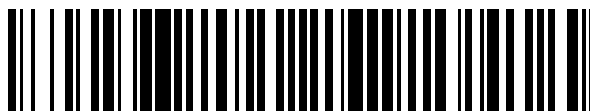


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 008**

51 Int. Cl.:

C21D 6/00	(2006.01) C22C 38/42	(2006.01)
C21D 9/46	(2006.01) C22C 38/44	(2006.01)
C22C 38/00	(2006.01) C22C 38/54	(2006.01)
C22C 38/02	(2006.01) C22C 38/58	(2006.01)
C22C 38/04	(2006.01) C22C 38/18	(2006.01)
C22C 38/08	(2006.01)	
C22C 38/16	(2006.01)	
C22C 38/20	(2006.01)	
C22C 38/22	(2006.01)	
C22C 38/40	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2012 PCT/JP2012/055619**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12121232**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2012 E 12755526 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2684974**

54 Título: **Acero inoxidable dúplex**

30 Prioridad:

10.03.2011 JP 2011052502

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

07.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KURIHARA, SHINNOSUKE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 632 008 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 dúplex

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un acero inoxidable dúplex que consiste en una fase de ferrita y una fase de austenita.

10 Antecedentes

Los aceros inoxidables dúplex son excelentes en cuanto a resistencia a la corrosión y soldabilidad, y en particular son excelentes en fuerza y resistencia a la corrosión del agua de mar comparado con los aceros inoxidables de ferrita o aceros inoxidables de austenita. En consecuencia, los aceros inoxidables dúplex han sido ampliamente utilizados durante mucho tiempo como materiales industriales por su facilidad de reducción de espesor y eficiencia económica. En particular, los aceros inoxidables dúplex de alto-Cr alto-Mo son excelentes en fuerza y resistencia a la corrosión, y por lo tanto se usan en diversos campos tales como tubos de tubería, componentes de intercambiadores de calor, tubos de procesos de acero para uso industrial químico y petrolífero y material tubular para países productores de petróleo. Actualmente, debido al aumento de la profundidad de los pozos de petróleo marinos y la reducción en el espesor de los materiales, se requieren materiales con mayor resistencia en los tubos umbilicales para los pozos de petróleo y otros. Los mayores contenidos de Cr y Mo en los aceros inoxidables dúplex, sin embargo, provocan la precipitación más probable de compuestos intermetálicos (fase σ , fase χ) que son duros y quebradizos en un rango de temperatura de aproximadamente 800 a 1000 °C. Esto se debe a las siguientes razones.

25 Una palanquilla sólida de un acero inoxidable dúplex se produce de tal manera que se forja un lingote en caliente o laminada en caliente en una pieza modelada de longitud más larga, y la pieza modelada se deja enfriar y después de ello la pieza modelada se somete a mecanizado tal como corte y recorte. En un acero inoxidable dúplex de alto-Cr alto-Mo, es probable que precipite una fase σ , especialmente durante el enfriamiento por aire, lo que endurece significativamente un material del mismo y es probable que cause fisuras, de manera que resulta difícil cortar o recortar el material en varios procesos de mecanizado. Por lo tanto, es preferible suprimir la precipitación de la fase σ y hacerla tan pequeña como sea posible en la producción del acero inoxidable dúplex, y se han hecho diversas sugerencias, tales como la reducción en los contenidos de Cr y Mo y la modificación de las condiciones de tratamiento térmico y condiciones de enfriamiento.

35 Por ejemplo, el documento de Patente 1 sugiere un acero inoxidable dúplex en el que se define un índice de estabilidad de fase PSI ($= 3Si + Cr + 3,3Mo$) de 40 o menos. El documento de patente 1 describe que no se forma ninguna fase σ o similar en condiciones de calentamiento, tratamiento térmico y soldadura durante el trabajo en caliente normal de este acero inoxidable dúplex.

40 El Documento de Patente 2 sugiere un método de producción de un acero inoxidable dúplex que calienta un acero inoxidable dúplex a una temperatura de 1110 °C o más y somete este acero a un trabajo en caliente en un tubo de acero sin fisuras, en el que el acero se recalienta a fin de tener una temperatura dentro de un intervalo que satisfaga $800 + 5Cr + 25Mo + 15W \leq T$ (°C) ≤ 1150 después de finalizar el laminado y, a continuación, enfría rápidamente el acero. El documento de patente 2 describe que es posible producir un tubo de acero inoxidable dúplex de alta resistencia que no tiene precipitación de la fase σ y excelente resistencia a la corrosión.

50 El documento de Patente 3 sugiere un acero inoxidable dúplex que tiene una cantidad de ferrita y un valor de PRE que se ajustan para estar dentro de un intervalo predeterminado. El documento de Patente 3 describe que es posible producir un acero inoxidable dúplex con excelente resistencia al agua de mar a través de esta configuración. El documento de Patente 4 sugiere un acero inoxidable dúplex cuyo contenido de Mo se reduce para suprimir la formación de la fase σ y que tiene una cantidad de ferrita y un valor de PREW que se ajustan para estar dentro de los intervalos predeterminados correspondientes. El documento de Patente 4 describe que es posible producir un acero inoxidable dúplex excelente en trabajabilidad en caliente, resistencia a la corrosión en las juntas y estabilidad estructural a través de esta configuración.

55 Los documentos de Patente 5 y 6 sugieren un acero inoxidable dúplex que tiene una cantidad de ferrita, valores PREW correspondientes de una fase de austenita y una fase de ferrita, y una relación entre ellos que se ajustan para estar dentro de los intervalos predeterminados correspondientes. Ambos documentos de patente 5 y 6 describen que es posible producir un acero inoxidable dúplex excelente en resistencia a la corrosión y estabilidad estructural.

