

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 658 074

61 Int. Cl.:

C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/28 (2006.01) C22C 38/50 (2006.01) F24H 9/00 (2006.01) C21D 9/46 (2006.01) C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/04 C22C 38/06 (2006.01) C22C 38/26 (2006.01) F24H 1/18 (2006.01)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 26.09.2007 PCT/JP2007/069324

(87) Fecha y número de publicación internacional: 04.07.2017 WO08120409

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 26.09.2007 E 07849900 (1)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 03.01.2018 EP 2133440

(54) Título: Acero inoxidable ferrítico para recipiente de agua caliente con estructura soldada y recipiente de agua caliente

(30) Prioridad:

29.03.2007 JP 2007088124

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **08.03.2018**

(73) Titular/es:

NISSHIN STEEL CO., LTD. (100.0%) 4-1 Marunouchi 3-chome Chiyoda-ku Tokyo 100-8366, JP

(72) Inventor/es:

ADACHI, TOSHIRO; NONOMURA, AKIHIRO; YAMAMOTO, OSAMU Y TOMIMURA, KOUKI

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Acero inoxidable ferrítico para recipiente de agua caliente con estructura soldada y recipiente de agua caliente

Campo técnico

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

La presente invención se refiere a tanques de agua caliente de acero inoxidable ferrítico con estructura soldada tal como se trabaja mediante soldadura TIG.

Antecedentes de la invención

SUS444 de acero inoxidable ferrítico (acero bajo en C, bajo en N, (18-19 de Cr)-(2 Mo)-(Nb,Ti)) es ampliamente usado como material para tanques de agua caliente de calentadores de agua eléctricos, tanques de agua, etc. SUS444 es un tipo de acero desarrollado principalmente para potenciar la resistencia a la corrosión del acero en entornos de agua caliente.

La corriente principal de un tanque de agua caliente tiene una «estructura soldada» en la que los miembros constitutivos que comprenden tales como la placa de cubierta y las placas de extremo superior e inferior están integrados mediante soldadura TIG. Cuando el tanque de agua caliente que tiene dicha estructura soldada se usa en entornos de agua caliente de agua del grifo, entonces la parte soldada a menudo está corroída. En el caso de SUS444, cuando el modo de corrosión es la corrosión por picaduras, el acero puede volverse a pasivar fácilmente y la corrosión por picaduras del mismo apenas crece. Sin embargo, en la corrosión por grietas, el acero apenas se vuelve a pasivar, y la corrosión puede crecer para penetrar en una chapa de acero en la dirección de espesor de la misma, provocando por tanto a menudo una fuga de agua a través del mismo. Por consiguiente, la estructura de un tanque de agua caliente se planifica preferentemente de modo que tenga pocos huecos en su interior. En la estructura, sin embargo, algunos sitios difícilmente podrían evadir la formación de huecos en la misma debido al procedimiento de producción de la estructura, tal como la parte soldada entre la placa de cubierta constitutiva y las placas de extremo.

En la producción de un tanque de agua caliente mediante soldadura TIG, en general, se emplea un procedimiento de sellado posterior de gas Ar para retardar la oxidación en el lado del cordón posterior, con el fin de reducir la reducción de la resistencia a la corrosión en la parte soldada. Sin embargo, ha aumentado la necesidad de la función de calentamiento adicional de los calentadores de agua eléctricos, para los cuales ha aumentado la estructura de un tanque con un tubo de fuelle insertado en el mismo. En este caso, es difícil insertar la boquilla para el sellado posterior de gas Ar en soldadura en el área interior de la estructura del tanque, y por lo tanto, han aumentado los casos de emplear inevitablemente soldadura TIG sin sellado de gas posterior, y este es un factor del riesgo de la depresión por resistencia a la corrosión.

