

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 471**

51 Int. Cl.:

**C22C 19/05** (2006.01)  
**C22C 38/44** (2006.01)  
**C22C 38/50** (2006.01)  
**C22C 38/52** (2006.01)  
**C22C 38/54** (2006.01)  
**C21D 6/00** (2006.01)  
**C22C 38/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2009** **E 09180376 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017** **EP 2206796**

54 Título: **Aleación austenítica resistente al calor**

30 Prioridad:

**25.12.2008 JP 2008329206**

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

**18.01.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HIRATA, HIROYUKI;**  
**ISED, ATSURO;**  
**OKADA, HIROKAZU;**  
**SEMBA, HIROYUKI;**  
**KAWANO, KAORI y**  
**MIYAHARA, OSAMU**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 650 471 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

Aleación austenítica resistente al calor

## 5 Campo técnico

La presente invención se relaciona con una aleación austenítica resistente al calor. Más particularmente, se relaciona con una aleación austenítica resistente al calor que tiene una soldabilidad excelente y se debe usar en la construcción de máquinas y equipos de alta temperatura, tales como calderas generadoras de energía, plantas para la industria química, etc.

Antecedentes de la técnica

En los últimos años, se han construido en el mundo Calderas Ultra-Súper Críticas altamente eficientes, con temperatura y presión de vapor avanzadas. Específicamente, se ha planificado aumentar la temperatura del vapor, que era de aproximadamente 600°C, hasta 650°C o más, o incluso hasta 700°C o más. El ahorro de energía, el uso eficiente de los recursos y la reducción de las emisiones de gas de CO<sub>2</sub> para la protección ambiental son los objetivos para resolver los problemas energéticos, que se basan en políticas industriales importantes. Además, una Caldera Ultra-Súper Crítica altamente eficiente y un reactor son ventajosos para una caldera generadora de energía y un reactor para la industria química, que quema combustible fósil.

El vapor a alta temperatura y alta presión aumenta la temperatura de un tubo supercalentador para una caldera y un tubo reactor para la industria química, y también máquinas y equipos de alta temperatura construidos a partir de placas espesas, forjados, etc., que se usan como miembros presurizados resistentes al calor, durante una operación práctica a 700°C o más. Por lo tanto, no solo la resistencia a altas temperaturas y la resistencia a la corrosión a altas temperaturas, sino también la excelente estabilidad de una microestructura durante un largo período de tiempo y las propiedades de fluencia son necesarias para la aleación usada en un entorno tan severo.

Por lo tanto, los Documentos de Patente 1 a 3 divulgan aleaciones resistentes al calor en las que se aumentan los contenidos de Cr y Ni. Además, contienen adicionalmente uno o más de Mo y W, con el fin de mejorar la resistencia a la rotura por fluencia que es un tipo de resistencia a alta temperatura.

Además, desde el punto de vista de requisitos cada vez más exigentes para las características de resistencia a alta temperatura, especialmente los requisitos de resistencia a la rotura por fluencia, los Documentos de Patente 4 a 7 divulgan aleaciones resistentes al calor que contienen 28 a 38% de Cr y 35 a 60% de Ni en porcentaje en masa y aprovechan la precipitación de la fase α-Cr, que tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo y comprende principalmente Cr, con el fin de asegurar una mayor mejora en la resistencia a la rotura por fluencia.

Por otra parte, los Documentos de Patente 8 a 11 divulgan aleaciones de base de Ni que se usan en el entorno de alta temperatura severo descrito anteriormente. Estas aleaciones contienen Mo y/o W con el fin de lograr un efecto de fortalecimiento de la solución sólida, y contienen Al y Ti con el fin de usar el efecto de fortalecimiento de la precipitación de la fase γ', que es un compuesto intermetálico, específicamente, Ni<sub>3</sub>(Al, Ti)

Además, el Documento de Patente 12 propone una aleación austenítica alta en Ni resistente al calor en la que el intervalo de adición de Al y Ti está regulado y la fase γ' se precipita con el fin de mejorar la resistencia a la fluencia.

El documento US 2003005981 (A1) describe una aleación en base a Ni resistente al calor que comprende C: no más de 0.1%, Si: no más de 2%, Mn: no más de 2%, P: no más de 0.025%, S: no más de 0.005%, N: no más de 0.04%, Cr: 10 a 30%, Al: 2.1 a menos de 4.5%, y Mo: 2.5 a 15% o W: 2.5 a 9% o Mo y W: 2.5 a 15% en total, y satisface la relación (1) dada abajo:

$$\begin{aligned} & (104\text{Si}+1980\text{P}+1980\text{S}+9\text{Al}+15\text{Ti}+11\text{Nb}+1.8\text{W}+11600\text{B}) & \leq \\ & \{1.1(240-20000\text{S}-1900\text{P}-30\text{Al}-10\text{Ti}-9\text{W}+17000\text{B}) & (1) \end{aligned}$$

El documento US 5543109 (A) describe una aleación austenítica alta en Cr resistente al calor que esencialmente consiste en, en porcentaje en peso, de no más de 0.02% a 0.10% de C, no más de 1.0% de Si, no más de 2.0% de Mn, 28 a 38% de Cr, 35 a 60% de Ni, de no más de 0.5% a 1.5% de Ti, no más de 0.05% de N, 0.01 a 0.3% de Al, 0.001 a 0.01% de B, 0 a 0.1% de Zr, 0 a 1.0% de Nb, uno o ambos de 0.5 a 3.0% de Mo y 1.0 a 6.0% de W, y el balance que es de Fe e impurezas accidentales. La aleación puede contener además uno o ambos de 0.001 a 0.05% de Mg y 0.001 a 0.05% de Ca.

El documento JP 61179833 (A) divulga un acero inoxidable austenítico que contiene, en peso, <0.15% C, <1.0% Si, <10% de Mn, 20-30% de Cr, 30-55% de Ni, 0.0010-0.0500 de Mg y/o Ca, y 0.5-6.0% de Mo y/o 1.0-12.0% de W (cuando Mo y W se usan de forma combinada, Mo%+W%X0.5 se debe ajustar a 0.5-6%), o contiene además 0.001-

0.010% de B y/o 0.005-0.200% de Zr, tipo  $\geq 1$  entre 0.01-0.300% de Ti, 0.01-1.00% de Nb, y 0.01-1.00% de V, o ambas de las anteriores dos clases en combinación.

5 Las aleaciones Hastelloy X, Inconel 617, Haynes 263, M-252, Udiment 500, Waspaloy y la aleación estándar 2.4976 representan los antecedentes de la técnica de la presente invención.

Documento de Patente 1: JP 60-100640 A

Documento de Patente 2: JP 64-55352 A

Documento de Patente 3: JP 2-200756 A

10 Documento de Patente 4: JP 7-216511 A

Documento de Patente 5: JP 7-331390 A

Documento de Patente 6: JP 8-127848 A

Documento de Patente 7: JP 8-218140 A

15 Documento de Patente 8: JP 51-84726 A

Documento de Patente 9: JP 51-84727 A

Documento de Patente 10: JP 7-150277 A

Documento de Patente 11: JP 2002-518599 A

Documento de Patente 12: JP 9-157779 A

20 Divulgación de la invención

Problemas que van a ser resueltos por la invención

25 En los Documentos de Patente 1 a 12 mencionados anteriormente, aunque se han divulgado las aleaciones austeníticas resistentes al calor en las que se mejora la resistencia a la rotura por fluencia, no se ha realizado ningún estudio desde el punto de vista de "soldabilidad" en el momento en que se ensamblan los miembros estructurales hechos de tal material.

30 Las partes hechas de aleaciones austeníticas resistentes al calor generalmente se ensamblan en diversas estructuras mediante soldadura, y se usan a altas temperaturas; el problema, que se informa, por ejemplo, en "Yosetsu Setsugo Binran (Welding and Joining Handbook), 2da edición, editado por la Japan Welding Society (2003, Maruzen)", pp.948-950, es que si el contenido de elementos de aleación aumenta, se produjeron grietas en la zona afectada por el calor de soldadura (en lo sucesivo denominada "HAZ"), especialmente en una HAZ adyacente a un límite de fusión, en el momento de la fabricación de la soldadura.

35 Con respecto a las causas de la ocurrencia de dichas grietas en el HAZ adyacente a un límite de fusión, se han propuesto varias teorías tales como la teoría resultante de fase precipitada del límite del grano, la teoría resultante de la segregación del límite del grano, y demás; el mecanismo del mismo, sin embargo, aún no ha sido identificado.

40 Además, incluso cuando la aleación austenítica resistente al calor se usa a alta temperatura durante un largo período de tiempo, surge el problema de que se producen grietas en la HAZ. Por ejemplo, R. N. Younger et al. han señalado que se producen grietas intergranulares en la HAZ de la porción soldada de un acero austenítico resistente al calor de tipo 18Cr-8Ni debido al calentamiento a largo plazo en "Journal of the Iron and Steel Institute, Octubre (1980), p.188" y "British Welding Journal, Diciembre (1961), p.579". En estas literaturas, se sugiere la contribución de carburos  $M_{23}C_6$  y NbC como un factor que ejerce una influencia sobre la grieta intergranular en la HAZ.