60 El documento JP2007084837 (A) describe un acero inoxidable bifásico de excelente capacidad de trabajo en caliente.

65

El documento EP1561834 (A1) menciona un acero inoxidable dúplex que contiene C, Si, Mn, P, S, Al, Ni, Cr, Mo, N (nitrógeno), O (oxígeno), Ca, Mg, Cu, B y W, y el equilibrio de Fe e impurezas, en el que un número de inclusiones a base de óxido, que tienen un contenido total de Ca y Mg de 20 a 40% en masa y también tienen un diámetro largo no inferior a 7 μm , no es más que un 10 por 1 mm^2 de la sección perpendicular a la dirección de trabajo, o adicionalmente el número de inclusiones basadas en óxidos, que tienen un contenido de S no inferior al 15% en masa y también tienen un diámetro largo no inferior a 1 μm , no es superior a 10 por 0,1 mm^2 de la sección transversal perpendicular a la dirección de trabajo. Particularmente, el contenido de Cu, B y W son deseablemente 0,2 a 2%, 0,001 a 0,01% y 0,1 a 4% en masa, respectivamente.

10 Lista de citas

Documentos de Patentes

Documento de Patente 1: JP5-132741A

15 Documento de Patente 2: JP9-241746A

Documento de Patente 3: JP2002-529599A

Documento de Patente 4: JP2003-503596A

Documento de Patente 5: JP2005-501969A

20 Documento de Patente 6: JP2005-501970A

Resumen de la invención

Problema técnico

25 Como se mencionó anteriormente, la disminución en los contenidos de Cr y Mo que son elementos que mejoran la resistencia a la corrosión deteriora la resistencia a la corrosión y la resistencia requerida en un acero inoxidable dúplex. Por otro lado, en un acero cuyos contenidos de Cr y Mo aumentan, es probable que la fase σ precipite durante el enfriamiento por aire, la soldadura y el curvado en caliente después de forjado en caliente o laminación en caliente. Esta tendencia se hace significativa particularmente en materiales de acero de gran tamaño tales como palanquillas. Por lo tanto, la precipitación de la fase σ no puede suprimirse simplemente controlando composiciones químicas, estados de microestructura, condiciones de tratamiento térmico o similar de aceros en las técnicas anteriores.

35 Un objeto de la presente invención, que se ha realizado con el fin de resolver los problemas de acuerdo con la técnica convencional, es proporcionar un acero inoxidable dúplex sin deterioro de la resistencia a la corrosión requerido en el acero inoxidable dúplex, capaz de alcanzar una alta resistencia, supresión de grietas debido a un historial térmico durante el enfriamiento por aire o soldadura de una palanquilla por supresión de la precipitación de la fase σ , y también excelente en maquinabilidad en varios mecanizados.

40 Solución al problema

Con el fin de resolver los problemas anteriores, los presentes inventores han investigado las influencias de diversos elementos sobre la susceptibilidad a la fase σ , es decir, los valores de impacto después del tratamiento de envejecimiento (900 $^{\circ}\text{C}$ x 600 segundos) simulando un historial térmico durante el enfriamiento por aire y soldadura de cada palanquilla de diversos aceros inoxidables dúplex, y han estudiado los puntos de precipitación de la fase σ y las curvas de enfriamiento durante el enfriamiento por aire de las palanquillas. Como resultado, se ha encontrado que es útil ajustar la composición química tal que un índice susceptibilidad X de la fase σ , que está representado de manera completa por Si, Cu, Ni, Cr, Mo y W que son elementos que causan influencias en la susceptibilidad de la fase σ , satisface una condición predeterminada.

50 Los presentes inventores han estudiado las influencias sobre la resistencia de cada elemento, y como resultado de esto, se ha encontrado que es útil ajustar la composición química de forma que un índice de resistencia Y representado por Cr, Mo, W y N, que son elementos que contribuyen a una alta resistencia, satisface una condición predeterminada. Es posible proporcionar un acero inoxidable dúplex de alta resistencia que suprima la precipitación de la fase σ ajustando los anteriores índices X e Y para satisfacer las condiciones predeterminadas correspondientes al mismo tiempo.

La presente invención se ha conseguido basándose en los hallazgos antes mencionados, y la presente invención está definida por las reivindicaciones adjuntas.

60 Efecto ventajoso de la invención

De acuerdo con la presente invención, se suprime la precipitación de la fase σ y, por lo tanto, es posible proporcionar un acero inoxidable dúplex capaz de suprimir grietas durante el enfriamiento por aire de una palanquilla y que tenga una excelente mecanización de diversos mecanizados.

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La figura 1 es un dibujo que muestra una relación entre el índice de susceptibilidad X de la fase σ y el valor de impacto después del envejecimiento a 900 °C y 600 segundos.

[Figura 2] Las figuras 2 son dibujos que muestran los puntos de precipitación estimados de la fase σ basándose en la evaluación del valor de impacto y curvas de enfriamiento durante el enfriamiento por aire de palanquillas sólidas que tienen un diámetro exterior de 180 mm.

[Figura 3] La figura 3 es un dibujo que muestra una relación entre el diámetro exterior de cada palanquilla y la profundidad máxima de la superficie de cada palanquilla donde la precipitación de la fase σ se suprime durante el enfriamiento por aire.

[Figura 4] La figura 4 es un dibujo que muestra una relación entre el índice de resistencia Y y el 0,2% del límite elástico YS.

Descripción de la realización

C: no más del 0,03%

C es eficaz para estabilizar una fase de austenita. El contenido excesivo de C, sin embargo, es probable que cause precipitación de carburo, y deteriora la resistencia a la corrosión. Por consiguiente, el contenido de C se fija para no ser superior al 0,03%. El límite superior preferible es 0,02%.

Si: no más del 0,3%

El Si es eficaz en la desoxidación del acero. Sin embargo, el Si es un elemento que estimula la formación de la fase σ con exceso de contenido. Por consiguiente, el contenido de Si se fija para no ser superior al 0,3%. El límite superior preferible es 0,25%. El efecto anterior puede alcanzarse mediante una ligera cantidad de Si, pero el contenido preferible de Si no es menor que 0,01%, en particular si se añade Si como desoxidante.

