tanto los efectos anteriores como la facilidad de fabricación, el límite inferior de Mo se hace preferiblemente 0,05 %. El intervalo más preferible de Mo es de 0,1 a 0,2 %.

40 Los Al, B, Ca, Mg, y REM son elementos que son eficaces en la mejora de la acción de desoxidación, la facilidad de trabajo en caliente y la resistencia a la corrosión, por lo que de acuerdo con la necesidad, se pueden añadir uno o más tipos seleccionados de estos. Sin embargo, la adición excesiva de estos elementos conduce a un notable aumento en el coste de fabricación. Por lo tanto, cuando se añaden estos elementos, son preferiblemente Al: 0,2 % o menos, B, Ca, y Mg: 0,01 % o menos, y REM: 0,1 % o menos. Obsérvese que los límites inferiores en el caso de adición son preferiblemente Al: 0,01 %, B, Ca y Mg: 0,0002 %, y REM: 0,01 %.

(B) A continuación se explican las razones para la limitación de la estructura de acero:

55 El acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn de la presente invención tiene la composición de ingredientes que se limita en el anterior (A). Para lograr resistencias a la fragilización en entorno de hidrógeno tanto en hidrógeno a alta presión como en hidrógeno líquido, las zonas de segregación negativa de elementos formadores de austenita que forman el punto de partida de la fragilización disminuyen en la estructura de acero.

La tasa de volumen de ferrita- δ , como se explica en el anterior (d), varía según la cantidad de N en el acero. Si la cantidad de N en el acero es 0,01 hasta menos de 0,15 %, la tasa de volumen de ferrita- δ es 10 % o menos. Sin embargo, al calentar hasta una alta temperatura de 1.200 °C o más, y repetir el trabajo en caliente y el recocido, o no recociendo después de trabajar en caliente, sino trabajando en frío tal cual, recociendo después, la tasa de volumen de ferrita- δ puede hacerse 5 % o menos. Cuanto menor sea la tasa de volumen de ferrita- δ , mejor. El límite inferior no está especialmente limitado. Sin embargo, cuando disminuye en gran medida la tasa de volumen de ferrita- δ , el tiempo de la etapa de recocido tiene que hacerse más largo. Dado que esto disminuye la productividad, el límite inferior se hace 1,0 %. Por otra parte, cuando la cantidad de N en el acero es de 0,15 a 0,3 %, la tasa de volumen de ferrita- δ es 5 % o menos, pero se hace innecesario el proceso que se realiza cuando la cantidad de N en el acero es 0,01 a 0,15 %, es decir, calentar a una alta temperatura de 1.200 °C o más y repetir el trabajo en caliente y recocer, o no recocer después del trabajo en caliente, sino trabajar en frío tal cual, recociendo después. Sin embargo, para disminuir en gran medida la tasa de volumen de ferrita- δ , el tiempo de la etapa de recocido tiene que hacerse más largo. Dado que esto disminuye la productividad, el límite inferior se hace 0,1 %. La tasa de volumen de ferrita- δ puede, por ejemplo, medirse simplemente mediante un medidor de ferrita comercialmente disponible fabricado por Fischer. Además, también se puede conseguir mediante análisis de imagen en la observación con un microscopio óptico.

El eje longitudinal de ferrita- δ , como se explica en el anterior (d), varía según la cantidad de N en el acero. Si la cantidad de N en el acero es 0,01 hasta menos de 0,15 %, el eje longitudinal de ferrita- δ es 0,1 mm o menos. Sin embargo, al calentar a una alta temperatura de 1.200 °C o más, y repetir el trabajo en caliente y recocer, o no recocer después del trabajo en caliente, sino trabajar en frío tal cual, recociendo después, el eje longitudinal de ferrita- δ puede hacerse menor de 0,05 mm. Cuanto menor sea el eje longitudinal de ferrita- δ , mejor. El límite inferior del eje longitudinal de ferrita- δ no está especialmente limitado. Sin embargo, cuando la cantidad de N en el acero es menor de 0,01 a 0,15 %, si no se realiza la etapa de calentamiento a una alta temperatura de 1.200 °C o más, y se repite el trabajo en caliente y el recocido, o la etapa de no recocido después del trabajo en caliente, pero trabajando en frío tal cual, recociendo después, el límite del eje longitudinal de ferrita- δ es de 0,05 mm o menos.

Por otro lado, si la cantidad de N en el acero es 0,15 a 0,3 %, el eje longitudinal de ferrita- δ es menor de 0,05 mm, pero se hace innecesario el proceso que se realiza cuando la cantidad de N en el acero es 0,01 a 0,15 %, es decir, calentar a una alta temperatura de 1.200 °C o más y repetir el trabajo en caliente y recocer, o no recocer después del trabajo en caliente, sino trabajar en frío tal cual, recociendo después. Obsérvese que, incluso cuando la cantidad de N en el acero es de 0,15 a 0,3 %, cuanto más pequeño es el eje longitudinal de ferrita- δ , mejor.

El eje longitudinal de ferrita- δ se puede medir mediante el siguiente procedimiento. En primer lugar, a partir de la medición anterior mediante un medidor de ferrita, se identifica la zona de tasa de volumen más elevada de ferrita- δ . Se recorta una muestra de esa zona. La muestra recortada se recoge en resina y después se pule y se graba con agua fuerte y se observa con un microscopio óptico.

En el campo observado, se mide el eje longitudinal mayor de ferrita- δ . La fragilización en gas hidrógeno a alta presión y en hidrógeno líquido, tal como se explica en el anterior (b), aparece a partir de la zona más débil en el material. La zona más débil del material, como se explica en el anterior (d), es la ubicación con el eje longitudinal mayor de ferrita- δ . Por lo tanto, el eje longitudinal de ferrita- δ llega a ser el mayor valor de los valores que se observan y se miden. Obsérvese que el eje longitudinal más pequeño de ferrita- δ que se puede confirmar por este procedimiento de observación es de 0,005 mm.

Cuando la cantidad de N en el acero es 0,01 hasta menos de 0,15 %, al realizar el procedimiento que se explica a continuación, es decir, recocer después de trabajar en caliente o trabajar en frío tal cual después de trabajar en caliente, recociendo después, para hacer el eje longitudinal de ferrita- δ menor de 0,05 mm, es decir, refinando la ferrita- δ , las propiedades se mejoran. Para refinar la ferrita- δ que se forma en el proceso de fusión y solidificación antes de trabajar en caliente, es preferible calentar a una alta temperatura de 1.200 hasta 1.300 °C. Si la temperatura de calentamiento supera 1300 °C, en cambio, a veces se fomenta la formación de ferrita- δ . El tiempo de calentamiento se hace 1 hora o más para refinar la ferrita- δ . El límite superior del tiempo de calentamiento no está especialmente limitado, pero si se tiene en cuenta la productividad industrial en el tiempo de uso de un horno discontinuo es preferible 24 horas o menos.