45 Además, en el "Ishikawajima Harima Engineering Review, Vol. 15 (1975), No. 2, p.209", Naiki et al. se estudiaron medidas preventivas contra la grieta intergranular en la HAZ de la porción soldada de un acero austenítico resistente al calor de tipo 18Cr-8Ni-Nb en el momento del calentamiento a largo plazo. Han propuesto medidas desde el punto de vista de un procedimiento de soldadura en el que son efectivas las reducciones en la tensión residual de la soldadura mediante una aplicación de un tratamiento apropiado térmico posterior a la soldadura.

50 Por lo tanto, aunque el fenómeno de agrietamiento en la HAZ en el momento de la fabricación de la soldadura o durante un uso a largo plazo se conoce en aceros austeníticos resistentes al calor, los mecanismos de los mismos aún no se han dilucidado y la técnica no tiene medidas establecidas, en particular desde el punto de vista material, contra tal agrietamiento.

55 En particular, un gran número de aceros austeníticos resistentes al calor propuestos recientemente contienen muchos tipos de elementos de aleación añadidos al mismo para lograr aumentos en la resistencia y, por lo tanto, muestran una susceptibilidad creciente hacia dicho agrietamiento en la parte soldada.

60 Por otro lado, en el caso en que donde el acero austenítico resistente al calor se usa como una estructura soldada, es importante restringir no solo el agrietamiento de la soldadura descrito anteriormente, que es un defecto causado por las propiedades del material, sino también una falta de fusión, una falta de uniformidad del cordón y similares, que son defectos causados por la capacidad de trabajo de la soldadura. Como se describió anteriormente, los aceros austeníticos resistentes al calor de alta resistencia que se han desarrollado en los últimos años contienen

una gran cantidad de elementos de aleación. Por lo tanto, estos aceros son menos compatibles con el metal de soldadura y tienden a ocurrir defectos causados por la capacidad de fabricación de la soldadura.

5 Por lo tanto, la presente invención se realizó teniendo en cuenta las circunstancias mencionadas anteriormente. El objetivo de la presente invención es proporcionar una aleación austenítica resistente al calor que tenga una soldabilidad excelente y se use en la construcción de máquinas y equipos de alta temperatura.

10 La expresión "excelente soldabilidad" indica específicamente que la capacidad de fabricación en el momento de la fabricación de la soldadura es alta, y las grietas en una HAZ pueden prevenirse en el momento de la fabricación de la soldadura y en un uso a largo plazo a altas temperaturas.

#### Medios para resolver los problemas

15 Con el fin de resolver los problemas descritos anteriormente, los presentes inventores llevaron a cabo investigaciones detalladas de las grietas que se produjeron en la HAZ en el momento de la fabricación de la soldadura y las grietas que se produjeron en la HAZ durante el largo plazo de uso. Como un resultado, se descubrió que con el fin de evitar estos dos tipos de grietas, es más efectivo restringir los contenidos de los elementos de límite de fragmentación de grano dentro de sus respectivos intervalos específicos, y además es efectivo controlar los contenidos de elementos, que promueven la precipitación de las fases intragranulares finas, en sus respectivos intervalos específicos.

Más específicamente, se encontró que los problemas se pueden resolver [1] restringiendo los contenidos de P, S, Sn, Sb, Pb, Zn y As dentro de sus intervalos específicos respectivos, y [2] optimizando los contenidos de Ti y Al .

25 Por otro lado, los presentes inventores llevaron a cabo adicionalmente investigaciones detalladas de los defectos debidos a la capacidad de fabricación de la soldadura, que se producen durante la fabricación de la soldadura. Como resultado, se encontró que con el fin de evitar la aparición de dichos defectos, es decir, defectos causados por la fabricación de soldadura, es efectivo suprimir la formación de escoria de soldadura. Más específicamente, se encontró que [3] restringir los contenidos de Ti, Al y O dentro de los intervalos específicos respectivos es efectivo.

30 Los presentes inventores aclararon específicamente los siguientes elementos <1> a <3> como resultado de investigaciones detalladas de las grietas que se produjeron en la HAZ durante la fabricación de la soldadura.

<1> Las grietas se producen en los límites de grano que están adyacentes a los límites de fusión.

35 <2> En la superficie fracturada de la grieta, que se produjo en el límite de grano adyacente al límite de fusión durante la fabricación de la soldadura, se observó una traza de fusión. P y S, y también Al y Ti se encontraron concentrados en la superficie fracturada.

40 <3> La formación de fases intragranulares, que contienen Ti y Al, en la microestructura en la vecindad de las grietas fue menor que en la microestructura en el metal base. Por otro lado, los presentes inventores aclararon específicamente los siguientes elementos <4> a <6>, como resultado de investigaciones detalladas de las grietas que se produjeron en la porción soldada usada a altas temperaturas durante un largo período de tiempo.

<4> Las grietas se producen en los límites de grano de la llamada "HAZ de grano grueso" expuesta a altas temperaturas por soldadura.

45 <5> La superficie fracturada de las grietas es pobre en ductilidad, y también los elementos de límite de fragmentación de grano, tales como P, S y Sn, se encuentran concentrados en la superficie fracturada.

<6> En la microestructura en la vecindad de las grietas, una gran cantidad de fases intragranulares muy finas, que contienen Ti y Al, se han precipitado.

50 A partir de los elementos descritos anteriormente, los presentes inventores llegaron a la conclusión de que la grieta producida durante la fabricación de soldadura en el límite de grano, que es adyacente al límite de fusión, es una grieta de licuación debido a los siguientes fenómenos (1) a (4); (1) P y S se segregan en los límites de grano debido a los ciclos térmicos de soldadura. (2) Las fases intragranulares que contienen Ti y Al, que se formaron en la vecindad de los límites de grano en el procedimiento de fabricación de un metal base, se disuelven en la matriz debido a los ciclos térmicos de soldadura, y posteriormente Ti y Al, que son componentes principales de dichas fases intragranulares, se segregan en los límites del grano. (3) Una caída en el punto de fusión del límite de grano debido a dicha segregación de P, S, Ti y Al provoca una fusión localizada. (4) La porción fusionada localizada se abre por la tensión térmica de soldadura. Por lo tanto, en lo sucesivo, la grieta que se produjo durante la fabricación de soldadura en el límite de grano, que es adyacente al límite de fusión, se denomina "grieta de licuación en la HAZ".

60 Por otro lado, los presentes inventores llegaron a la conclusión de que la grieta producida durante el uso a altas temperaturas en el límite de grano de dicha HAZ de grano grueso es un resultado de la apertura de los límites de grano, que se han debilitado debido no solo a la segregación de P y S en los límites de grano durante los ciclos térmicos de soldadura, sino también a la segregación de elementos de impurezas tales como Sn y Pb en los límites de grano durante el uso posterior, debido a que sufren estrés externo. Además, los presentes inventores llegaron a la conclusión de que en el caso donde las fases intragranulares finas que contienen una gran cantidad de precipitado de Ti y Al, se dificulta la deformación intragranular y, por lo tanto, se produce concentración de tensión en la interfaz

de los límites de grano. Y, en consecuencia, las grietas tienden a producirse fácilmente debido a los efectos superpuestos de dicha concentración de tensión en la interfaz de los límites de grano, y la fragilización de los límites de grano. Por lo tanto, en lo sucesivo, la grieta que se produjo durante el uso a altas temperaturas en el límite de grano de dicha HAZ de grano grueso se denomina "grieta frágil en la HAZ".

Como un modo de grieta, similar a la grieta frágil en la HAZ mencionada anteriormente, se pueden mencionar tales como la grieta SR en aceros de baja aleación, como lo menciona Ito et al. en el "Journal of the JWS, Vol. 41 (1972), No. 1, p. 59". Sin embargo, esta grieta SR en esos aceros de baja aleación es una grieta que se produce en el paso de un tratamiento térmico de SR de período corto después de la soldadura, que es bastante diferente en la sincronización de la grieta frágil en la HAZ que es el objetivo de la presente invención. Además, el metal base (y el HAZ) tiene una microestructura ferrítica y los mecanismos de aparición de la grieta SR en el mismo son bastante diferentes de aquellos en la microestructura austenítica, que es el objetivo de la presente invención. Por lo tanto, como una cuestión de rutina, las medidas para prevenir la grieta SR antes mencionada en aceros de baja aleación como tales, no pueden aplicarse como una medida para prevenir la grieta frágil en la HAZ.

En la literatura antes mencionada de "Ishikawajima Harima Engineering Review, Vol. 15 (1975), No. 2, p.209", Naiki et al. consideró que las diferencias en la resistencia entre los granos fortalecidos por Nb(C, N) y los límites del grano son factores que causan las grietas intergranulares en la HAZ en el momento del calentamiento a largo plazo, sin embargo, no se mencionan los factores que causan la fragilización intergranular. Por lo tanto, la técnica divulgada por Naiki et al. no sugiere nada acerca de las medidas, desde el punto de vista de material, para prevenir la grieta frágil en la HAZ en la aleación austenítica resistente al calor, que es el objetivo de la presente invención.