Mn: no más del 3,0%

El Mn es eficaz en la desulfuración y desoxidación durante la fusión del acero, y también es eficaz en la estabilización de la fase de austenita. El Mn es un elemento que contribuye a mejorar la trabajabilidad en caliente. El Mn también tiene el efecto de aumentar la solubilidad del N. El contenido excesivo de Mn, sin embargo, deteriora la resistencia a la corrosión. Por consiguiente, el contenido de Mn se fija para no ser superior al 3%. El límite superior preferible del mismo se fija en un 2,5%. El efecto anterior puede alcanzarse con una ligera cantidad de Mn, pero es preferible contener Mn no inferior al 0,01%, en particular si se añade Mn con el propósito de desulfuración y desoxidación.

P: no más del 0,040%

El P es un elemento de impureza inevitablemente mezclado en el acero, y el contenido excesivo de P deteriora significativamente la resistencia a la corrosión y la dureza. Por consiguiente, el contenido de P está limitado a no ser superior al 0,040%. El límite superior preferible es 0,030%.

S: no más de 0.008%

El S es un elemento de impureza inevitablemente mezclado en el acero, similar al P, y deteriora la trabajabilidad en caliente del acero. El sulfuro se convierte en la iniciación de las picaduras y perjudica la resistencia a la corrosión por picaduras. Por consiguiente, el contenido de S se suprime preferiblemente para ser tan pequeño como sea posible, y el contenido de S inferior al 0,008% prácticamente no causa ningún problema. El límite superior preferible es 0,005%.

Cu: 0,2 a 2,0%

El Cu es particularmente eficaz para mejorar la resistencia a la corrosión en un entorno de bajo pH que se considera que tiene baja capacidad de reducción, tal como un entorno de H₂SO₄ o sulfuro de hidrógeno. Para conseguir este efecto, el contenido de Cu no debe ser inferior al 0,2%. El contenido excesivo de Cu, sin embargo, deteriora la trabajabilidad en caliente, y estimula la formación de la fase σ . Por consiguiente, el contenido de Cu se fija para no ser superior al 2,0%. El límite inferior preferible es del 0,3%, y el límite inferior más preferible es 0,4%. Por otra parte, el límite superior preferible es de 1,5%, y el límite superior más preferible es 0,8%.

Ni: 5,0 a 6,5%

El Ni es un elemento esencial para estabilizar la austenita. Si el contenido de Ni es excesivamente pequeño, la cantidad de ferrita se hace excesivamente grande, lo que dificulta las características del acero inoxidable dúplex. La solubilidad de N en la ferrita se hace demasiado pequeña, y es probable que el nitruro precipite, dando como resultado un deterioro de la resistencia a la corrosión. Por consiguiente, el contenido de Ni se fija para que no sea inferior al 5,0%. Por otro lado, es probable que el contenido excesivo de Ni provoque la precipitación de la fase σ , y deteriore la dureza. Por consiguiente, el contenido de Ni se fija para no ser superior al 6,5%. El límite inferior preferible es del 5,3%. Por otra parte, el límite superior preferible es del 6,0%.

Cr: 23,0 a 27,0%

El Cr es un componente básico esencial para asegurar la resistencia a la corrosión y la resistencia. El contenido de Cr excesivamente pequeño no puede asegurar suficiente resistencia a la corrosión para un acero inoxidable denominado super dúplex. Por consiguiente, el contenido de Cr se fija para que no sea inferior al 23,0%. Por otra parte, el contenido excesivo de Cr provoca una precipitación significativa de la fase σ , lo que deteriora la resistencia a la corrosión, así como la capacidad de trabajar en caliente y la soldabilidad. Por consiguiente, el contenido de Cr no debe ser superior al 27,0%. El límite inferior preferible es del 25,0%. El límite superior preferible es del 26,0%.

Mo: 2,5 a 3,5%

El Mo es eficaz para mejorar la resistencia a la corrosión, similar al Cr, y en particular es eficaz para mejorar la resistencia a la formación de picaduras y resistencia a la corrosión de las juntas. El Mo también es eficaz en alta resistencia. En consecuencia, el contenido de Mo no debe ser inferior al 2,5%. Por otra parte, el contenido excesivo de Mo es probable que cause la precipitación de la fase σ . Por consiguiente, el contenido de Mo no debe ser superior al 3,5%. Preferiblemente, el contenido de Mo no debe ser inferior al 2,7%. El contenido de Mo también se establece preferiblemente que no sea mayor que 3,2%, y más preferiblemente se fije para ser menor que 3,0%.

W: 1,5 a 4,0%

El W forma menos compuestos intermetálicos, tales como la fase σ , en comparación con el Mo, y es un elemento de mejora de la resistencia a la corrosión, particularmente mejorando la resistencia a la corrosión por picaduras y la resistencia a la corrosión de las juntas. El W es también eficaz en alta resistencia. El contenido de W adecuado asegura una alta resistencia a la corrosión sin aumentar el contenido de Cr, Mo y N. Sin embargo, el exceso de contenido de W satura su efecto ventajoso de mejorar la resistencia a la corrosión. Por consiguiente, el contenido de W se fija para ser del 1,5 al 4,0%. El límite inferior preferible es de 1,8%, y el límite inferior más preferible es 2,0%. El límite superior preferible es de 3,8%.