El trabajo en caliente se realiza para producir formas de chapa, varilla y tubo. El procedimiento de trabajo y la intensidad del trabajo no están especialmente limitados. El material trabajado en caliente es recocido de 900 a 1.300 °C para refinar la ferrita- δ que queda y ajustar las propiedades mecánicas. Si la temperatura de recocido es menor que 900 °C, el material laminado en caliente no está suficientemente recristalizado y el resultado no es preferible. Por otra parte, si es mayor que 1300 °C, el engrosamiento del grano del cristal provoca una caída en las propiedades del trabajado y de la tenacidad frente a la rotura a una temperatura ultra baja, por lo que esto no es preferible.

Además, cuando se producen materiales trabajos en frío como chapa, varilla y tubo, suprimir la solubilización (recocido en disolución) después del trabajo en caliente para trabajar en frío el acero hasta formas del producto predeterminadas, recociendo después a 900 hasta 1.200 °C, es preferible desde el punto de vista de la reducción del

5 tamaño (eje longitudinal) de la ferrita- δ (zonas segregadas negativas de austenita) de la presente invención para mejorar la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno. Si la temperatura de recocido es menor que 900 °C, la recristalización llega a ser insuficiente en el acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn de la presente invención, por lo que el resultado no es preferible. Por otro lado, si es mayor que 1.200 °C, engrosamiento del grano del cristal provoca una caída en las propiedades de trabajo y en la tenacidad frente a la rotura a una temperatura ultra baja, por lo que esto no es preferible.

10 Si la cantidad de N en el acero es 0,15 hasta 0,3 %, sin el procedimiento antes mencionado de recocer después de trabajar en caliente o el procedimiento de trabajar en frío tal cual después de trabajar en caliente, recociendo después, es posible obtener ferrita- δ con una eje longitudinal de menos que 0,05 mm, es decir, ferrita- δ refinada, y es posible mejorar las propiedades. Obsérvese que si se somete a recocido antes de trabajar en frío (recocido en disolución), la ferrita- δ crecería y el eje longitudinal de la ferrita- δ podría no hacerse menor que 0,05 mm, por lo que esto no es preferible.

15 El acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn que satisface la composición mencionada anteriormente de ingredientes y estructura de acero se puede usar como un material estructural para un cuerpo de envase o revestimiento de un depósito que almacene gas hidrógeno a alta presión e hidrógeno líquido. Además, se puede utilizar como el material para uso en tubería de gas hidrógeno a alta presión y de hidrógeno líquido o una válvula para uso en gas hidrógeno a alta presión e hidrógeno líquido.

20 El acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn de la presente invención también se puede utilizar para recipientes, tuberías, válvulas y medidores a una presión de más de 120 MPa, pero en diseño estructural, casi nunca se requieren especificaciones de presión de más de 120 MPa, por lo que el límite superior de la presión se hace preferiblemente 120 MPa. Además, el límite superior de la temperatura de uso se hace 80 °C que se contempla debido a la elevación de la temperatura durante el llenado de gas hidrógeno en un entorno de uso al aire libre. Por otro lado, el límite inferior es una temperatura ultra baja de 20 K en el caso de uso de hidrógeno líquido y la temperatura de trabajo de vehículos de pila de combustible de -40 °C en el caso del uso de gas hidrógeno a alta presión, pero la invención no se limita a estos.

Ejemplos

30 A continuación, la presente invención se explicará con mayor detalle mediante ejemplos, pero las condiciones de los ejemplos son ilustraciones empleadas para confirmar la facilidad de trabajo y los efectos de la presente invención. La presente invención no se limita a esta ilustración. La presente invención puede emplear varias condiciones, siempre que no se aparte de la esencia de la presente invención y logren el objetivo de la presente invención.

35 Los aceros inoxidables que tienen las composiciones de ingredientes de la Tabla 1 y la Tabla 2 fueron sometidos a fundición y laminado en caliente a una temperatura de calentamiento de 1.150 hasta 1.300 °C para preparar placas laminadas en caliente de 5,0 mm de espesor. A continuación, las placas laminadas en caliente se recoció a 1.080 °C para obtener materiales recocidos en placas laminadas en caliente para su uso como materiales de ensayo o el recocido de las placas laminadas en caliente se suprimió y las placas fueron laminadas en frío hasta espesores de 2,0 mm y, más aún, la chapa laminada en frío fueron recocidas a 1.000 °C, después decapadas para obtener chapa laminada en frío y recocidas de 2,0 mm de espesor para su uso como materiales de ensayo. Obsérvese que la Tabla 1 muestra las composiciones de ingredientes de materiales de ensayo de bajo contenido en N con cantidades de N de 0,01 a menos de 15 %, mientras que la Tabla 2 muestra las composiciones de ingredientes de materiales de ensayo de alto contenido en N con cantidades de N de 0,15 a 0,3 %.