Por consiguiente, los presentes inventores llevaron a cabo investigaciones más detalladas de diversos tipos de aleaciones austeníticas resistentes al calor, con el fin de evitar tanto la "grieta de licuación en la HAZ" como la "grieta frágil en la HAZ" y con el fin de asegurar la resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Como resultado, se aclararon los siguientes elementos importantes <7> a <13>.

<7> Con el fin de evitar tanto la grieta de licuación en la HAZ como la grieta frágil en la HAZ, es efectivo restringir los contenidos de P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb en la aleación, dentro de los respectivos intervalos que satisfacen una fórmula específica.

<8> La razón por la cual estos dos tipos de grietas pueden prevenirse mediante la restricción de los contenidos de los elementos descritos en el ítem anterior <7> es que la segregación del límite de grano de estos elementos durante el ciclo térmico de soldadura y/o durante el uso posterior se reduce a altas temperaturas, de modo que se puede inhibir la fusión localizada en el límite del grano en el procedimiento del ciclo térmico de la soldadura, y se puede reducir el debilitamiento de la resistencia de unión intergranular durante el uso prolongado a largo plazo.

<9> En particular, las grietas se refieren a las aleaciones austeníticas resistentes al calor que contienen un porcentaje en masa, Cr: 15 a 40% y Ni: 40 a 80%, S ejerce la influencia más maligna. Junto a S, P y Sn ejercen una influencia maligna, y en un tercer lugar, As, Zn, Pb y Sb ejercen una influencia maligna. Y, con el fin de prevenir las grietas mencionadas anteriormente, se vuelve esencial que el valor del parámetro P1, definido por la fórmula (1) a continuación, se deriva tomando en consideración que el peso de las influencias de los respectivos elementos, debe ser no más de 0.050. En la fórmula, cada símbolo de elemento representa el contenido en porcentaje en masa del elemento en cuestión:

$$P1 = S + \{(P + Sn) / 2\} + \{(As + Zn + Pb + Sb) / 5\} \cdots (1).$$

<10> Con el fin de prevenir ambas de dichas dos grietas, primero, es efectivo inhibir la formación de las fases intragranulares que contienen Ti y Al, que se formaron en la etapa del metal base. En segundo lugar, en el momento de la fabricación de la soldadura, es efectivo reducir la caída del punto de fusión del límite del grano debido a la segregación de Ti y Al en los límites del grano; dicha segregación de Ti y Al se ha producido debido a la disolución de dichas fases intragranulares que contienen Ti y Al en la matriz mediante los ciclos térmicos de soldadura. En tercer lugar, durante el uso a largo plazo, es efectivo evitar la precipitación de fases intragranulares finas que contienen una cantidad excesiva de Ti y Al y por lo tanto inhiben la concentración de tensión en la interfaz de los límites de grano debido al fortalecimiento intragranular excesivo.

<11> De acuerdo con los contenidos de los elementos de impurezas mencionados anteriormente, de S a Sb, cuando los contenidos de Ti y Al se ajustan dentro de los intervalos apropiados, es posible reducir la susceptibilidad hacia dichos dos tipos de grietas, y además para garantizar los niveles requeridos de resistencia a la fluencia.

<12> En particular, en las aleaciones austeníticas resistentes al calor que contienen porcentajes en masa, Ni: 40 a 80%, desde el punto de vista de garantizar los niveles requeridos de resistencia a la fluencia, es esencial que el valor del parámetro P2, definido por la fórmula (2) a continuación, no debe ser menor a 0.2; y, por otro lado, desde el punto de vista de la reducción de las susceptibilidades a dichos dos tipos de grietas, en relación con el parámetro P1 antes mencionado, se vuelve esencial que el valor del parámetro P2 sea no más de (7.5 - 10 X P1). En la fórmula, cada símbolo de elemento representa el contenido en porcentaje en masa del elemento en cuestión:

$$P2 = Ti + 2Al \cdots (2).$$

<13> N (nitrógeno) es un elemento efectivo para estabilizar la fase austenítica. Sin embargo, debido a la alta afinidad del mismo con Al y Ti, N forma nitruros fácilmente lo que reduce las cantidades de Al y Ti necesarias para formar una fase de compuesto intermetálico que contribuye a la mejora en la resistencia a la fluencia; y por lo tanto, es difícil garantizar la resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Con el fin de evitar este fenómeno, en relación con los contenidos de Al y Ti, es esencial que el límite superior del contenido de N sea  $(0.002 \times P2 + 0.019)$ . Por otro lado, los presentes inventores llevaron a cabo investigaciones detalladas de los defectos debidos a la capacidad de fabricación de la soldadura, que se producen durante la fabricación de la soldadura. Como un resultado, los siguientes elementos <14> a <16> se aclaran específicamente.

<14> Cuando la fabricación de soldadura posterior se lleva a cabo en un cordón de soldadura que tiene una gran cantidad de escoria de soldadura en la superficie, es probable que no se produzca uniformidad de cordón y una falta de fusión.

<15> Los defectos descritos anteriormente tienden a ocurrir fácilmente en las vecindades del paso de raíz en el que la dilución de los metales base es alta.

<16> En la escoria formada en la superficie del cordón de soldadura, se observaron concentraciones notables de Al, Ti y O. A partir de los elementos mencionados anteriormente, se conjeturó que los defectos debidos a la capacidad de fabricación de la soldadura, tales como la falta de uniformidad del cordón, la falta de fusión y similares, pueden haber sido causados por los siguientes hechos (1) y (2). (1) Cuando se realizó la fabricación de soldadura posterior en la escoria de soldadura formada en el cordón de soldadura, el metal de soldadura fue difícil de esparcir sobre la escoria. (2) Además, la escoria de soldadura puede ser difícil de fusionar en el momento de la fabricación de soldadura posterior, ya que dicha escoria es un óxido que tiene un alto punto de fusión. Por lo tanto, los presentes inventores llegaron a la conclusión de que en las vecindades del paso de raíz en el que la dilución de los metales base es alta y se mezcla fácilmente una gran cantidad de Al, Ti y O en el metal de soldadura; la escoria de soldadura se forma fácilmente. A continuación, los presentes inventores llevaron a cabo investigaciones más detalladas de varios tipos de aleaciones austeníticas resistentes al calor con el fin de evitar la aparición de los defectos debidos a la capacidad de fabricación de la soldadura. Como un resultado, se aclaró el siguiente ítem importante <17>.

<17> En el caso donde la dilución de los metales base es extremadamente alta, específicamente, incluso en el caso donde el metal de soldadura tiene completamente la misma composición que la del metal base, en relación con el contenido de O, si el límite superior del valor del parámetro P2 expresado por dicha fórmula (2) se establece en no más de  $(9.0 - 100 \times O)$ , la formación de escoria de soldadura se inhibe y, por lo tanto, puede evitarse la aparición de defectos debidos a la capacidad de fabricación de la soldadura.

La presente invención se ha logrado sobre la base de los hallazgos descritos anteriormente. Los puntos principales de la presente invención son las aleaciones austeníticas resistentes al calor que se muestran en los siguientes (1) a (3).

(1) Una aleación austenítica resistente al calor, que consiste en, en porcentaje masa, C: 0.01 a 0.15%, Si: 0.02 a 2%, Mn: 0.02 a 3%, Ni: 40 a 80%, Cr: 15 a 40%, W y/o Mo: 1 a 15% en contenido total, Ti: que excede 0% y no más de 3%, Al: que excede 0% y no más de 3%, Co: 0.03 a 20%, N: 0.0005 a 0.03% y O: 0.001 a 0.03%, y opcionalmente uno o más elementos seleccionados de entre B: no más de 0.01%, Ta: no más de 0.1%, Hf: no más de 0.1%, Nb: no más de 0.1% y Zr: no más de 0.2%, Ca: no más de 0.02%, Mg: no más de 0.02%, Y: no más de 0.1%, La: no más de 0.1%, Ce: no más de 0.1% y Nd: no más de 0.1%, con el balance que es Fe e impurezas, en el que los contenidos de P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb entre las impurezas son P: no más de 0.04%, S: no más de 0.03%, Sn: no más de 0.1%, As: no más de 0.01%, Zn: no más de 0.01%, Pb: no más de 0.01% y Sb: no más de 0.01%, y el valor de P1 definido por la siguiente fórmula (1) y el valor de P2 definido por la siguiente fórmula (2) satisface las relaciones expresadas por las siguientes fórmulas (3) a (6);

$$P1 = S + \{(P + Sn) / 2\} + \{(As + Zn + Pb + Sb) / 5\} \dots (1),$$

$$P2 = Ti + 2Al \dots (2),$$

$$P1 \leq 0.050 \dots (3),$$

$$0.2 \leq P2 \leq 7.5 - 10 \times P1 \dots (4),$$

$$P2 \leq 9.0 - 100 \times O \dots (5),$$

$$N \leq 0.002 \times P2 + 0.019 \dots (6);$$

en el que cada símbolo de elemento en las fórmulas representa el contenido en porcentaje en masa del elemento en cuestión. (2) La aleación austenítica resistente al calor de acuerdo con el punto (1) anterior, que contiene, en porcentaje en masa, uno o más elementos de uno o más grupos seleccionados de los grupos primero a tercero enumerados a continuación en lugar de una parte de Fe:

Primeros grupos B: no más de 0.01%;

Segundo grupo: Ta: no más de 0.1%, Hf: no más de 0.1%, Nb: no más de 0.1% y Zr: no más de 0.2%; y

Tercer grupo: Ca: no más de 0.02%, Mg: no más de 0.02%, Y: no más de 0.1%, La: no más de 0.1%, Ce: no más de 0.1% y Nd: no más de 0.1%.