N: 0,24 a 0,40%

N es un elemento fuerte de formación de austenita, y es eficaz para mejorar la estabilidad térmica y la resistencia a la corrosión, así como una alta resistencia del acero inoxidable dúplex. Con el fin de conseguir un equilibrio apropiado entre la fase de ferrita y la fase de austenita, debe contener una cantidad apropiada de N en relación con los contenidos de Cr y Mo que son elementos formadores de ferrita. N también tiene el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación, similar al Cr, Mo, y W. Por lo tanto, el contenido de N no debe ser menos del 0,24%. Por otra parte, el contenido en N excesivo provoca defectos debido a la generación de sopladuras, formación de nitruro debido a influencias térmicas durante la soldadura o similares, dando como resultado un deterioro de la dureza y resistencia a la corrosión del acero. Por consiguiente, el contenido de N se fija para no ser superior al 0,40%. El contenido de N se ajusta preferiblemente a más del 0,30%, y más preferiblemente se fija para ser más del 0,32%.

Uno de los aceros inoxidables dúplex de acuerdo con la presente invención contiene los elementos descritos anteriormente dentro de los intervalos descritos anteriormente, y su equilibrio es Fe e impurezas. Las impurezas indican componentes que se mezclan durante la fabricación industrial del acero inoxidable dúplex debido a diversos factores, incluyendo materias primas tales como minerales y restos, así como procesos de fabricación y están contenidos dentro de un intervalo aceptable que no causa influencias negativas a la presente invención.

El otro de los aceros inoxidables dúplex de acuerdo con la presente invención contiene uno o más elementos seleccionados entre Ca: no más de 0,02%, Mg: no más de 0,02%, B: no más de 0,02% y elementos de tierras raras: no más del 0,2% en % de masa, además de los elementos anteriores.

Cada uno de Ca, Mg, B y los elementos de tierras raras es un elemento para suprimir la segregación de S como una impureza en los bordes del grano de cristal, y mejorar la trabajabilidad en caliente; por lo que pueden estar contenidos en el acero inoxidable dúplex de acuerdo con la presente invención. Su contenido excesivo, sin embargo, forma más sulfuro, óxido, carburo y nitruro que funcionan como iniciación de la picadura en el acero, lo que deteriora la resistencia a la corrosión. De acuerdo con ello, si se contiene uno o más de los elementos anteriores, cada

5 contenido de Ca, Mg y B preferiblemente no será superior a 0,02%, y el contenido de los elementos de tierras raras preferiblemente no será superior al 0,2%. Se puede conseguir un efecto significativo del aumento de la trabajabilidad en caliente con un contenido no inferior al 0,0003% de Ca, Mg o B, o un contenido no inferior al 0,01% de los elementos de tierras raras. Sólo puede contener uno o una combinación de más de uno de los elementos Ca, Mg, B y los elementos de tierras raras. Preferentemente, el contenido total de estos elementos no debe ser superior al 0,25% si se añaden más de uno de estos elementos.

10 Los elementos de tierras raras (ETR) denotan colectivamente un total de 17 elementos que incluyen Sc e Y además de la serie de lantánidos, y uno o más seleccionados de entre estos elementos puede estar contenido en el acero. El contenido de ETR indica la cantidad total de los elementos anteriores.

El índice de susceptibilidad X de fase σ : no más de 52,0

15 Entre los componentes químicos anteriores, Si, Cu, Ni, Cr, Mo y W son elementos que forman fácilmente la fase σ , de manera que el contenido de estos elementos debe estar dentro de sus rangos predeterminados y el índice de susceptibilidad X de la fase σ representado por la fórmula (1) siguiente no debe ser superior a 52,0. El ajuste de la composición química de modo que el índice de susceptibilidad X de la fase σ no sea superior a 52,0 hace fácil fijar el valor de impacto (JIS Z 2242: 2005) después de envejecer a 900 °C y 600 segundos para no ser inferior a 20 J/cm², logrando así una excelente resistencia al agrietamiento por fragilización. Preferiblemente, el índice de susceptibilidad X de la fase σ no es superior a 51,0.

$$X = 2,2Si + 0,5Cu + 2,0Ni + Cr + 4,2Mo + 0,2W \quad (1)$$

25 Donde un símbolo de cada elemento en la Fórmula (1) denota un contenido (% en masa) del elemento.

Índice de resistencia Y: no menos de 40,5

30 Entre los componentes químicos anteriores, Cr, Mo, W y N son elementos de resistencia de solución sólida para contribuir a una alta resistencia, de modo que el contenido de estos elementos debe estar dentro de sus rangos predeterminados y el índice de resistencia Y representado por la fórmula (2) siguiente no debe ser inferior a 40,5. El ajuste de la composición química de manera que el índice de resistencia Y no sea inferior a 40,5 establece que el 0,2% del límite elástico YS sea de 620 MPa, logrando así una alta resistencia. Preferiblemente, el índice de resistencia Y no es inferior a 41,5 para alcanzar un efecto de refuerzo suficientemente alto.

$$Y = Cr + 1,5Mo + 10N + 3,5W \quad (2)$$

35 Donde un símbolo de cada elemento en la Fórmula (2) denota un contenido (% en masa) del elemento.

40 Equivalente PREW de resistencia a la corrosión por picadura: no menos de 40

45 Entre los componentes químicos anteriores, los contenidos de los elementos de Cr, Mo, W y N deben estar dentro de sus rangos predeterminados, y con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión, particularmente la resistencia a la corrosión por agua de mar del acero inoxidable dúplex de la presente invención, el equivalente PREW de resistencia a la corrosión por picadura representado por la Fórmula (3) siguiente no debe ser inferior a 40. En general, el equivalente de resistencia a la corrosión por picadura PREW se ajusta para que no sea inferior a 35, pero en el acero inoxidable dúplex de la presente invención, los contenidos de Cr, Mo y N se incrementan de manera que PREW no sea inferior a 40. A través de esta configuración, es posible obtener una excelente resistencia a la corrosión.

$$PREW = Cr + 3,3(Mo + 0,5W) + 16N \quad (3)$$

50 Donde un símbolo de cada elemento en la Fórmula (3) denota un contenido (% en masa) del elemento.

Ejemplo 1

55 Los aceros inoxidables dúplex de 10 kg que tienen las composiciones químicas mostradas en la Tabla 1 se fundieron en un horno de fusión VIM y las piezas fundidas se mantuvieron a una temperatura de 1250 °C durante dos horas y posteriormente se forjaron en caliente sobre materiales de placa que tienen un grosor de 30 mm. Posteriormente, los materiales de placa producidos se sometieron a tratamiento térmico en disolución a una temperatura de 1110 °C durante 30 minutos y después se inactivaron con agua.