Tabla 1

Unidad: % en masa

| Acero n.º | C | Si | Mn | Cr | Ni | Cu | N | Mo | Otros | Observaciones |
|-----------|-------|------|------|------|-----|-----|-------|------|----------------------|------------------|
| L1 | 0,065 | 0,45 | 9,2 | 15,5 | 5,5 | 2,2 | 0,045 | 0,12 | - | Acero de la inv. |
| L2 | 0,065 | 1,15 | 8,2 | 15,7 | 6,2 | 3,2 | 0,135 | 0,05 | - | Acero de la inv. |
| L3 | 0,085 | 0,55 | 8,8 | 16,7 | 6,3 | 2,4 | 0,045 | 0,11 | Al: 0,03, Ca: 0,0011 | Acero de la inv. |
| L4 | 0,065 | 0,65 | 9,2 | 15,5 | 7,5 | 1,5 | 0,025 | 0,13 | - | Acero de la inv. |
| L5 | 0,055 | 0,62 | 9,2 | 15,4 | 6,6 | 2,7 | 0,045 | 0,18 | Mg: 0,005 | Acero de la inv. |
| L6 | 0,115 | 0,55 | 8,8 | 15,2 | 6,3 | 2,4 | 0,044 | 0,16 | - | Acero comp. |
| L7 | 0,065 | 1,58 | 8,7 | 15,3 | 6,5 | 2,5 | 0,047 | 0,18 | - | Acero comp. |
| L8 | 0,062 | 0,65 | 11,8 | 15,4 | 6,2 | 2,6 | 0,043 | 0,15 | - | Acero comp. |
| L9 | 0,062 | 0,58 | 8,8 | 14,5 | 6,1 | 2,3 | 0,042 | 0,12 | - | Acero comp. |
| L10 | 0,063 | 0,62 | 8,9 | 17,5 | 6,1 | 2,4 | 0,043 | 0,11 | - | Acero comp. |
| L11 | 0,062 | 0,58 | 9,1 | 15,4 | 4,8 | 2,4 | 0,045 | 0,09 | - | Acero comp. |
| L12 | 0,062 | 0,62 | 9,2 | 15,4 | 6,2 | 0,8 | 0,045 | 0,11 | - | Acero comp. |
| L13 | 0,045 | 0,62 | 9,2 | 15,4 | 6,2 | 2,4 | 0,008 | 0,15 | - | Acero comp. |
| L14 | 0,065 | 0,51 | 8,8 | 15,2 | 5,2 | 2,5 | 0,042 | 0,35 | - | Acero comp. |
| L15 | 0,045 | 0,35 | 8,2 | 15,2 | 5,3 | 1,8 | 0,025 | 0,25 | - | Acero comp. |
| L16 | 0,045 | 0,35 | 7,5 | 16,2 | 5,3 | 1,8 | 0,035 | 0,22 | - | Acero comp. |
| L17 | 0,055 | 0,45 | 9,2 | 15,7 | 6,3 | 2,5 | 0,038 | 0,11 | REM: 0,05 | Acero de la inv. |
| L18 | 0,055 | 0,45 | 9,2 | 15,2 | 6,2 | 2,6 | 0,042 | 0,09 | B: 0,001 | Acero de la inv. |
| L19 | 0,060 | 0,55 | 8,8 | 15,5 | 6,2 | 2,3 | 0,045 | 0,05 | Al: 0,15 | Acero de la inv. |
| L20 | 0,060 | 0,53 | 8,8 | 15,4 | 6,1 | 2,4 | 0,043 | 0,05 | Ca: 0,0012 | Acero de la inv. |

Nota) Los subrayados muestran valores fuera del intervalo adecuado

Tabla 2

Unidad: % en masa

| Acero n.º | C | Si | Mn | Cr | Ni | Cu | N | Mo | Otros | Observaciones |
|-----------|-------|------|------|------|-----|-----|-------|------|----------------------------------|------------------|
| H1 | 0,055 | 0,55 | 10,5 | 15,5 | 6,9 | 2,5 | 0,235 | 0,08 | - | Acero de la inv. |
| H2 | 0,055 | 0,52 | 8,3 | 15,6 | 6,3 | 2,4 | 0,155 | 0,11 | - | Acero de la inv. |
| H3 | 0,053 | 0,55 | 9,2 | 15,4 | 6,7 | 2,4 | 0,171 | 0,17 | Al: 0,055, Ca: 0,0035, B: 0,0018 | Acero de la inv. |
| H4 | 0,052 | 0,57 | 9,2 | 15,4 | 6,2 | 2,4 | 0,169 | 0,16 | Mg: 0,045, Ca: 0,0031 | Acero de la inv. |
| H5 | 0,088 | 0,85 | 8,5 | 16,5 | 7,4 | 1,5 | 0,165 | 0,16 | - | Acero de la inv. |
| H6 | 0,045 | 0,45 | 9,1 | 15,2 | 6,2 | 2,5 | 0,315 | 0,12 | - | Acero comp. |
| H7 | 0,047 | 0,45 | 9,1 | 15,3 | 5,7 | 2,5 | 0,311 | 0,11 | - | Acero comp. |
| H8 | 0,051 | 0,48 | 8,8 | 15,2 | 5,7 | 2,5 | 0,172 | 0,11 | - | Acero comp. |
| H9 | 0,112 | 0,55 | 8,8 | 15,2 | 6,3 | 1,6 | 0,163 | 0,12 | - | Acero comp. |
| H10 | 0,065 | 1,65 | 8,7 | 15,3 | 6,5 | 1,7 | 0,165 | 0,11 | - | Acero comp. |
| H11 | 0,062 | 0,65 | 11,9 | 15,4 | 6,2 | 1,8 | 0,162 | 0,13 | - | Acero comp. |
| H12 | 0,062 | 0,58 | 8,8 | 14,6 | 6,1 | 1,9 | 0,168 | 0,14 | - | Acero comp. |
| H13 | 0,063 | 0,62 | 8,9 | 17,5 | 6,1 | 1,8 | 0,164 | 0,15 | - | Acero comp. |
| H14 | 0,062 | 0,62 | 9,2 | 15,4 | 6,2 | 0,8 | 0,165 | 0,25 | - | Acero comp. |
| H15 | 0,045 | 0,75 | 8,3 | 16,2 | 6,2 | 1,2 | 0,153 | 0,38 | - | Acero comp. |
| H16 | 0,045 | 0,29 | 8,2 | 15,2 | 5,3 | 1,8 | 0,155 | 0,25 | - | Acero comp. |
| H17 | 0,045 | 0,35 | 7,5 | 16,2 | 5,3 | 1,8 | 0,155 | 0,22 | - | Acero comp. |
| H18 | 0,055 | 0,45 | 9,2 | 15,7 | 6,3 | 2,5 | 0,165 | 0,11 | REM: 0,05 | Acero de la inv. |
| H19 | 0,055 | 0,55 | 8,8 | 15,5 | 6,2 | 2,3 | 0,180 | 0,08 | Al: 0,08 | Acero de la inv. |
| H20 | 0,060 | 0,55 | 8,6 | 15,5 | 6,1 | 2,4 | 0,178 | 0,05 | Ca: 0,0003 | Acero de la inv. |
| H21 | 0,061 | 0,53 | 8,7 | 15,4 | 6,2 | 2,3 | 0,175 | 0,05 | B: 0,0012 | Acero de la inv. |
| H22 | 0,060 | 0,54 | 8,8 | 15,5 | 6,2 | 2,4 | 0,180 | 0,09 | Mg: 0,0008 | Acero de la inv. |
| H23 | 0,058 | 0,55 | 8,8 | 15,4 | 6,3 | 2,3 | 0,179 | 0,07 | Ca: 0,0005 | Acero de la inv. |