5 El término "impurezas" en "Fe e impurezas" como el balance indica sustancias que se mezclan por diversos factores del procedimiento de fabricación cuando la aleación resistente al calor se fabrica de manera industrial, que incluye una materia prima como mineral, chatarra y así sucesivamente.

10 Efecto de la invención

15 Las aleaciones austeníticas resistentes al calor de la presente invención pueden prevenir tanto la grieta de licuación en la HAZ como la grieta frágil en la HAZ y también pueden evitar defectos debido a la capacidad de fabricación de la soldadura, que se producen durante la fabricación de la soldadura. Además, tienen una excelente resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Por lo tanto, las aleaciones austeníticas resistentes al calor de la presente invención se pueden usar de forma adecuada como materiales para construir máquinas y equipos de alta temperatura, tales como calderas generadoras de energía, plantas para la industria química, y etc.

20 Mejores formas de llevar a cabo la invención

A continuación, se explican en detalle las razones para restringir los contenidos de los componentes de elementos de las aleaciones austeníticas resistentes al calor en la presente invención. En la siguiente explicación, el símbolo "%" para el contenido de cada elemento indica "% en masa".

25 C: 0.01 a 0.15%

C (carbono) estabiliza la microestructura austenítica y forma carburos en los límites de grano y por lo tanto mejora la resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Sin embargo, si se agrega C excesivamente y el contenido del mismo aumenta, en particular si excede el 0.15%, una gran cantidad de carburos precipita en los límites del grano durante el uso a altas temperaturas. De este modo, esto provoca una disminución en la ductilidad de los límites de grano y también un deterioro de la resistencia a la fluencia. Además, aumenta la susceptibilidad a la grieta frágil en la HAZ durante el uso a largo plazo. Por lo tanto, el contenido de C se establece en no más de 0.15%. El límite superior del contenido de C es preferiblemente del 0.12%.

35 Una reducción extrema del contenido de C conduce a un incremento notable el costo de producción. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de C es 0.01%.

Si: 0.02 a 2%

40 Si (silicio) es un elemento que se agrega como un desoxidante y es efectivo para mejorar la resistencia a la corrosión y la resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Sin embargo, si el contenido de Si aumenta y excede 2%, Si deteriora la estabilidad de la fase austenítica; por lo tanto la resistencia a la fluencia y la dureza se deterioran. Por lo tanto, el contenido de Si se establece en no más de 2%. El contenido de Si es preferiblemente no más de 1.5% y más preferiblemente no más de 1.0%. Una reducción extrema del contenido de Si resulta en una falla de lograr un efecto desoxidante suficiente, por lo tanto, en el deterioro de la limpieza de la aleación y, además, en un aumento en el costo de producción. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de Si es 0.02%.

Mn: 0.02 a 3%

50 Como Si, Mn (manganeso) es un elemento que se agrega como un desoxidante. Mn también contribuye a la estabilización de la austenita. Sin embargo, si Mn se agrega excesivamente y el contenido del mismo aumenta, en particular si excede el 3%, Mn causa fragilización y, por lo tanto, la ductilidad y la dureza a la fluencia se deterioran. Por lo tanto, el contenido de Mn se establece en no más de 3%. El contenido de Mn es preferiblemente no más de 2.5% y más preferiblemente no más de 2.0%. Una reducción extrema del contenido de Mn resulta en una falla de lograr un efecto desoxidante suficiente, por lo tanto, en el deterioro de la limpieza de la aleación y, además, en un aumento en el costo de producción. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de Mn es 0.02%.

Ni: 40 a 80%

60 Ni (níquel) es un elemento efectivo para obtener la microestructura austenítica y también es un elemento esencial para garantizar la estabilidad de la estructura durante un uso a largo plazo, que mejora así la resistencia a la fluencia. Con el fin de lograr suficientemente los efectos del Ni mencionados anteriormente dentro del intervalo de contenido de Cr del 15 al 40% de la presente invención, es necesario que el contenido de Ni no sea inferior al 40%. Por otro lado, la adición de Ni, que es un elemento costoso, a un nivel de contenido que excede el 80% da como resultado un aumento en el costo. Por lo tanto, el contenido de Ni se establece en 40 a 80%. El límite inferior del contenido de Ni es preferiblemente del 42% y el límite superior del mismo es preferiblemente del 75%.

Cuando se desea asegurar una alta resistencia a la rotura por fluencia mediante el uso de la precipitación de la fase  $\alpha$ -Cr, el contenido de Ni es preferiblemente 40 al 60%. La razón de esto es que si aumenta el contenido de Ni, la fase  $\alpha$ -Cr no precipita en una condición estable. En el caso descrito anteriormente, el límite inferior del contenido de Ni es preferiblemente del 42% y el límite superior del mismo es preferiblemente 55%.

Cr: 15 a 40%

Cr (cromo) es un elemento esencial para garantizar la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión a altas temperaturas. Con el fin de lograr los efectos antes mencionados de Cr dentro del intervalo de contenido de Ni del 40 al 80% de la presente invención, es necesario que el contenido de Cr no sea inferior al 15%. Sin embargo, cuando el contenido de Cr es excesivo, en particular a un nivel de contenido que excede el 40%, deteriora la estabilidad de la fase austenítica a altas temperaturas y, por lo tanto, provoca un deterioro de la resistencia a la fluencia. Por lo tanto, el contenido de Cr se establece en 15 a 40%. El límite inferior preferible del contenido de Cr es del 17% y el límite superior preferido del mismo es del 38%.

W y/o Mo: 1 a 15% en contenido total

Tanto W (tungsteno) como Mo (molibdeno) son elementos que se disuelven en la fase austenítica, que es una matriz, y por lo tanto contribuyen a la mejora en la resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Con el fin de garantizar este efecto, es necesario incluir W y Mo de no menos del 1% en contenido total. Sin embargo, cuando el contenido total de W y Mo aumenta, en particular excede el 15%, la estabilidad de la fase austenítica se deteriora inversamente y por lo tanto causa un deterioro de la resistencia a la fluencia. Además, la susceptibilidad a la grieta frágil en la HAZ durante el uso a largo plazo aumenta. Por lo tanto, los contenidos de W y Mo se establecen en 1 a 15% en contenido total. El límite inferior del contenido total de W y Mo es preferiblemente 2% y más preferiblemente 3%. Además, el límite superior del contenido total de W y Mo es preferiblemente 12% y más preferiblemente 10%.

Por cierto, en comparación con Mo, W tiene las siguientes características:

(a) La temperatura de ductilidad cero es mayor, y por lo tanto, en particular en el denominado "lado de alta temperatura" de aproximadamente no menos de 1150°C, se puede garantizar la excelente capacidad de trabajo en caliente, y

(b) La cantidad disuelta en la fase del compuesto intermetálico fina, que contribuye al fortalecimiento, es grande. Por lo tanto, W inhibe la fase del compuesto intermetálico fina, que contribuye al fortalecimiento durante el largo plazo de uso, del engrosamiento; y así, la resistencia a la rotura por fluencia estable y alta puede garantizarse en el lado de alta temperatura durante un largo período de tiempo.

Por consiguiente, en el caso en que se desee obtener una capacidad de trabajo en caliente más excelente y/o una resistencia a la rotura por fluencia más excelente, es preferible que W esté contenido principalmente. El contenido de W en este caso es preferiblemente no inferior al 3% y más preferiblemente no inferior al 4%.

W y Mo no necesitan estar contenidos de manera compacta, y solo uno de estos elementos puede estar dentro del intervalo de 1 a 15%.

Ti: que excede 0% y no más de 3%

Ti (titanio) es un elemento importante que forma la base de la presente invención junto con Al. Es decir, Ti es un elemento esencial para formar un compuesto intermetálico intergranular fino con Ni y que asegura así la resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Sin embargo, cuando el contenido de Ti es excesivo, en particular a un nivel de contenido que excede 3%, la dicha fase compuesta intermetálica engrosa rápidamente durante el uso a temperaturas altas y de esta forma causa un deterioro extremo en la resistencia y dureza a la fluencia. Adicionalmente, en la etapa de producción de la aleación, el deterioro de la limpieza de la aleación ocurre y de esta forma la productividad se deteriora. Por lo tanto, el contenido de Ti se establece en no más de 3%.

Al: que excede 0% y no más de 3%

Al (aluminio) es un elemento importante que forma la base de la presente invención junto con Ti. Es decir, Al es un elemento esencial para formar el compuesto intermetálico intergranular fino con Ni y que asegura así la resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Sin embargo, cuando el contenido de Al es excesivo, en particular a un nivel de contenido que excede 3%, la dicha fase compuesta intermetálica engrosa rápidamente durante el uso a temperaturas altas y de esta forma causa un deterioro extremo en la resistencia y dureza a la fluencia. Adicionalmente, en la etapa de producción de la aleación, el deterioro de la limpieza de la aleación ocurre y de esta forma la productividad se deteriora. Por lo tanto, el contenido de Al se establece en no más de 3%.