60 La susceptibilidad a la fase σ se evaluó en base al valor de impacto después del envejecimiento a 900 °C y 600 segundos. Específicamente, las muestras de ensayo de entalla en V recogidas de los materiales de la placa después del tratamiento térmico en solución fueron envejecidas, y posteriormente, el valor de impacto para cada muestra de ensayo se midió de acuerdo con JIS Z 2242 (2005). Con respecto a la resistencia a la corrosión (resistencia a la corrosión del agua de mar), se midió una temperatura crítica de picadura CPT para cada muestra de

ensayo realizando un ensayo de picadura sobre cada material de placa después del tratamiento térmico en solución. El ensayo de formación de picaduras se llevó a cabo de acuerdo con el método de ensayo de picaduras utilizando cloruro férrico especificado por ASTM G48. Con respecto a la resistencia, se recogieron muestras del ensayo N ° 10 de JIS Z2201 (1998) de los materiales de la placa después del tratamiento térmico en solución, y se llevó a cabo un ensayo de tracción en cada muestra de ensayo a una temperatura normal. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

División	Composición química (% masa Equilibrio: Fe e impurezas)														
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	N	Ca	B	Nd	
Ejemplos de la invención	1	0,015	0,21	0,99	0,020	0,0017	0,46	5,87	25,0	2,97	2,19	0,355	-	-	-
	2	0,015	0,25	0,99	0,020	0,0016	0,45	5,83	25,4	2,87	2,20	0,344	-	-	-
	3	0,015	0,25	1,00	0,021	0,0010	0,46	5,89	26,1	2,88	2,17	0,356	-	-	-
	4	0,015	0,22	0,49	0,020	0,0008	0,45	5,97	26,1	2,86	2,50	0,349	0,014	-	-
	5	0,016	0,22	0,49	0,020	0,0009	0,44	5,98	25,6	2,87	3,02	0,323	-	0,0031	-
	6	0,016	0,23	0,49	0,017	0,0009	0,45	6,27	25,1	2,63	3,48	0,309	0,0017	0,0025	-
	7	0,016	0,23	0,49	0,017	0,0009	0,44	6,31	25,0	2,58	3,96	0,311	-	-	-
	8	0,014	0,24	1,96	0,019	0,0017	0,46	5,30	25,0	3,20	2,07	0,388	0,0028	0,0018	-
Ejemplo comparativo	9	0,016	0,22	0,49	0,019	0,0009	0,46	6,25	25,2	3,01	3,44	0,310	-	-	0,02
	10	0,014	0,30	0,47	0,021	0,0012	0,46	6,70*	25,1	3,16	2,19	0,280	-	-	-
	11	0,015	0,22	0,49	0,023	0,0015	0,47	6,15	25,2	3,21	2,07	0,266	-	-	-
	12	0,016	0,97*	0,49	0,019	0,0011	0,47	7,60*	25,2	3,15	2,08	0,246	-	-	-
	13	0,018	0,29	0,52	0,019	0,0014	4,92*	6,76*	27,9	3,01	1,95	0,246	-	-	-
	14	0,015	0,14	0,49	0,018	0,0014	0,47	5,86	25,0	3,19	2,09	0,261	-	-	-

El * indica fuera del alcance de la invención

Tabla 2

División	Índice de susceptibilidad de la fase σ	Índice de fuerza Y	Valor de impacto de (J/cm ²)	YS (Mpa)	PREW	CPT (°C)	
Ejemplos de la invención	1	50,3	40,6	25	635	44,1	75
	2	50,3	40,9	28	645	44,0	75
	3	51,1	41,6	24	655	44,9	75
	4	51,2	42,6	22	654	45,2	75
	5	51,1	43,7	26	668	45,3	80
	6	50,1	44,3	31	698	44,5	80
	7	50,1	45,9	28	692	45,1	80
	8	50,2	41,0	28	624	45,2	70
Ejemplo comparativo	9	51,5	44,9	18	678	45,8	80
	10	53,3*	40,3*	7	588	43,6	80
	11	52,1*	39,9*	15	597	43,5	75
	12	56,4*	39,6*	4	603	42,9	80
	13	54,6*	38,7*	6	585	42,0	70
	14	51,0	39,7*	22	598	43,1	80

El * indica fuera del alcance de la invención

La Figura 1 es un dibujo que muestra una relación entre el índice de susceptibilidad X de la fase σ representado por la Fórmula (1) y el valor de impacto después del envejecimiento a 900 °C y 600 segundos, con respecto a los Ejemplos mostrados en la Tabla 1 y en la Tabla 2. Como se muestra en la Figura 1, el valor de impacto se hace mayor a medida que el índice de susceptibilidad X de fase σ se hace más pequeño, y la precipitación de la fase σ está más suprimida. En particular, el ajuste de la composición química de modo que el índice de susceptibilidad X de la fase σ no sea superior a 52,0 suprime significativamente la precipitación de la fase σ . Por lo tanto, el índice de susceptibilidad X de la fase σ es útil para la evaluación de la precipitación de la fase σ , así como un método de evaluación de la susceptibilidad a la grieta durante el enfriamiento por aire de una palanquilla.

Las figuras 2 son dibujos que muestran los puntos de precipitación de las fases σ que se estiman basándose en la evaluación del valor de impacto y curvas de enfriamiento durante el enfriamiento por aire de las palanquillas sólidas que tienen un diámetro exterior de 180 mm con respecto a los aceros inoxidables dúplex del Ejemplo de la invención 6 y del Ejemplo comparativo 10. La Figura 2 (a) muestra un resultado del Ejemplo comparativo 9, y la Figura 2 (b) muestra un resultado del Ejemplo de la invención 6.