Nota) Los subrayados muestran valores fuera del intervalo adecuado

- 5 A partir del material de ensayo de chapa laminada en caliente y recocida de 5,0 mm de espesor o del material de ensayo de chapa laminada en frío y recocida de 2,0 mm de espesor así obtenidos, se tomaron piezas para ensayos de tracción de una longitud total de 120 mm, una longitud de la parte paralela de 35 mm (distancia entre puntos de evaluación de 25 mm), y anchura de 6,25 mm y se utilizaron para 1) un ensayo de tracción en aire, 2) un ensayo de tracción en gas hidrógeno a alta presión, y 3) un ensayo de tracción en hidrógeno líquido.
- El ensayo de tracción en aire se realizó a una temperatura de ensayo de temperatura ordinaria, un entorno de ensayo de aire, y una velocidad de deformación de 8×10^{-4} /s.
- 10 El ensayo de tracción en gas hidrógeno a alta presión se realizó a una temperatura de ensayo de temperatura ordinaria, un entorno de ensayo de hidrógeno a 45 MPa, hidrógeno a 90 MPa, e hidrógeno a 120 MPa, y una velocidad de deformación de 8×10^{-5} /s. Además, la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno en gas hidrógeno a alta presión se evaluó por el valor de (elongación en gas hidrógeno a alta presión)/(elongación en aire). Obsérvese que, los valores de (elongación en gas hidrógeno a alta presión)/(elongación en aire) en hidrógeno a 45 MPa, en hidrógeno a 90 MPa, y en hidrógeno a 120 MPa se expresaron mediante EL: 45 MPa, EL: 90 MPa y EL: 120 MPa.
- 15 El ensayo de tracción en hidrógeno líquido se realizó hasta un límite elástico de 0,2 % mediante $1,7 \times 10^{-4}$ /s después $6,8 \times 10^{-4}$ /seg. La resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno en hidrógeno líquido se evaluó mediante un valor numérico expresado por el producto de la resistencia a la tracción y la elongación, es decir, TS x EL (equilibrio resistencia-ductilidad).
- 20 Como criterios de evaluación, como base para la apreciación se utilizaron los siguientes Ejemplos Convencionales 1 a 3. El acero SUS316L de la norma JIS (en lo sucesivo denominado "acero SUS316L") se calentó, a continuación, se trabajó en caliente hasta chapa laminada en caliente. La chapa laminada en caliente fue recocida para producir chapa laminada en caliente y recocida de un espesor de 5 mm. Esto se utilizó como Ejemplo Convencional 1. Además, el acero SUS316L se calentó, después se trabajó en caliente para obtener chapa laminada en caliente. La chapa laminada en caliente fue recocida, después se trabajó en frío adicionalmente y se recoció para producir chapa laminada en frío y recocida de 2 mm de espesor. Esto se utilizó como Ejemplo Convencional 2. Además, el acero SUS304L de la norma JIS (en lo sucesivo denominado "acero SUS304L") se calentó, después se trabajó en caliente hasta chapa laminada en caliente. La chapa laminada en caliente fue recocida para producir chapa laminada en caliente y recocida de 5 mm de espesor. Esto se utilizó como Ejemplo Convencional 3.
- 25 En cuanto a la resistencia a la fragilización por hidrógeno en gas hidrógeno a alta presión, cuando el EL: 45 MPa, EL: 1590 MPa, y EL: 120 MPa de los materiales de ensayo eran los mismos que o mayores que el del Ejemplo Convencional 1, la resistencia a la fragilización por hidrógeno en gas hidrógeno a alta presión era "excelente". Además, cuando el EL: 45 MPa, EL: 90 MPa y EL: 120 MPa de los materiales de ensayo eran los mismos que o mayores que el Ejemplo convencional 2, la resistencia a la fragilización por hidrógeno en gas hidrógeno a alta presión se apreció "extremadamente excelente".
- 30 En cuanto a la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno en hidrógeno líquido, cuando el TS x EL de los materiales de ensayo eran los mismos que o mayores que el del Ejemplo Convencional 1 o el del Ejemplo Convencional 2, la resistencia de fragilización en entorno de hidrógeno en hidrógeno líquido se evaluó como "excelente". Además, cuando el TS x EL de los materiales de ensayo eran mayores que el del Ejemplo Convencional 3, la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno en hidrógeno líquido se evaluó como "extremadamente excelente".
- 35 La tasa de volumen de ferrita- δ del material de ensayo se consiguió mediante un medidor de ferrita fabricado por Fischer. El eje longitudinal de ferrita- δ se midió preparando una muestra recogiendo la sección transversal de la chapa en una resina, puliendo esta hasta un acabado de espejo, grabando después con agua fuerte y utilizando el procedimiento anterior para la observación con un microscopio óptico.
- 40 Los resultados de la evaluación de las resistencias a la fragilización en entorno de hidrógeno de los materiales de ensayo con bajo contenido en N se muestran en la Tabla 3-1 y en la Tabla 3-2. La Tabla 3-1 y la Tabla 3-2 describen la temperatura de calentamiento en el momento de trabajo en caliente, la presencia de recocido de la chapa laminada en caliente, y la presencia de laminación en frío (incluido el recocido después de laminar en frío).
- 45