N: 0.0005 a 0.03%

5 N (nitrógeno) es un elemento efectivo para estabilizar la fase austenítica. Sin embargo, cuando el contenido de N es excesivo, en particular a un nivel de contenido que excede 0.03%, N forma nitruros de Cr adicionalmente a los nitruros de Ti y Al; de esta forma se deterioran las resistencia y/o dureza a la fluencia. Por lo tanto, el contenido de N se establece en no menos de 0.03%. Una reducción extrema del contenido de N resulta en un costo de producción mayor. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de N es 0.0005%.

10 O: 0.001 a 0.03%

10 O (oxígeno) es un elemento contenido en la aleación como uno de los elementos de impureza. Si el contenido de O aumenta y excede 0.03%, la capacidad de trabajo en caliente se deteriora; y adicionalmente la dureza y ductilidad también se deterioran. Por lo tanto, el contenido de O se establece en no más de 0.03%. Una reducción extrema del contenido de O resulta en un costo de producción mayor. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de O es 0.001%.

15 P: no más de 0.04%, S: no más de 0.03%, Sn: no más de 0.1%, As: no más de 0.01%, Zn: no más de 0.01%, Pb: no más de 0.01% y Sb: no más de 0.01%

20 En la presente invención, es necesario restringir los contenidos de P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb entre las impurezas al intervalo específico.

25 Es decir, todos los elementos mencionados anteriormente se segregan en los límites del grano debido al ciclo térmico de la soldadura en el momento de la fabricación de la soldadura o debido al uso prolongado a altas temperaturas; por lo tanto, durante la fabricación de la soldadura, el punto de fusión del límite del grano disminuye y causa un aumento en la susceptibilidad a la grieta de licuación en la HAZ. Durante el uso a temperaturas altas, la fuerza de unión intergranular disminuye y causa la grieta frágil en la HAZ. Por lo tanto, con respecto a P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb, primero es necesario restringir los contenidos de los mismos como sigue; P: no más de 0.04%, S: no más de 0.03%, Sn: no más de 0.1%, As: no más de 0.01%, Zn: no más de 0.01%, Pb: no más de 0.01% y Sb: no más de 0.01%.

35 En el caso de las aleaciones austeníticas resistentes al calor de la presente invención que contienen Cr: 15 a 40% y Ni: 40 a 80%, P y S ejercen la influencia más maligna sobre la grieta de licuación en la HAZ. Además, S ejerce la influencia más maligna sobre la grieta frágil en la HAZ, seguida de las influencias malignas de P y Sn.

40 Con el fin de evitar ambas de las dos grietas mencionadas anteriormente, es necesario que el valor del parámetro P1, mencionado anteriormente, no sea más de 0.05 y que este parámetro P1, en relación con el parámetro P2, satisfaga la condición  $(P2 \leq 7.5 - 10 \cdot 3 P1)$ . Estos requisitos se explicarán a continuación. En cuanto al valor del parámetro P1:

40 Cuando el valor de P1, definido por la fórmula (1) antes mencionada, Es decir,  $[S + \{(P + Sn) / 2\} + \{(As + Zn + Pb + Sb) / 5\}]$ , excede 0.050, la grieta de licuación en la HAZ que ocurre en el momento de la fabricación de la soldadura y la grieta frágil en la HAZ que ocurre durante el uso a temperaturas altas no pueden prevenirse.

45 Por lo tanto, el valor del parámetro P1 se define como que satisface la siguiente fórmula (3). El valor del parámetro P1 es preferiblemente no más de 0.045. También es preferible que el valor del parámetro P1 se reduzca lo máximo posible;

$$P1 \leq 0.050 \cdots (3).$$

50 Con respecto al valor del parámetro P2

55 El valor de P2 expresado por la fórmula (2) antes mencionada de  $[Ti + 2Al]$  ejerce influencias sobre la resistencia a la fluencia, la grieta de licuación en la HAZ que ocurre en el momento de la fabricación de la soldadura, la grieta frágil en la HAZ durante el uso a temperaturas altas y los defectos debido a la capacidad de fabricación de la soldadura.

60 Es decir, como se describe anteriormente, Ti y Al, que construyen el parámetro P2, forman un compuesto intermetálico intergranular fino con Ni; y por lo tanto tienen una función de mejorar la resistencia a la fluencia a altas temperaturas.

65 Sin embargo, cuando los contenidos de Ti y Al se vuelven excesivos, las segregaciones de los mismos, que son causadas por el ciclo térmico de soldadura en el momento de la fabricación de la soldadura, ocurren en los límites de grano; y dichas segregaciones de Ti y Al reducen el punto de fusión del límite de grano junto con las segregaciones de los elementos de impureza anteriormente mencionados de P a Sb, y de este modo aumenta la susceptibilidad a la grieta de licuación en la HAZ. Además, cuando los contenidos de Ti y Al se vuelven excesivos, una gran cantidad de precipitados intragranulares finos, que se forman durante el uso a temperaturas altas, dificultan

la deformación intragranular y, por lo tanto, la concentración de tensión se produce en la interfaz de los límites de grano frágiles donde se produjeron segregaciones de los elementos de impureza. Por lo tanto, se promueve la grieta frágil en la HAZ. Además, dado que Ti y Al tienen una alta afinidad con N y forman fácilmente nitruros. Por lo tanto, si Ti y Al se consumen para formar nitruros, no pueden formar compuestos intermetálicos intragranulares finos.

En consecuencia, con el fin de suprimir la formación de nitruros de Ti y Al, y además, con el fin de asegurar la excelente resistencia a la fluencia debido a los compuestos intermetálicos intragranulares finos de Ti y Al, es necesario que el valor del parámetro P2 sea no menos del 0.2%, y que el valor de  $(0.002 \times P2 + 0.019)$  no debe ser menor que el contenido de N.

Por otro lado, como se describió anteriormente, cuando los contenidos de Ti y Al se vuelven excesivos, y el valor del parámetro P2 aumenta, las susceptibilidades tanto a la grieta de licuación en la HAZ como a la grieta frágil en la HAZ aumentan, y en particular, en relación con el parámetro P1 antes mencionado, el valor del parámetro P2 excede  $(7.5 - 10 \times P1)$ , no se pueden suprimir las dos grietas mencionadas anteriormente.

Además, Ti y Al son fuertes elementos desoxidantes. Por lo tanto, una parte del metal base se fusiona durante la fabricación de la soldadura, y luego se mezcla en el metal de soldadura, y se combina con O para formar escoria de soldadura, de modo que la compatibilidad con el metal de soldadura de la fabricación de soldadura posterior se deteriora; esto resulta en los defectos debido a la capacidad de fabricación de la soldadura, tales como la falta de uniformidad del cordón, la falta de fusión y similares. Estos defectos, debido a la capacidad de fabricación de la soldadura, se pueden evitar estableciendo el valor del parámetro P2 en no más de  $(9.0 - 100 \times O)$  en relación con el contenido de O.

Por lo tanto, el valor del parámetro P2 se define como que satisface las siguientes fórmulas (4) a (6) en relación con el valor de P1, el contenido de O y el contenido de N;

$$0.2 \leq P2 \leq 7.5 - 10 \times P1 \dots (4),$$

$$P2 \leq 9.0 - 100 \times O \dots (5),$$

y

$$N \leq 0.002 \times P2 + 0.019 \dots (6).$$

Una aleación austenítica resistente al calor de la presente invención comprende los elementos anteriormente mencionados con el balance que es Fe e impurezas. Como ya se ha descrito, el término "impurezas" en "Fe e impurezas" como el balance, indica sustancias que se mezclan por diversos factores del procedimiento de fabricación, cuando la aleación resistente al calor se fabrica de manera industrial, incluyendo una materia prima como mineral, chatarra, etc.

La aleación austenítica resistente al calor de la presente invención contiene además Co: 0.03 a 20% en lugar de una parte de Fe.

Además, la aleación austenítica resistente al calor de la presente invención puede contener adicionalmente selectivamente, de acuerdo con la necesidad, uno o más elementos de cada uno de los siguientes grupos de elementos en lugar de una parte de Fe;

Primer grupo: B: no más de 0.01%;

Segundo grupo: Ta: no más de 0.1%, Hf: no más de 0.1%, Nb: no más de 0.1% y Zr: no más de 0.2%; y

Tercer grupo: Ca: no más de 0.02%, Mg: no más de 0.02%, Y: no más de 0.1%, La: no más de 0.1%, Ce: no más de 0.1% y Nd: no más de 0.1%.

Los elementos opcionales antes mencionados se explicarán a continuación.