Sólo se produce una pequeña influencia práctica debido a la precipitación de la fase σ al valor de impacto de 18 J/cm² después del envejecimiento; por lo tanto, la nariz de precipitación de la fase σ se distingue en torno al valor de impacto de 18 J/cm². Las velocidades de enfriamiento de la porción superficial y la porción central durante el enfriamiento por aire de cada palanquilla se calculan usando una ecuación de transferencia de calor representada por la Fórmula siguiente y las curvas de enfriamiento se representan en la Figura 2.

$$\frac{\Delta r}{2} \rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) + h(T_\infty - T)$$

$$h = 2.51C \left(\frac{\Delta T}{L} \right)^{0.25}$$

Δr : posición desde el centro de la palanquilla (m)

ρ : Densidad 7900 (kg/m³)

5 C_p : calor específico 500 (J/kg/K)

T : temperatura del palanquilla (°C)

t : tiempo transcurrido después del inicio del enfriamiento por aire

λ : conductividad térmica 14 (W/m/K) (valor corregido basado en el valor de medición real de la temperatura de la superficie externa durante el enfriamiento por aire de cada palanquilla que tiene un diámetro exterior de 180 ϕ después del forjado en caliente (temperatura de acabado de 900 °C))

10 T_∞ : condición límite de 300 (°C) (este cálculo se realiza de forma repetida hasta que la temperatura de la superficie externa de cada palanquilla después del enfriamiento con aire alcanza los 300 °C)

C : coeficiente 0,55 en el caso de tener una forma cilíndrica

ΔT : diferencia de temperatura (°C) con respecto a la condición límite T_∞

15 L : longitud de la palanquilla 3 (m)

Temperatura de inicio de enfriamiento: 1150 °C

Tal como se muestra en las Figuras 2, en el Ejemplo de la invención 6, el índice de susceptibilidad X de la fase σ especificado en la presente invención no es mayor que 52,0, y la precipitación de la fase σ está suprimida significativamente, y la nariz de precipitación de la fase σ gira hacia la región de tiempo larga, en comparación con el ejemplo comparativo 10. En el ejemplo comparativo 10, ambas curvas de enfriamiento de la porción superficial y la parte central de la palanquilla alcanzan la nariz de precipitación de la fase σ , lo que indica que la precipitación de la fase σ se genera durante el enfriamiento por aire. Por el contrario, en el ejemplo de la invención 6, la curva de enfriamiento de la parte central de la palanquilla, donde la velocidad de enfriamiento se hace más lenta, no alcanza la nariz de precipitación de la fase σ , lo que revela que se suprime la precipitación de la fase σ . Como se ha mencionado anteriormente, el ajuste de la composición química de manera que el índice de susceptibilidad X de la fase σ no sea superior a 52.0 estimula la precipitación de la fase σ durante el enfriamiento por aire de la palanquilla, logrando así una resistencia al agrietamiento por fragilización, es decir, suprime las grietas de la palanquilla, resultando en la mejora de la maquinabilidad de varios mecanizados.

Con el propósito de verificar adicionalmente el efecto anterior de suprimir la precipitación de la fase σ , con respecto a los palanquillas que tienen diámetros exteriores de 205 mm, 245 mm y 285 mm además de un palanquilla que tiene un diámetro exterior de 180 mm, se calculó una curva de enfriamiento para varias profundidades desde la superficie de cada palanquilla utilizando la ecuación de transferencia de calor anterior y se investigó una profundidad que permite la supresión de la fase σ para cada palanquilla en base a la relación entre las curvas de enfriamiento calculadas y la nariz de precipitación de la fase σ del ejemplo 5 de la invención.

La figura 3 es un dibujo que muestra una relación entre el diámetro exterior de cada palanquilla y la profundidad máxima desde la superficie de cada palanquilla donde se suprime la precipitación de la fase σ durante el enfriamiento por aire. Como se muestra en la Figura 3, en la palanquilla que tiene un diámetro exterior de hasta 285 mm, la fase σ precipita hacia la superficie exterior, pero en la palanquilla que tiene el diámetro exterior de 245 mm, la precipitación de la fase σ se suprime a una profundidad de aproximadamente $1/10 r$ (r denota un radio de la palanquilla) desde su superficie. En la palanquilla que tiene el diámetro exterior de 205 mm, la precipitación de la fase σ se suprime a una profundidad de aproximadamente $1/4 r$ desde la superficie. A medida que el diámetro exterior se hace mayor, la profundidad en la que el efecto de supresión de la precipitación de la fase σ llega a ser más superficial, se confirma que la maquinabilidad se puede mejorar incluso en la palanquilla que tiene un diámetro exterior de más de 180 mm.

La figura 4 es un dibujo que muestra una relación entre el índice de resistencia Y y el 0,2% del límite elástico YS . Como se muestra en la Figura 4, a medida que el índice de resistencia se hace mayor, el 0,2% del límite elástico YS se hace mayor y, en particular, el ajuste de la composición química de tal manera que el índice de resistencia se convierte en no inferior a 41,5. Por consiguiente, el índice de resistencia Y es útil como un método de evaluación de resistencia de un material.