Tabla 3-1

| Ensayo n.º | Acero n.º | Temp. de calentamiento (°C) | Recocido de la chapa laminada en caliente | Laminado en frío + recocido | Ensayo de tracción en aire | | | Ensayo de tracción en gas hidrógeno a alta presión | | | Ensayo de tracción en hidrógeno líquido | | | | Tasa de volumen de ferrita-δ (%) | Eje longitudinal de ferrita-δ (mm) | Observaciones |
|------------|-----------|-----------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|----------|--------|--|----------------|-----------------|---|----------|--------|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------|
| | | | | | 0,2% PS (MPa) | TS (MPa) | EL (%) | EL: 45 MPa (-) | EL: 90 MPa (-) | EL: 120 MPa (-) | 0,2% PS (MPa) | TS (MPa) | EL (%) | TS x EL (MPa %) | | | |
| 1 | L1 | 1.230 | Sí | No | 260 | 592 | 89,3 | 1,2 | 1,3 | 1,2 | 590 | 1.480 | 45 | 66.600 | 3,8 | 0,04 | Ej. de la inv. |
| 2 | | 1.180 | No | Sí | 270 | 600 | 87,5 | 1,1 | 1,0 | 0,9 | 600 | 1.550 | 40 | 62.000 | 4,5 | 0,08 | * |
| 3 | L2 | 1.230 | No | Sí | 305 | 620 | 85,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 620 | 1.580 | 42 | 66.360 | 4,2 | 0,03 | Ej. de la inv. |
| 4 | | 1.230 | Sí | Sí | 320 | 610 | 83,2 | 1,1 | 1,0 | 0,9 | 630 | 1.570 | 40 | 62.800 | 3,7 | 0,07 | * |
| 5 | L3 | 1.270 | Sí | No | 270 | 600 | 88,2 | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 670 | 1.580 | 42 | 66.360 | 1,4 | 0,01 | Ej. de la inv. |
| 6 | L4 | 1.250 | No | Sí | 260 | 590 | 90,2 | 1,2 | 1,2 | 1,1 | 600 | 1.600 | 42 | 67.200 | 1,1 | 0,01 | Ej. de la inv. |
| 7 | | 1.180 | No | Sí | 290 | 600 | 87,5 | 1,1 | 1,0 | 0,9 | 620 | 1.620 | 40 | 64.800 | 1,2 | 0,06 | * |
| 8 | L5 | 1.220 | No | Sí | 410 | 750 | 63,5 | 1,2 | 1,2 | 1,1 | 720 | 1.740 | 38 | 66.120 | 2,5 | 0,02 | Ej. de la inv. |
| 9 | L6 | 1.250 | No | Sí | 300 | 620 | 87,5 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 850 | 1.400 | 29 | 40.600 | 2,8 | 0,03 | Ej. comp. |
| 10 | L7 | 1.220 | Sí | No | 320 | 550 | 60,5 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 700 | 1.300 | 20 | 26.000 | 11,5 | 0,11 | Ej. comp. |
| 11 | L8 | 1.180 | No | Sí | 260 | 580 | 65,2 | 0,8 | 0,8 | 0,6 | 600 | 1.450 | 38 | 55.100 | 12,1 | 0,07 | Ej. comp. |
| 12 | L9 | 1.200 | No | Sí | 250 | 580 | 86,5 | 1,1 | 1,1 | 1,0 | 800 | 1.480 | 31 | 45.880 | 3,1 | 0,04 | Ej. comp. |
| 13 | L10 | 1.180 | No | Sí | 290 | 570 | 55,5 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 900 | 1.350 | 27 | 36.450 | 10,5 | 0,12 | Ej. comp. |
| 14 | L11 | 1.220 | No | Sí | 270 | 560 | 57,5 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 900 | 1.350 | 28 | 37.800 | 6,8 | 0,11 | Ej. comp. |
| 15 | L12 | 1.230 | No | Sí | 280 | 590 | 60,5 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 850 | 1.300 | 25 | 32.500 | 7,5 | 0,12 | Ej. comp. |

Nota 1. Los subrayados muestran valores fuera del intervalo adecuado.

Nota 2. EL: 45 MPa indica la elongación en hidrógeno a 45 MPa dividido entre la elongación en aire, EL: 90 MPa indica la elongación en hidrógeno a 90 MPa dividido entre la elongación en aire y EL: 120 MPa indica la elongación en hidrógeno a 120 MPa dividido entre la elongación en aire.

* Ejemplo comparativo

Tabla 3-2

| Ensayo n.º | Acero n.º | Temp. de calentamiento (°C) | Recocido de la chapa laminada en caliente | Laminado en frío + recocido | Ensayo de tracción en aire | | | Ensayo de tracción en gas hidrógeno a alta presión | | | Ensayo de tracción en hidrógeno líquido | | | | Tasa de volumen de ferrita-δ (%) | Eje longitudinal de ferrita-δ (mm) | Observaciones |
|------------|-----------|-----------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|----------|--------|--|----------------|-----------------|---|----------|--------|----------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------|
| | | | | | 0,2% PS (MPa) | TS (MPa) | EL (%) | EL: 45 MPa (-) | EL: 90 MPa (-) | EL: 120 MPa (-) | 0,2% PS (MPa) | TS (MPa) | EL (%) | TS x EL (MPa%) | | | |
| 16 | L13 | 1.220 | No | Sí | 230 | 550 | 55,5 | 0,8 | 0,8 | 0,7 | 400 | 1.250 | 42 | 52.500 | 11 | 0,11 | Ej. comp. |
| 17 | L14 | 1.220 | No | Sí | 260 | 595 | 75,5 | 0,9 | 0,9 | 0,8 | 600 | 1.470 | 41 | 60.270 | 6,8 | 0,12 | Ej. comp. |
| 18 | L15 | 1.220 | No | Sí | 220 | 550 | 76,5 | 0,9 | 0,9 | 0,8 | 700 | 1.470 | 34 | 49.980 | 5,2 | 0,11 | Ej. comp. |
| 19 | L16 | 1.220 | No | Sí | 230 | 540 | 74,5 | 0,9 | 0,9 | 0,8 | 700 | 1.470 | 35 | 51.450 | 5,5 | 0,11 | Ej. comp. |
| 20 | L17 | 1.230 | No | Sí | 270 | 600 | 86,5 | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 620 | 1.550 | 43 | 66.650 | 4,5 | 0,04 | Ej. de la inv. |
| 21 | L18 | 1.230 | No | Sí | 270 | 600 | 85,5 | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 630 | 1.550 | 43 | 66.650 | 4,5 | 0,04 | Ej. de la inv. |
| 22 | L19 | 1.270 | Sí | No | 270 | 600 | 88,2 | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 670 | 1.580 | 42 | 66.350 | 1,4 | 0,01 | Ej. de la inv. |
| 23 | L20 | 1.270 | Sí | No | 275 | 595 | 88,0 | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 670 | 1.570 | 41 | 66.370 | 1,5 | 0,02 | Ej. de la inv. |
| SUS316L | | Sí | Sí | No | 230 | 570 | 84,4 | 1,1 | 1,0 | 0,9 | 550 | 1.500 | 39 | 58.500 | 6,5 | 0,08 | Ej. Conv. 1 |
| SUS316L | | Sí | Sí | Sí | 250 | 580 | 83,8 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 560 | 1.480 | 38 | 56.240 | 5,8 | 0,06 | Ej. Conv. 2 |
| SUS304L | | Sí | Sí | No | 253 | 560 | 41,8 | 0,6 | 0,5 | 0,3 | 390 | 1.650 | 40 | 66.000 | 3,5 | 0,07 | Ej. Conv. 3 |

Nota 1. Los subrayados muestran valores fuera del intervalo adecuado.

Nota 2. EL: 45 MPa indica la elongación en hidrógeno a 45 MPa dividido entre la elongación en aire, EL: 90 MPa indica la elongación en hidrógeno a 90 MPa dividido entre la elongación en aire y EL: 120 MPa indica la elongación en hidrógeno a 120 MPa dividido entre la elongación en aire.