Co: 0.03 a 20%

Al igual que Ni, Co (cobalto) es un elemento formador de austenita; éste aumenta la estabilidad de la fase austenítica y contribuye a la mejora de la resistencia a la fluencia. Por lo tanto, se agrega Co a las aleaciones con el fin de lograr tal efecto. Sin embargo, Co es un elemento muy costoso, y, por lo tanto, un contenido incrementado del mismo resulta en un aumento en el costo. En particular, cuando el contenido de Co excede 20%, el costo aumenta notablemente. Por lo tanto, el contenido de Co se establece en no más de 20%. El límite superior del contenido de

Co preferiblemente se establece en 15% y más preferiblemente se establece en 13%. Por otra parte, con el fin de lograr seguramente el efecto antes mencionado del Co, el límite inferior del contenido de Co se ajusta a 0.03% y preferiblemente se ajusta a 0.5%.

5 B: no más de 0.01%

B (boro), que es el elemento del primer grupo, segrega en los límites del grano y también dispersa los carburos que precipitan finamente en los límites del grano, que contribuye así al fortalecimiento de los límites del grano. Por lo tanto, con el fin de mejorar tanto la resistencia a alta temperatura como la resistencia a la ruptura por fluencia, se puede agregar B a las aleaciones. Sin embargo, una adición excesiva de B disminuye el punto de fusión del límite del grano; en particular, cuando el contenido de B excede el 0.01%, la disminución del punto de fusión del límite de grano se vuelve notable, y por lo tanto, la grieta de licuación en la HAZ ocurre durante la fabricación de la soldadura. Por lo tanto, si se agrega B, el contenido de B se establece en no más de 0.01%. El límite superior preferible del contenido de B es 0.008%. Por otro lado, con el fin de lograr seguramente el efecto antes mencionado de B, el límite inferior del contenido de B se ajusta preferiblemente a 0.0001% y más preferiblemente se establece en 0.0005%.

Cada uno de los elementos Ta, Hf, Nb y Zr que son elementos del segundo grupo, tiene el efecto de mejorar la resistencia a altas temperaturas. Por lo tanto, con el fin de obtener este efecto, dichos elementos se pueden agregar a las aleaciones. Los elementos, que están en el segundo grupo, ahora se explican en detalle.

20 Ta: no más de 0.1%, Hf: no más de 0.1%, Nb: no más de 0.1%

Ta (tantalio), Hf (hafnio) y Nb (niobio) se disuelven en la fase austenítica, que es una matriz, o se precipitan como carburos. Estos son elementos que contribuyen a la mejora de la resistencia a altas temperaturas y, por lo tanto, para obtener este efecto, los elementos mencionados anteriormente pueden agregarse a las aleaciones. Sin embargo, si estos elementos se agregan excesivamente, la cantidad de precipitación de los carburos aumenta, y en particular, para cualquiera de estos elementos, cuando su contenido supera el 0.1%, se precipita una gran cantidad de carburos y de este modo se deteriora la dureza. Por lo tanto, si se añaden Ta, Hf y Nb, el contenido de cualquiera de Ta, Hf y Nb se establece en no más de 0.1%. El límite superior preferible del contenido de cualquiera de estos elementos es 0.08%. Por otro lado, con el fin de obtener seguramente el efecto anteriormente mencionado de Ta, Hf y Nb, el límite inferior del contenido de cualquiera de estos elementos se establece preferiblemente en 0.002% y más preferiblemente se establece en 0.005%.

35 Zr: no más de 0.2%

Zr (circonio) se disuelve en la fase austenítica, que es una matriz; es un elemento que contribuye a la mejora de la resistencia a altas temperaturas y, por lo tanto, con el fin de obtener este efecto, se puede agregar Zr a las aleaciones. Sin embargo, si el contenido de Zr aumenta y excede 0.2%, la ductilidad a la fluencia se deteriora, y además, la susceptibilidad a la grieta frágil en la HAZ durante el uso a largo plazo aumenta. Por lo tanto, si se añade Zr, el contenido de Zr se establece en no más de 0.2%. El límite superior preferible del contenido de Zr es 0.15%. Por otro lado, con el fin de obtener seguramente el efecto anteriormente mencionado de Zr, el límite inferior del contenido de Zr se establece preferiblemente en 0.005 y más preferiblemente se establece en 0.01%.

Cada uno de los elementos Ca, Mg, Y, La, Ce y Nd del tercer grupo tiene el efecto de aumentar la capacidad de trabajo en caliente. Cada uno de ellos también tiene el efecto de reducir la grieta frágil en la HAZ que es causada por la segregación de S en los límites de grano. Por lo tanto, con el fin de obtener estos efectos, dichos elementos se pueden agregar a las aleaciones. Los elementos, que están en el tercer grupo, ahora se explican en detalle.

50 Ca: no más de 0.02% y Mg: no más de 0.02%

Cada uno de Ca (calcio) y Mg (magnesio) tiene un efecto de mejora de la capacidad de trabajo en caliente. También son efectivos, aunque en cierta medida, para reducir la grieta de licuación en la HAZ y la grieta frágil en la HAZ que son causadas por la segregación de S en los límites de grano. Por lo tanto, con el fin de obtener estos efectos, los elementos mencionados anteriormente se pueden añadir a las aleaciones. Sin embargo, adiciones excesivas de estos elementos causan deterioro de la limpieza de la aleación, debido a la unión del mismo a oxígeno; en particular, para cualquiera de estos elementos, cuando el contenido del mismo excede 0.02%, el deterioro de la limpieza de la aleación aumenta notablemente y la capacidad de trabajo en caliente se deteriora inversamente. Por lo tanto, si se agregan, el contenido de cada uno de Ca y Mg se establece en no más de 0.02%. El límite superior preferible del contenido de cada uno de estos elementos es 0.015%. Por otro lado, con el fin de lograr seguramente los efectos mencionados anteriormente de Ca y Mg, el límite inferior del contenido de cada uno de estos elementos se establece preferiblemente en 0.0001% y más preferiblemente se establece en 0.0005%.

Y: no más de 0.1%, La: no más de 0.1%, Ce: no más de 0.1% y Nd: no más de 0.1%

65 Cada uno de Y (itrio), La (lantano), Ce (cerio) y Nd (neodimio) tiene un efecto de aumentar la capacidad de trabajo en caliente y también tiene un efecto de reducir la grieta frágil en la HAZ debido a la segregación de S en el los

límites de grano. Por lo tanto, con el fin de obtener estos efectos, los elementos mencionados anteriormente se pueden añadir a las aleaciones. Sin embargo, adiciones excesivas de estos elementos causan deterioro de la limpieza de la aleación, debido a la unión del mismo a O; en particular, para cualquiera de estos elementos, cuando el contenido del mismo excede 0.1%, el deterioro de la limpieza de la aleación aumenta notablemente y la capacidad de trabajo en caliente se deteriora inversamente. Por lo tanto, si se agregan, el contenido de cada uno de Y, La, Ce y Nd se establece en no más de 0.1%. El límite superior preferible del contenido de cada uno de estos elementos es 0.08%. Por otro lado, con el fin de obtener seguramente el efecto anteriormente mencionados de Y, La, Ce y Nd, el límite inferior del contenido de cada uno de estos elementos se establece preferiblemente en 0.001% y más preferiblemente se establece en 0.005%.

Las aleaciones austeníticas resistentes al calor de la presente invención se pueden producir, por ejemplo, seleccionando las materias primas que se van a usar en el paso de fusión en base a los resultados de análisis cuidadosos y detallados de modo que, en particular, los contenidos de P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb entre las impurezas son P: no más de 0.04%, S: no más de 0.03%, Sn: no más de 0.1%, As: no más de 0.01%, Zn: no más de 0.01%, Pb: no más de 0.01% y Sb: no más de 0.01%, y además, el valor de P1 definido por dicha fórmula (1) y el valor de P2 definido por dicha fórmula (2) satisfacen las relaciones expresadas por las siguientes fórmulas (3) y (4), y luego derriten dicha materia prima usando un horno eléctrico, un horno AOD, un horno VOD y similares de modo que la relación expresada por las siguientes fórmulas (5) y (6) se satisface controlando los contenidos de O y N;

$$P1 \leq 0.050 \cdots (3),$$

$$0.2 \leq P2 \leq 7.5 - 10 \times P1 \cdots (4),$$

$$P2 \leq 9.0 - 100 \times O \cdots (5),$$

$$N \leq 0.002 \times P2 + 0.019 \cdots (6).$$

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención más específicamente. Sin embargo, estos ejemplos no están de ninguna manera limitados al alcance de la presente invención.

### Ejemplos

Las aleaciones austeníticas A1 a A11 y B1 a B7 que tienen las composiciones químicas mostradas en las Tablas 1 y 2 se fundieron usando un horno de fusión al vacío y se moldearon para formar lingotes de 50 kg.

Las aleaciones A4 a A8 y A11 mostradas en las Tablas 1 y 2 son aleaciones cuyas composiciones químicas caen dentro del intervalo regulado por la presente invención. Por otro lado, las aleaciones A1 a A3, A9, A10 y B1 a B7 son aleaciones cuyas composiciones químicas están fuera del intervalo regulado por la presente invención.