Por otro lado, a partir de los recientes problemas medioambientales globales, ha aumentado la demanda de un proveedor de agua caliente de bomba de calor refrigerante de CO_2 (Ecocute®) con un consumo de energía más pequeño que el de un calentador de agua eléctrico. Este sistema no requiere calentamiento con un calentador, y por lo tanto no requiere naturalmente una brida para la inserción del calentador en el mismo; En esto, sin embargo, una brida es indispensable para la inserción de una boquilla de sellado de gas posterior en la soldadura TIG, y esto provoca un problema de aumento de los costes.

El documento JP 54 72 711 A describe una estructura de cuerpo fabricada con acero inoxidable para calentadores de agua en la que la profundidad de inserción de la placa de extremo a la placa de cubierta es de hasta 20 mm para evitar la aparición de la corrosión por grietas en la misma. Un acero de nivel SUS444 se emplea como material de acero. Sin embargo, como resultado de las investigaciones de los presentes inventores, la zona afectada por el calor en la que la resistencia a la corrosión disminuye debido a la soldadura está dentro de un intervalo de aproximadamente 10 mm aproximadamente del cordón de soldadura, y por lo tanto, la estructura anteriormente mencionada podría no lograr un efecto suficiente para potenciar la resistencia a la corrosión de la parte soldada. Cuando el acero de nivel SUS444 se aplica a la soldadura TIG sin sellado posterior de gas Ar, se presume que la resistencia a la corrosión puede empeorar en gran medida en el área con la lámina de oxidación formada en la parte del cordón posterior.

El documento JP A 5 70 899 A describe un acero inoxidable ferrítico con Ti y Al añadidos al mismo en combinación, que pueden reducir la pérdida de oxidación de Cr en la soldadura y que se mejora en cuanto a la resistencia a la corrosión en la parte soldada del mismo. El uso del acero del tipo ha permitido aumentar significativamente el nivel de resistencia a la corrosión de los tanques de agua caliente. Sin embargo, el acero no podría reducir suficientemente también la pérdida de oxidación de Cr en la soldadura TIG sin sellado posterior de gas Ar, y es inevitable una reducción significativa de la resistencia a la corrosión.

El documento EP 1179 608 A2 desvela un tanque de combustible fabricado con un acero inoxidable ferrítico. El tanque tiene una resistencia a la corrosión duradera en el entorno del tanque de combustible. El tanque de combustible está fabricado con el acero inoxidable ferrítico que tiene una composición química que comprende en % en masa, 10 a 25 % de Cr, y que tiene un valor r promedio de ≥1,9, un valor r en la anisotropía planar del Δr de ≤1,0 y un alargamiento total ≥30 %. El acero inoxidable ferrítico puede contener adicionalmente cantidades adecuadas de

C, N, Ti, Nb, Mo, Cu, Ni, B, Mg, Si, Mn y S.

5

20

25

30

35

40

45

55

El documento EP 1 225 242 A2 desvela una chapa de acero inoxidable ferrítico con excelente trabajabilidad y un procedimiento de fabricación de la misma. La chapa de acero inoxidable ferrítico se usa para tanques de combustible de automóviles y tuberías de combustible, y tiene una resistencia a la corrosión de un ácido orgánico. El acero inoxidable ferrítico tiene un composición química que comprende en % en masa, $\le 0,01$ % de C, 11 a 23 % de Cr, $\le 2,0$ % de Ni y $\le 0,04$ % de N, y que contiene al menos uno de $\le 0,8$ % de Nb y $\le 1,0$ % de Ti para satisfacer la siguiente relación: $18 \le Nb/(C+N) + 2Ti/(C+N) \le 60$ (en la que, C, N, Nb y Ti son el contenido (en % de masa) de cada elemento).