ES 2 595 630 T3

- Los ejemplos de la invención, es decir, los Ensayos n.º 1 a 8 y 20 a 23, satisfacen la composición de ingredientes del acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn de la presente invención y como resultado dieron las estructuras de acero deseadas. Se confirmó que los EL: 45 MPa, EL: 90 MPa y EL: 120 MPa de los Ensayos n.º 1 a 8 y 20 a 23 eran mayores que los EL: 45 MPa, EL: 90 MPa y EL: 120 MPa del Ejemplo convencional 1 y que los Ensayos n.º 1 a 8 y 20 a 23 tenían excelentes resistencias a la fragilización por hidrógeno iguales o mejores que las del SUS316L objetivo.
- Además, se pudo confirmar que las probetas de los Ensayos n.º 1 a 8 y 20 a 23 tenían TS x EL que eran mayores que el TS x EL del Ejemplo Convencional 1 o del Ejemplo Convencional 2, es decir, tenían excelentes resistencias a la fragilización en entorno de hidrógeno en hidrógeno líquido iguales que o mejores que SUS316L.
- 10 Más aún, los Ensayos n.º 1, 3, 5, 6, 8, 20, 21, 22 y 23 incluían recocer después de trabajar en caliente o trabajar en frío tal cual después de trabajar en caliente, recociendo después, por lo que los EL: 45 MPa, EL: 90 MPa y EL: 120 MPa de los Ensayos n.º 1, 3, 5, 6, 8, 20, 21, 22, y 23 eran mayores que los EL: 45 MPa, EL: 90 MPa y EL: 120 MPa. Se confirmó que los Ensayos n.º 1, 3, 5, 6, 8, 20, 21, 22, y 23 tenían resistencias a la fragilización por hidrógeno extremadamente excelentes.
- 15 Además, el TS x EL de los Ensayos n.º 1, 3, 5, 6, 8, 20, 21, 22, y 23 eran mayores que el TS x EL del Ejemplo Convencional 3. Se confirmó que los Ensayos n.º 1, 3, 5, 6, 8, 20, 21, 22, y 23 tenían resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno en hidrógeno líquido extremadamente excelente.
- 20 En oposición a esto, los Ensayos n.º 9-19 estaban fuera de la composición de ingredientes del acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn de la presente invención. Incluso si, según lo prescrito en la presente invención, se recuece después de trabajar en caliente o se trabaja en frío tal cual después de trabajar en caliente, recociendo después, no era posible obtener las estructuras de acero deseadas. Como resultado, se confirmó que los aceros eran inferiores en una o en ambas de resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno en gas hidrógeno a alta presión y en resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno en hidrógeno líquido.
- 25 Las resistencias a la fragilización en entorno de hidrógeno de los materiales de ensayo de alto contenido en N se muestran en la Tabla 4-1 y en la Tabla 4-2. La Tabla 4-1 y la Tabla 4-2 describen la temperatura de calentamiento en el momento de trabajar en caliente, la presencia de recocido de la chapa laminada en caliente, y la presencia de laminación en frío (incluido el recocido después de laminar en frío)

Tabla 4-1

| Ensayo n.º | Acero n.º | Temp. de calentamiento (°C) | Recocido de la chapa laminada en caliente | Laminado en frío + recocido | Ensayo de tracción en aire | | | Ensayo de tracción en gas hidrógeno a alta presión | | | Ensayo de tracción en hidrógeno líquido | | | | Tasa de volumen de ferrita-δ (%) | Eje longitudinal de ferrita-δ (mm) | Observaciones | |
|------------|-----------|-----------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|----------|--------|--|----------------|-----------------|---|----------|--------|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------|----------------|
| | | | | | 0,2% PS (MPa) | TS (MPa) | EL (%) | EL: 45 MPa (-) | EL: 90 MPa (-) | EL: 120 MPa (-) | 0,2% PS (MPa) | TS (MPa) | EL (%) | TS x EL (MPa•%) | | | | |
| 51 | H1 | 1.220 | Sí | No | 450 | 780 | 65,5 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 750 | 1.950 | 34 | 66.300 | 0,2 | 0,01 | Ej. de la inv. |
| 52 | H2 | 1.250 | No | Sí | 380 | 740 | 62,5 | 1,2 | 1,3 | 1,2 | 1,2 | 720 | 1.890 | 37 | 69.930 | 0,1 | 0,01 | Ej. de la inv. |
| 53 | | 1.180 | Sí | No | 380 | 740 | 62,5 | 1,2 | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 740 | 1.900 | 36 | 68.400 | 1,5 | 0,02 | Ej. de la inv. |
| 54 | H3 | 1.250 | No | Sí | 410 | 750 | 65,2 | 1,2 | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 700 | 1.900 | 35 | 66.500 | 0,1 | 0,01 | Ej. de la inv. |
| 55 | | 1.180 | No | Sí | 430 | 770 | 61,2 | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 720 | 1.920 | 35 | 67.200 | 0,1 | 0,01 | Ej. de la inv. |
| 56 | H4 | 1.250 | Sí | Sí | 400 | 760 | 62,5 | 1,2 | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 710 | 1.850 | 37 | 68.450 | 0,2 | 0,02 | Ej. de la inv. |
| 57 | H5 | 1.220 | No | Sí | 420 | 750 | 61,5 | 1,2 | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 730 | 1.880 | 36 | 67.680 | 0,5 | 0,02 | Ej. de la inv. |
| 58 | H6 | 1.220 | Sí | No | 490 | 850 | 38,5 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 1000 | 1.800 | 20 | 36.000 | 0,1 | 0,01 | Ej. comp. |
| 59 | | 1.180 | Sí | No | 510 | 880 | 35,5 | 0,6 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 1100 | 1.750 | 19 | 33.250 | 0,1 | 0,01 | Ej. comp. |
| 60 | H7 | 1.220 | Sí | No | 530 | 900 | 32,5 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 1200 | 1.600 | 18 | 28.800 | 0,1 | 0,01 | Ej. comp. |
| 61 | | 1.180 | Sí | No | 550 | 910 | 31,5 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 1200 | 1.550 | 15 | 23.250 | 0,1 | 0,01 | Ej. comp. |
| 62 | H8 | 1.220 | Sí | No | 470 | 830 | 58,5 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1100 | 1.700 | 25 | 42.500 | 0,1 | 0,01 | Ej. comp. |
| 63 | | 1.180 | Sí | No | 480 | 840 | 57,5 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1100 | 1.750 | 28 | 49.000 | 0,1 | 0,01 | Ej. comp. |
| 64 | H9 | 1.230 | Sí | No | 490 | 860 | 52,5 | 1,1 | 1,1 | 0,9 | 0,9 | 980 | 1.600 | 25 | 40.000 | 0,2 | 0,02 | Ej. comp. |
| 65 | H10 | 1.240 | Sí | No | 520 | 900 | 48,5 | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 1010 | 1.570 | 27 | 42.390 | 0,3 | 0,03 | Ej. comp. |
| 66 | H11 | 1.230 | Sí | No | 470 | 860 | 58,5 | 1,1 | 1,1 | 0,9 | 0,9 | 990 | 1.550 | 29 | 44.950 | 0,2 | 0,02 | Ej. comp. |
| 67 | H12 | 1.250 | Sí | No | 480 | 860 | 56,5 | 1,1 | 1,1 | 0,9 | 0,9 | 950 | 1.480 | 26 | 38.480 | 0,1 | 0,01 | Ej. comp. |
| 68 | H13 | 1.240 | Sí | No | 490 | 880 | 55,5 | 1,1 | 1,1 | 0,9 | 0,9 | 990 | 1.490 | 29 | 43.210 | 0,2 | 0,02 | Ej. comp. |
| 69 | H14 | 1.230 | Sí | No | 500 | 900 | 57,5 | 1,1 | 1,1 | 0,9 | 0,9 | 1020 | 1.550 | 30 | 46.500 | 0,2 | 0,02 | Ej. comp. |
| 70 | H15 | 1.240 | Sí | No | 470 | 860 | 58,5 | 1,1 | 1,1 | 0,9 | 0,9 | 880 | 1.700 | 30 | 51.000 | 0,2 | 0,03 | Ej. comp. |