[Tabla 1]

Tabla 1

Aleación	Composición química (% en masa) El balance: Fe e impurezas																
	C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Mo	W+Mo	Ti	Al	N	O	P	S	Sn	As	Zn
*A1	0.08	0.17	1.02	49.8	29.8	4.0	-	4.0	0.81	0.10	0.008	0.007	0.0110	0.0010	0.0010	-	-
*A2	0.08	0.17	1.01	46.9	29.8	4.1	0.1	4.2	0.51	0.12	0.007	0.005	0.0120	0.0010	0.0010	0.0010	0.0004
*A3	0.08	0.16	1.02	49.9	29.9	7.8	-	7.8	0.82	0.20	0.008	0.012	0.0150	0.0010	0.0050	0.0020	0.0020
A4	0.07	0.18	1.05	49.7	29.6	7.5	-	7.5	0.81	0.42	0.008	0.009	0.0120	0.0010	-	0.0020	0.0010
A5	0.06	0.08	0.21	54.6	21.7	5.6	5.5	11.1	0.98	0.99	0.008	0.015	0.0090	0.0010	0.0030	0.0010	0.0010
A6	0.06	0.05	0.21	53.7	22.2	5.6	5.6	11.2	1.05	1.01	0.007	0.010	0.0110	0.0010	0.0010	-	-
A7	0.06	0.05	0.21	54.3	22.2	5.5	5.5	11.0	1.05	1.03	0.007	0.008	0.0100	0.0010	0.0010	-	0.0010
A8	0.06	0.07	0.22	53.3	22.4	5.5	5.5	11.0	1.21	1.40	0.008	0.014	0.0120	0.0010	0.0030	0.0010	-
*A9	0.06	0.08	0.23	63.2	22.2	5.5	5.3	10.8	1.19	1.35	0.008	0.008	0.0120	0.0010	-	-	0.0010
*A10	0.06	0.05	0.22	63.6	22.1	5.5	5.4	10.9	1.24	1.40	0.007	0.010	0.0110	0.0010	0.0010	0.0010	-
*A11	0.07	0.07	0.20	51.1	22.5	5.8	5.1	10.9	2.10	2.20	0.006	0.012	0.0180	0.0030	0.0050	0.0010	-
*B1	0.08	0.17	0.99	49.5	29.5	4.5	-	4.5	0.93	0.50	0.007	0.009	0.0280	0.0040	0.0700	0.0010	0.0010
*B2	0.07	0.20	1.01	49.7	29.9	4.0	-	4.0	0.05	0.05	0.007	0.014	0.0140	0.0010	0.0040	0.01%;	0.0010
*B3	0.08	0.16	1.02	49.1	30.1	4.2	-	4.2	2.20	2.79	0.006	0.014	0.0150	0.0020	0.0600	0.0200	-
*B4	0.06	0.09	0.25	61.8	22.0	6.1	4.9	11.0	2.20	2.54	0.006	0.010	0.0290	0.0050	0.0600	0.0030	0.0020
*B5	0.08	0.09	0.19	56.3	22.5	5.0	5.1	10.1	0.10	0.02	0.008	0.006	0.0160	0.0020	0.0060	0.0010	-
*B6	0.07	0.08	0.22	51.4	22.0	5.3	5.5	10.8	1.96	2.80	0.007	0.015	0.0180	0.0030	0.0300	0.0020	0.0020
*B7	0.07	0.06	0.18	54.1	22.5	5.0	5.2	10.2	0.28	0.31	*0.022	0.006	0.0110	0.0010	0.0010	-	-

La marca \* indica que cae fuera de las condiciones reguladas por la presente invención.

Tabla 2 (continuada de la Tabla 1)

Aleación	Composición química (% en masa) El balance: Fe e impurezas									
	Pb	Sb	Co	B	Otros	P1	P2	[7,5·10XP1]	[9,0·100X0]	[0,002XP2+0,019]
*A1	-	0.0005	*-	0.0039	Nb:0.01, Ca:0.0003	0.007	1.010	7.429	8.300	0.0210
*A2	0.001	0.0005	*-	-	-	0.008	0.750	7.419	8.500	0.0205
*A3	0	0.0007	*-	0.003	Zr:0.02, Nd:0.002	0.012	1.220	7.377	7.800	0.0214
A4	0.0020	0.0005	0.0	8	Mg:0.0005, Ta:0.00	0.008	1.650	7.423	8.100	0.0223
A5	-	0.0007	3	-	3 Ca:0.0002,	0.008	2.960	7.421	7.500	0.0249
A6	0.002	-	9.98	0.003	Zr:0.04	0.007	3.070	7.426	8.000	0.0251
A7	0	-	10.12	9	-	0.007	3.110	7.433	8.200	0.0252
A8	0.0020	0.000	9.85	-	Nb:0.003,	0.009	4.010	7.412	7.600	0.0270
*A9	-	5	9.90	-	Mg:0.0001	0.007	3.890	7.428	8.200	0.0268
*A10	-	-	*-	0.003	Nd:0.003	0.007	4.040	7.434	8.000	0.0271
*A11	-	-	*-	9	Ta:0.002	0.015	6.500	7.353	7.800	0.0320
*B1	-	-	10.3	0.0041	-	*0.05	1.930	6.966	8.100	0.0229
*B2	-	-	1	-	Ca:0.0003, Nd:0.00	3	*0.150	7.396	7.600	0.0193
*B3	-	-	*-	-	1	0.01	*7.780	7.025	7.600	0.0346
*B4	-	-	*-	0.005	-	0	*7.280	6.995	8.000	0.0336
*B5	0.020	-	*-	8	Hf:0.00	0.048	*0.140	7.366	8.400	0.0193
*B6	0	-	10.1	0.0045	5	*0.05	*7.56	7.212	7.500	0.0341
*B7	-	-	0	0.0062	Ce:0.00	1	0	7.428	8.400	0.0208
	0.001	-	10.20	0.0062	2	0.01	0.90			
	0	-	10.53	-	Ta:0.00	3	0			
	0.0050	0.005	10.05	0.005	2	0.029				
	0.0010	8	-	8	-	0.007				
		-	-	-	-					
		-	-	-	-					
		-	-	-	-					
P1=S+{(p+Sn)/2}+{(As+Zn+Pb+Sb)/5}										
P2=Ti+2Al										
La marca * indica que cae fuera de las condiciones reguladas por la presente invención.										

## ES 2 650 471 T3

Del lingote así obtenido, se fabricaron placas de aleación con 20 mm de espesor, 50 mm de ancho y 100 mm de longitud mediante forjado en caliente, laminado en caliente, tratamiento térmico y mecanizado. Además, a partir del lingote idéntico, se fabricaron materiales de soldadura de metal común completos con un diámetro exterior de 2.4 mm mediante forjado en caliente y laminación en caliente.

5 Las placas de aleación anteriores con 20 mm de espesor, 50 mm de ancho y 100 mm de longitud, se mecanizaron para proporcionar a cada una de ellas una forma de ranura en V con un espesor de raíz de 1 mm y un ángulo de 30° en la dirección longitudinal. Luego, cada uno de ellas se sometió a cuatro soldaduras restringidas lateralmente en una placa comercial de acero SM400C, de 25 mm de espesor, 200 mm de ancho y 200 mm de longitud, como se estandarizó en el documento JIS G 3106 (2004) que usa el "DNIcFe-3" especificado en el documento JIS Z 3224 (1999) como un electrodo cubierto.

15 Luego, cada placa de aleación se sometió a soldadura de dos capas en la ranura usando dicho material de soldadura de metal común, que tiene la misma composición que el material de placa, mediante la soldadura TIG bajo condiciones de entrada de calor de 9 a 12 kJ/cm. Además, se llevó a cabo soldadura reforzada posterior en dicha ranura usando el alambre de soldadura (AWS estándar A5.14 "ER NiCrCoMo-1") mediante la soldadura TIG bajo condiciones de entrada de calor de 12 a 15 kJ/cm.

20 Para las uniones soldadas bajo la " condición como está soldada" y las uniones soldadas sometidas a un tratamiento térmico de envejecimiento de 700°C X 500 horas después de dicha soldadura, se pulió y grabo un corte transversal de la misma, y a continuación se examinaron las ocurrencias de la grieta frágil en la HAZ, la grieta de licuación en la HAZ y el defecto debido a la capacidad de fabricación de la soldadura usando un microscopio. Además, la superficie fracturada de la grieta se observó usando un SEM (microscopio electrónico de barrido).

25 Los resultados del examen microscópico del corte transversal y los resultados de observación de la superficie fracturada de la grieta se muestran en la Tabla 3. En la columna de "evaluación de grietas" en la Tabla 3, el símbolo "O" indica que no se observó grieta y el símbolo "X" indica que se observó una grieta. De manera similar, en la columna de "defecto debido a la evaluación de la capacidad de fabricación de soldadura" en la Tabla 3, el símbolo "O" indica que no se observó ningún defecto debido a la capacidad de fabricación de soldadura y el símbolo "O" indica que se observó un defecto debido a la capacidad de fabricación.