Como se muestra en la Tabla 1 y en la Tabla 2, cada uno de los Ejemplos de la invención 1 a 8 alcanzó el valor de impacto no inferior a 18 J/cm^2 después del envejecimiento a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y 600 segundos, y la precipitación de la fase σ se suprimió significativamente. En consecuencia, es posible suprimir grietas durante el enfriamiento por aire de cada palanquilla, y mejorar la maquinabilidad de varios mecanizados. Cada uno de los Ejemplos de la invención 1 a 8 tenía el índice de resistencia Y de no menos de 40,5, y el 0,2% del límite elástico YS de no menos de 620 MPa, lo que revela la obtención de una alta resistencia. Además, los Ejemplos de la invención 1 a 8 tuvieron la resistencia a la corrosión por picadura PREW de no menos de 40, y la temperatura de picadura crítica CPT no inferior a $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por el contrario, los Ejemplos comparativos 10 a 14 son ejemplos que tienen el índice de susceptibilidad X de fase σ de más de 52,0 y el índice de resistencia Y de menos de 40,5. En particular, el Ejemplo comparativo 10 tenía el contenido de Ni fuera del intervalo especificado en la presente invención, el Ejemplo comparativo 11 tenía la composición química dentro del intervalo especificado en la presente invención, pero tenía el índice X de susceptibilidad de fase σ y el índice de resistencia Y que estaban fuera del intervalo especificado en la presente invención, el Ejemplo comparativo 12 tenía el contenido de Si fuera del intervalo especificado en la presente invención, el Ejemplo comparativo 13 tenía los contenidos de Cu y Ni fuera del intervalo especificado en la presente invención. Cada uno de estos Ejemplos comparativos tuvo un valor de impacto menor después del envejecimiento a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y 600 segundos, y la supresión de la precipitación de la fase σ fue insuficiente. Por lo tanto, se estima que pueden producirse grietas durante el enfriamiento por aire de las palanquillas. Cada uno de estos Ejemplos comparativos tenía un límite elástico YS de 0,2% inferior a 620 MPa, lo que revela una alta resistencia insuficiente. El Ejemplo comparativo 14 tenía la composición química y el índice de susceptibilidad X de fase σ dentro del intervalo especificado en la presente invención, pero tenía el índice de resistencia Y fuera del intervalo especificado en la presente invención. En este ejemplo comparativo, el límite elástico YS de 0,2% era inferior a 620 MPa, lo que revela una alta resistencia insuficiente.

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la aleación de la presente invención, el diseño de la composición química de la aleación se ajusta de modo que se mejora la PREW y permite que el índice de susceptibilidad X de la fase σ y el índice de resistencia Y satisfagan sus condiciones predeterminadas, propocionando así un acero inoxidable dúplex de alta resistencia en el que se suprime la precipitación de la fase σ , se reducen grietas debido al historial térmico de una palanquilla que tiene un diámetro exterior particular durante el enfriamiento por aire y soldadura, la palanquilla y se resuelven las dificultades de maquinabilidad de diversos mecanizados se resuelven y que es excelente en la susceptibilidad a la fase σ y resistencia a la corrosión. De acuerdo con esto, la aleación de la presente invención es preferiblemente aplicable no sólo a los tubos umbilicales especialmente requeridos para tener mayor resistencia y resistencia a la corrosión, sino también tubos de tubería, componentes de intercambiadores de calor, tubos de procesos de acero para uso industrial químico y petrolífero y material tubular para países productores de petróleo.

REIVINDICACIONES

1. Un acero inoxidable dúplex que tiene una composición química que consiste en, % en masa:

5 C: más del 0% y no más del 0,03%, Si: no inferior al 0,01% y no más del 0,3%, Mn: no inferior a 0,01% y no más de 3,0%, P: no más de 0,040%, S: no más de 0,008%, Cu: 0,2 a 2,0%, Ni: 5,0 a 6,5%, Cr: 23,0 a 27,0%, Mo: 2,5 a 3,5%, W: 1,5 a 4,0% y N: 0,24 a 0,40%, y opcionalmente uno o más elementos seleccionados de Ca: no más de 0,02%, Mg: no más de 0,02% y B: no más de 0,02%, el equilibrio de Fe e impurezas,

10 en donde un índice de susceptibilidad X de fase σ representado por la siguiente Fórmula (1) no es mayor de 52,0; un índice de resistencia Y representado por la siguiente fórmula (2) no es menor que 40,5; y un equivalente de resistencia a la corrosión por picadura PREW representado por la Fórmula (3) siguiente no es menor que 40:

$$X = 2.2Si + 0.5Cu + 2.0Ni + Cr + 4.2Mo + 0.2W \quad (1)$$

$$Y = Cr + 1.5Mo + 10N + 3.5W \quad (2)$$

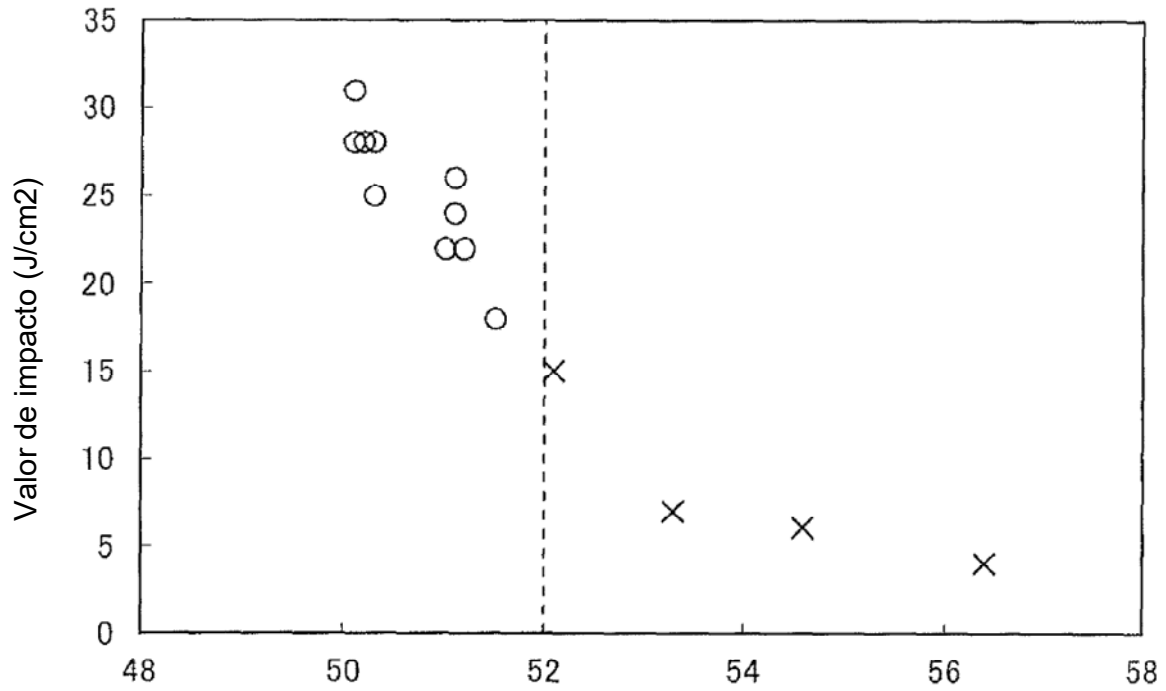
$$PREW = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 16N \quad (3)$$