Nota 1. Los subrayados muestran valores fuera del intervalo adecuado.

Nota 2. EL: 45 MPa indica la elongación en hidrógeno a 45 MPa dividido entre la elongación en aire, EL: 90 MPa indica la elongación en hidrógeno a 90 MPa dividido entre la elongación en aire y EL: 120 MPa indica la elongación en hidrógeno a 120 MPa dividido entre la elongación en aire.

Tabla 4-2

| Ensayo n.º | Acero n.º | Temp. de calentamiento (°C) | Recocido de la chapa laminada en caliente | Laminado en frío + recocido | Ensayo de tracción en aire | | | Ensayo de tracción en gas hidrógeno a alta presión | | | Ensayo de tracción en hidrógeno líquido | | | | Tasa de volumen de ferrita-δ (%) | Eje longitudinal de ferrita-δ (mm) | Observaciones |
|------------|-----------|-----------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|----------|--------|--|----------------|-----------------|---|----------|--------|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------|
| | | | | | 0,2% PS (MPa) | TS (MPa) | EL (%) | EL: 45 MPa (-) | EL: 90 MPa (-) | EL: 120 MPa (-) | 0,2% PS (MPa) | TS (MPa) | EL (%) | TS x EL (MPa•%) | | | |
| 71 | H16 | 1.250 | No | Sí | 380 | 730 | 63,5 | 1,2 | 1,3 | 0,9 | 760 | 1.890 | 29 | 54.810 | 0,1 | 0,01 | Ej. comp. |
| 72 | H17 | 1.250 | No | Sí | 390 | 750 | 61,5 | 1,2 | 1,3 | 0,8 | 780 | 1.890 | 29 | 54.810 | 0,1 | 0,01 | Ej. comp. |
| 73 | H18 | 1.250 | No | Sí | 400 | 760 | 62,5 | 1,2 | 1,3 | 1,2 | 730 | 1.880 | 36 | 67.680 | 0,1 | 0,01 | Ej. de la inv. |
| 74 | H19 | 1.250 | Sí | Sí | 400 | 750 | 62,6 | 1,2 | 1,2 | | 710 | 1.850 | 37 | 68.500 | 0,2 | 0,02 | Ej. de la inv. |
| 75 | H20 | 1.250 | Sí | Sí | 410 | 760 | 62,4 | 1,2 | 1,2 | | 700 | 1.870 | 35 | 68.400 | 0,2 | 0,01 | Ej. de la inv. |
| 76 | H21 | 1.250 | Sí | Sí | 400 | 740 | 62,5 | 1,2 | 1,2 | | 720 | 1.840 | 36 | 68.450 | 0,2 | 0,02 | Ej. de la inv. |
| 77 | H22 | 1.250 | Sí | Sí | 390 | 760 | 62,5 | 1,2 | 1,2 | | 700 | 1.860 | 35 | 68.550 | 0,2 | 0,01 | Ej. de la inv. |
| 78 | H23 | 1.250 | Sí | Sí | 400 | 750 | 62,6 | 1,2 | 1,2 | 1,1 | 710 | 1.850 | 37 | 68.500 | 0,2 | 0,01 | Ej. de la inv. |
| SUS316L | | Sí | Sí | No | 230 | 570 | 84,4 | 1,1 | 1,0 | 0,9 | 550 | 1.500 | 39 | 58.500 | 6,5 | 0,08 | Ej. Conv. 1 |
| SUS316L | | Sí | Sí | Sí | 250 | 580 | 83,8 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 560 | 1.480 | 38 | 56.240 | 5,8 | 0,06 | Ej. Conv. 2 |
| SUS304L | | Sí | Sí | No | 253 | 560 | 41,8 | 0,6 | 0,5 | 0,3 | 390 | 1.650 | 40 | 66.000 | 3,5 | 0,07 | Ej. Conv. 3 |

Nota 1. Los subrayados muestran valores fuera del intervalo adecuado.

Nota 2. EL: 45 MPa indica la elongación en hidrógeno a 45 MPa dividido entre la elongación en aire y EL: 120 MPa indica la elongación en hidrógeno a 120 MPa dividido entre la elongación en aire y EL: 90 MPa indica la elongación en hidrógeno a 90 MPa dividido entre la elongación en aire.

5 Los ensayos n.º 51 a 57 y 73 a 78 satisfacían la composición de ingredientes de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn de la presente invención. Es decir, los ensayos n.º 51 a 57 y 73 a 78 tenían cantidades de N en el acero de 0,15 a 0,3 % y, junto con esto, tenían cantidades de Ni de 6 a 8 %. Debido a esto, sin el proceso de recocido, después del trabajo en caliente, el proceso de trabajo en frío tal cual después del trabajo en caliente, y después el recocido, los aceros tenían extremadamente excelentes resistencias a la fragilización por hidrógeno en gas hidrógeno a alta presión iguales o mejores que el objetivo SUS316L y extremadamente excelente resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno en hidrógeno líquido igual o mejor que el SUS304L.

10 En oposición a esto, los ensayos n.º 58 a 61 eran planchas de colada laminadas en caliente de acero n.º H6 a H7 con cantidades de Ni en el acero de más de 0,3 %. Se pudo confirmar que la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno en gas hidrógeno a alta presión y en hidrógeno líquido se redujo enormemente. Los ensayos n.º 62 y 63 eran planchas de colada laminadas en caliente de acero n.º H8 con cantidades de Ni de menos de 6 %. Aunque de excelente en resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno en gas hidrógeno a alta presión, no tenían la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno deseada en hidrógeno líquido. Los ensayos n.º 64 a 72 eran planchas de colada laminadas en caliente de acero con composiciones de ingredientes de elementos distintos del Ni que estaban fuera del alcance de la presente invención. Aunque de excelente resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno en gas hidrógeno a alta presión, no tenían la resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno deseada en hidrógeno líquido.