[Tabla 3]

Prueba No.	Aleación	Evaluación de grieta		Evaluación del defecto debido a la capacidad de fabricación de soldadura	Resultado de la prueba de ruptura por fluencia	Nota
		Como está soldada	Después del envejecimiento			
1	*A1	○	○	○	○	Ejemplos inventivos y de referencia
2	*A2	○	○	○	○	
3	*A3	○	○	○	○	
4	A4	○	○	○	○	
5	A5	○	○	○	○	
6	A6	○	○	○	○	
7	A7	○	○	○	○	
8	A8	○	○	○	○	
9	*A9	○	○	○	○	
10	*A10	○	○	○	○	
11	*A11	○	○	○	○	
12	* B1	X	X	○	-	Ejemplo comparativo
13	* B2	○	○	○	X	
14	* B3	○	○	X	-	
15	* B4	X	X	○	-	
16	* B5	○	○	○	X	

17	* B6	○	X	X	-	
18	* B7	○	X	○	X	
La marca * indica que cae fuera de las condiciones reguladas por la presente invención.						
En la columna de "Evaluación de grietas", el símbolo "O" indica que no se observó ninguna grieta y el símbolo "X" indica que se observó una grieta.						
En la columna de "Defecto debido a la evaluación de capacidad de fabricación de soldadura", el símbolo "O" indica que no se observó ningún defecto debido a la capacidad de fabricación de soldadura, y el símbolo "x" indica que se observó un defecto debido a la capacidad de fabricación de soldadura.						
En la columna de "Resultado de la prueba de ruptura por fluencia", el símbolo "O" indica que el tiempo de ruptura alcanzó el tiempo deseado, el símbolo "O" indica que el tiempo de ruptura no alcanzó el tiempo deseado y el símbolo "-" denota que la prueba de ruptura por fluencia no se llevó a cabo.						

5 Como se muestra en la Tabla 3, como el resultado del examen microscópico del corte transversal, en cada uno de las Pruebas Nos. 12, 15 y 17 en los que se usaron respectivamente las aleaciones B1, B4 y B6, se observó una grieta en el corte transversal.

10 En el caso de la Prueba No. 12 donde se usó la aleación B1, el resultado de la observación de la superficie fracturada de la grieta reveló que solo la superficie fracturada, en la que se observó la traza de la fusión, existió tanto en la unión soldada bajo la "condición como está soldada" como en la junta soldada sometida a dicho tratamiento térmico de envejecimiento. Por lo tanto, esta grieta es una "grieta de licuación en la HAZ" que se produjo en el momento de la fabricación de la soldadura, y dicha "grieta de licuación en la HAZ" también se observó después del tratamiento térmico de envejecimiento.

15 En el caso de la Prueba No. 17 donde se usó la aleación B6, se observó la superficie fracturada con baja ductilidad solo en la unión soldada sometida a dicho tratamiento térmico de envejecimiento. Esta grieta es una "grieta frágil en la HAZ" debido al tratamiento de envejecimiento a alta temperatura.

20 Por otro lado, en el caso de la Prueba No. 15, donde se usó la aleación B4, se observó la superficie fracturada, en la que se observó al traza de la fusión, en la unión soldada bajo la "condición como está soldada"; la superficie fracturada, sobre la que se observó la traza de fusión, se observó junto con la superficie fracturada con poca ductilidad en la unión soldada sometida a dicho tratamiento térmico de envejecimiento. Por lo tanto, se puede ver en esta Prueba No. 15 que ocurrieron tanto la "grieta de licuación en la HAZ" como la "grieta frágil en la HAZ".

25 En los casos de la Prueba No. 14, en el que se usó la aleación B3, y en el caso de la Prueba No. 17, en el que se usó la aleación B6, el defecto debido a la capacidad de fabricación de la soldadura, es decir, la falta de fusión, ocurrió en la vecindad de la capa primaria.

30 Por otro lado, en el caso de las Pruebas Nos. 1 a 11, 13, 16 y 18, no se observaron grietas en el corte transversal y no se observó ningún defecto debido a la capacidad de fabricación de la soldadura en el momento de la fabricación de la soldadura.

35 A continuación, con respecto a las Pruebas Nos. 1 a 11, 13, 16 y 18, en las cuales no se observaron grietas en el corte transversal y no se observaron defectos debidos a la capacidad de fabricación de la soldadura en el momento de la fabricación de la soldadura, se prepararon muestras de prueba de ruptura por fluencia de cada unión soldada bajo la "condición según soldada", y se sometieron las muestras de prueba de ruptura por fluencia a una prueba de ruptura por fluencia bajo las condiciones de 700°C y 176 MPa, que corresponde a un tiempo de ruptura deseado del metal base, es decir, no inferior a 1000 horas.

40 Los resultados de la prueba de ruptura por fluencia mencionada anteriormente también se muestran en la Tabla 3. En la Tabla 3, el símbolo "O" indica que el tiempo de ruptura por fluencia bajo las condiciones antes mencionadas excedió 1000 horas, que corresponde al tiempo de ruptura deseado del metal base; y el símbolo "X" indica que dicho tiempo de ruptura por fluencia no alcanzó las 1000 horas. El símbolo "-" en las Pruebas Nos. 12, 14, 15 y 17 denota que la prueba de ruptura por fluencia no se llevó a cabo.

45 Como se muestra en la Tabla 3, en las Pruebas Nos. 1 a 11, el tiempo de ruptura excedió las 1000 horas deseadas, pero en las Pruebas Nos. 13, 16 y 18, el tiempo de ruptura no alcanzó las 1000 horas.

50 Como resulta evidente a partir de los resultados de la prueba descritos anteriormente, solo las aleaciones cuyas composiciones químicas caen dentro del intervalo regulado por la presente invención pueden prevenir defectos debido a la capacidad de fabricación de la soldadura, que se producen durante la fabricación de la soldadura; por lo

tanto, tienen una excelente capacidad de fabricación de soldadura; pueden evitar la grieta de licuación en la HAZ en el momento de la fabricación de la soldadura y la grieta frágil en la HAZ durante el uso a largo plazo a altas temperaturas, y además tienen una excelente resistencia a la fluencia.

5 Capacidad de aplicación industrial

10 Las aleaciones austeníticas resistentes al calor de la presente invención pueden evitar tanto la grieta de licuación en la HAZ como la grieta frágil en la HAZ, y también pueden prevenir los defectos debidos a la capacidad de fabricación de la soldadura, que ocurren durante la fabricación de la soldadura. Además, tienen una excelente resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Por lo tanto, las aleaciones austeníticas resistentes al calor de la presente invención se pueden usar adecuadamente como materiales para construir máquinas y equipos de alta temperatura, tales como calderas generadoras de energía, plantas para la industria química, etc.

## REIVINDICACIONES

1. Una aleación austenítica resistente al calor, que consiste en, en % en masa, C: 0.01 a 0.15%, Si: 0.02 a 2%, Mn: 0.02 a 3%, Ni: 40 a 80%, Cr: 15 a 40%, W y/o Mo: 1 a 15% en contenido total, Ti: que excede 0% y no más de 3%, Al: que excede 0% y no más de 3%, Co: 0.03 a 20%, N: 0.0005 a 0.03% y O: 0.001 a 0.03%, y opcionalmente uno o más elementos seleccionados de entre B: no más de 0.01%, Ta: no más de 0.1%, Hf: no más de 0.1%, Nb: no más de 0.1% y Zr: no más de 0.2%, Ca: no más de 0.02%, Mg: no más de 0.02%, Y: no más de 0.1%, La: no más de 0.1%, Ce: no más de 0.1% y Nd: no más de 0.1%, con el balance que es Fe e impurezas, en el que los contenidos de P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb entre las impurezas son P: no más de 0.04%, S: no más de 0.03%, Sn: no más de 0.1%, As: no más de 0.01%, Zn: no más de 0.01%, Pb: no más de 0.01% y Sb: no más de 0.01%, y el valor de P1 definido por la siguiente fórmula (1) y el valor de P2 definido por la siguiente fórmula (2) satisface las relaciones expresadas por las siguientes fórmulas (3) a (6); en la que cada símbolo de elemento en las fórmulas representa el contenido en porcentaje en masa del elemento de interés.

$$P1 = S + \{(P + Sn)/2\} + \{(As + Zn + Pb + Sb)/5\} \dots (1),$$

$$P2 = Ti + 2Al \dots (2),$$

$$P1 \leq 0.050 \dots (3),$$

$$0.2 \leq P2 \leq 7.5 - 10 \times P1 \dots (4),$$

$$P2 \leq 9.0 - 100 \times O \dots (5),$$

$$N \leq 0.002 \times P2 + 0.019 \dots (6);$$

2. La aleación de resistencia térmica austenítica de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene, en porcentaje en masa, B: no más de 0.01% en lugar de una parte de Fe.

3. La aleación de resistencia térmica austenítica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que contiene, en porcentaje en masa, uno o más elementos seleccionados de Ta: no más de 0.1%, Hf: no más de 0.1%, Nb: no más de 0.1% y Zr: no más de 0.2% en lugar de una parte de Fe.

4. La aleación austenítica resistente al calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene, en porcentaje en masa, uno o más elementos seleccionados de Ca: no más de 0.02%, Mg: no más de 0.02%, Y: no más de 0.1%, La: no más de 0.1%, Ce: no más de 0.1% y Nd: no más de 0.1% en lugar de una parte de Fe.