15 donde un símbolo de cada elemento en las Fórmulas (1), (2) y (3) denota un contenido (% en masa) del elemento.

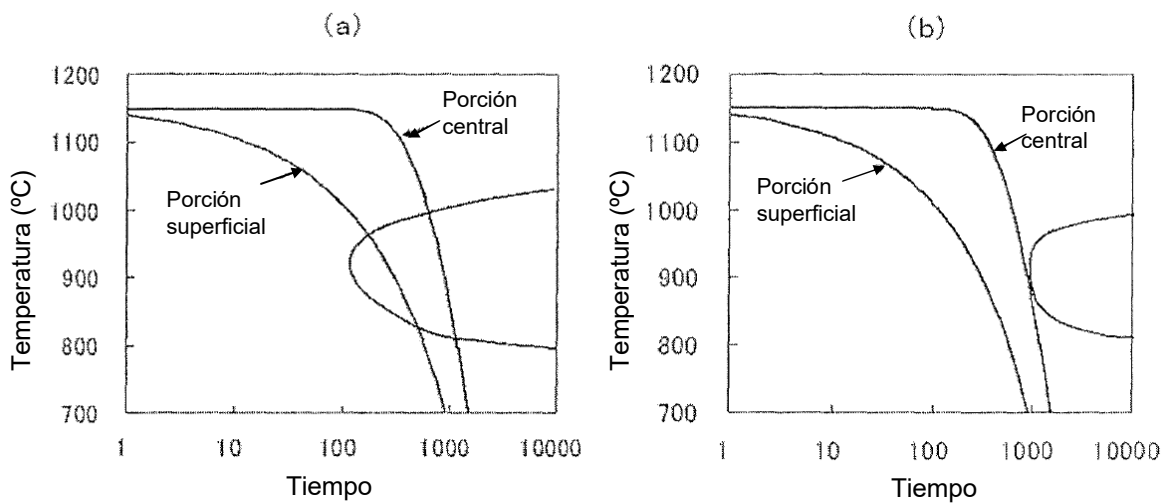
2. Un acero inoxidable dúplex según la reivindicación 1, en el que la composición química contiene, en % en masa, uno o más elementos seleccionados entre Ca: 0,0003 a 0,02%, Mg: 0,0003 a 0,02% y B: 0,0003 a 0,02%.

20 3. El acero inoxidable dúplex de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la composición química contiene, en % en masa, Cu: 0,4 a 2,0%.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

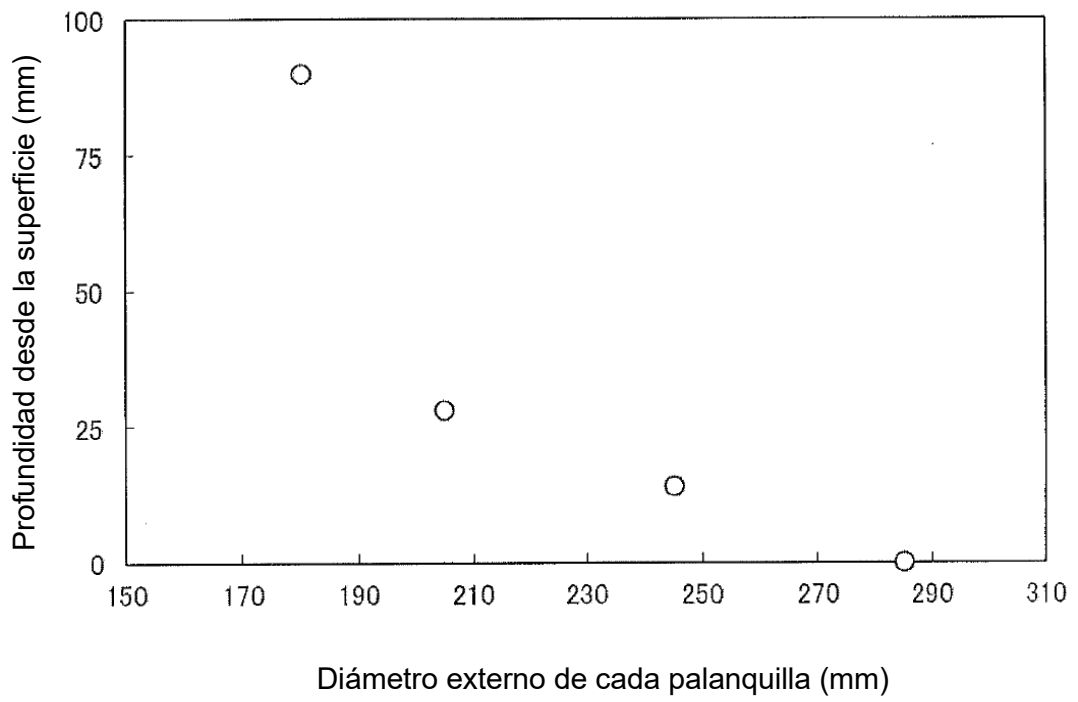


Fig. 4