15 Obsérvese que, la explicación anterior sólo ilustra realizaciones de la presente invención. La presente invención se puede modificar de varias formas dentro del alcance de las reivindicaciones.

20 **Aplicabilidad Industrial**

Según la presente invención, es posible obtener acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn que está provisto tanto de una resistencia a la fragilización por hidrógeno en gas hidrógeno a alta presión igual o mejor que la del acero SUS316L y una resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno en hidrógeno líquido con un equilibrio resistencia-ductilidad igual o mejor que la del acero SUS316L, más preferiblemente igual o mejor que la del acero SUS304L. La presente invención muestra resultados notables en la industria.

25 Además, según la presente invención, es posible proporcionar el cuerpo del envase o el revestimiento de un depósito que almacene gas hidrógeno a más de 40 MPa de alta presión e hidrógeno líquido y tuberías, válvulas, medidores, etc., una resistencia a la fragilización en entorno de hidrógeno igual o mejor comparada con el acero SUS316L o el acero SUS304 sin un aumento añadido en el coste. La presente invención tiene valor para su utilización en la industria.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn caracterizado por contener, en % en masa, C: 0,1 % o menos, Si: 0,4 a 1,5 %, Mn: 8 a 11 %, Cr: 15 a 17 %, Ni: 5 a 8 %, Cu: 1 a 4 %, Mo: 0,05 a 0,3 %, N: 0,01 a menos de 0,15 %, opcionalmente Al: 0,2 % o menos, opcionalmente B: 0,01 % o menos, opcionalmente Ca: 0,01 % o menos, opcionalmente Mg: 0,01 % o menos, y opcionalmente REM: 0,1 % o menos y que tiene un resto de Fe e impurezas inevitables, que tiene una tasa de volumen de ferrita- δ de 5 % o menos, y que tiene un eje longitudinal de la ferrita- δ de 0,05 mm o menos.
- 10 2. Acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn caracterizado por contener, en % en masa, C: 0,1 % o menos, Si: 0,4 a 1,5 %, Mn: 8 a 11 %, Cr: 15 a 17 %, Ni: 6 a 8 %, Cu: 1 a 4 %, Mo: 0,05 a 0,3 %, N: 0,15 a 0,3 %, opcionalmente Al: 0,2 % o menos, opcionalmente B: 0,01 % o menos, opcionalmente Ca: 0,01 % o menos, opcionalmente Mg: 0,045 % o menos, y opcionalmente REM: 0,1 % o menos y que tiene un resto de Fe e impurezas inevitables, que tiene una tasa de volumen de ferrita- δ de 5 % o menos, y que tiene un eje longitudinal de la ferrita- δ de menos de 0,05 mm.
- 15 3. Un procedimiento de producción de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en la reivindicación 1, caracterizado dicho procedimiento de producción de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn por calentar acero, que contiene, en % en masa, C: 0,1 % o menos, Si: 0,4 a 1,5 %, Mn: 8 a 11 %, Cr: 15 a 17 %, Ni: 5 a 8 %, Cu: 1 a 4 %, Mo: 0,05 a 0,3 %, N: 0,01 a menos de 0,15 %, opcionalmente Al: 0,2 % o menos, opcionalmente B: 0,01 % o menos, opcionalmente Ca: 0,01 % o menos, opcionalmente Mg: 0,01 % o menos, y opcionalmente REM: 0,1 % o menos y tiene un resto de Fe e impurezas inevitables, de 1.200 a 1.300 °C durante 1 hora o más, después trabajarlo en caliente y, a continuación, recocerlo de 900 a 1.300 °C para refinar la ferrita- δ .
- 20 4. Un procedimiento de producción de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en la reivindicación 1, caracterizado dicho procedimiento de producción de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn por calentar el acero, que contiene, en % en masa, C: 0,1 % o menos, Si: 0,4 a 1,5 %, Mn: 8 a 11 %, Cr: 15 a 17 %, Ni: 5 a 8 %, Cu: 1 a 4 %, Mo: 0,05 a 0,3 %, N: 0,01 a menos de 0,15 %, opcionalmente Al: 0,2 % o menos, opcionalmente B: 0,01 % o menos, opcionalmente Ca: 0,01 % o menos, opcionalmente Mg: 0,01 % o menos, y opcionalmente REM: 0,1 % o menos y tiene un resto de Fe e inevitable impurezas, de 1.200 a 1.300 °C durante 1 hora o más, trabajarlo en caliente después, a continuación, trabajarlo en frío sin recocer, y después recocerlo de 900 a 1.200 °C para refinar la ferrita- δ .
- 25 5. Un depósito de gas para uso de hidrógeno a alta presión que es adecuado para almacenar gas hidrógeno a alta presión con una presión de 0,1 a 120 MPa, caracterizado dicho depósito de gas para uso de hidrógeno a alta presión por que al menos uno de un cuerpo de envase y el revestimiento de dicho depósito de gas para uso de hidrógeno a alta presión está comprendido por acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en las reivindicaciones 1 o 2.
- 30 6. Un depósito para uso de hidrógeno líquido, que es adecuado para almacenar hidrógeno líquido, caracterizado dicho depósito para uso de hidrógeno líquido por que al menos uno de un cuerpo de envase y el revestimiento de dicho depósito para uso de hidrógeno líquido está comprendido de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en la reivindicación 1 o 2.
- 35 7. Tubería para uso de hidrógeno a alta presión comprendida de tubería que es adecuada para transportar gas hidrógeno a alta presión hasta una presión de 0,1 a 120 MPa, caracterizada por que dicha tubería está comprendida de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en la reivindicación 1 o 2.
- 40 8. Una válvula para uso de hidrógeno a alta presión comprendida de una válvula que es adecuada para ser conectada a la tubería para transportar gas hidrógeno a alta presión de una presión de 0,1 a 120 MPa, caracterizada por que dicha válvula está comprendida del acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en la reivindicación 1 o 2.
- 45 9. La tubería para uso de hidrógeno líquido comprendida de tubería que es adecuada para transportar hidrógeno líquido, caracterizada por que dicha tubería está comprendida de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en la reivindicación 1 o 2.
- 50 10. Una válvula para uso de hidrógeno líquido comprendida de una válvula que es adecuada para ser conectada a la tubería para transportar hidrógeno líquido, caracterizada por que dicha válvula está comprendida de acero inoxidable austenítico de alto contenido en Mn como se expone en la reivindicación 1 o 2.