El documento JP H06-279 951A desvela un acero inoxidable ferrítico para un tanque de agua caliente. El acero inoxidable ferrítico tiene un composición química que comprende en % en masa, ≤ 0.015 % de C, 0.1 a 0.4 % de Si, ≤ 0.40 de Mn, ≤ 0.04 % de P, ≤ 0.010 de S, ≤ 0.6 % de Ni, 18 a 25 % de Cr, 0.9 a 2,5 % de Mo, ≤ 0.02 % de N, 0.01 a 0.5 % de Al, 0.1 a 0.6 % de Nb y 0.05 a 0.3 % de Ti, y puede contener adicionalmente si es necesario, 0.1 a 0.5 % de Cu y/o 0.05 a 0.3 % de Zr. Entre cada componente de la aleación, es válida la siguiente relación: Nb + Ti ≤ 0.05 7 (C+N)+0.15, B=Cr +3 (Mo+Cu) ≤ 0.05 8, P=5 (Ti + Zr) + 20 (Al-0.01) ≥ 0.05 9, H = 2.4 (Cr-10) + 19 (Mo-0.01) + 0.05 15 0.05 15 0.05 17 0.05 17 0.05 17 0.05 18 0.05 18 0.05 19 0.05 19 0.05 19 0.05 19 0.05 19 0.05 19 0.05 10

Finalmente, el documento JP 2007 009 290 A desvela un tanque de agua caliente que tiene resistencia a la corrosión en la soldadura de una estructura con grietas y que tiene una resistencia en zonas de soldadura adecuada para su uso como un tipo de acueducto de conexión directa. El tanque de agua caliente está fabricado con un acero inoxidable ferrítico que tiene una composición química que comprende en % en masa de ≤ 0.025 % de C, > 0.6 a 2 % de Si, ≤ 1 % de Mn, ≤ 0.045 % de P, ≤ 0.01 % de S, ≤ 0.6 % de Ni, 17 a 23 % de Cr, 0.5 a 1,7 % de Mo, 0.05 a 0,5 % de Nb, 0.05 a 0,3 % de Ti, ≤ 0.60 de Cu, 0.02 a 0,3 % de Al y ≤ 0.025 % de N y el resto. Fe con impurezas inevitables.

PROBLEMAS QUE LA INVENCIÓN VA A RESOLVER

Como se describió anteriormente, una estructura para la cual el sellado posterior de gas Ar apenas es aplicable en su producción mediante soldadura TIG está aumentando en tanques recientes de agua caliente. Por otro lado, a partir de la demanda de reducción del coste de producción, ahora es difícil planificar una estructura de tanque de agua caliente sin hueco en la parte soldada de la misma. Dada esta situación, un objeto de la presente invención es desarrollar y proporcionar un acero inoxidable ferrítico que pueda mostrar una excelente resistencia a la corrosión en entornos de agua caliente en los que el acero soldado se expone al agua del grifo directamente tal como está en tanques de agua caliente construidos mediante soldadura TIG sin sellado de gas posterior, y proporcionar un tanque de agua caliente que comprende el acero.

Divulgación de la invención

Los presentes inventores han realizado estudios detallados con el fin de lograr el objeto anteriormente mencionado, y han descubierto lo siguiente:

- (i) Asegurar el contenido de Cr de más del 21 % en masa para aumentar el nivel básico de resistencia a la corrosión es extremadamente eficaz para potenciar la resistencia a la corrosión de la parte soldada en el lado posterior del cordón fabricado mediante soldadura TIG sin sellado de gas posterior.
- (ii) Ni y Cu potencian la resistencia a la corrosión de una pieza soldada, y su efecto es mayor cuando el contenido de Cr es mayor. Teniendo en cuenta la aplicación en entornos de agua caliente, la resistencia a la corrosión de la zona afectada por el calor en el lado posterior soldado por soldadura TIG sin sellado de gas posterior puede potenciarse significativamente añadiendo al menos uno de Ni o Cu al acero que tiene un contenido de Cr de más del 21 % en masa.
- (ii) Con respecto al Si que se ha dicho que es eficaz para potenciar la resistencia a la corrosión de una pieza soldada, cuando se añade en una cantidad mayor que un nivel predeterminado, empeora bastante la resistencia a la corrosión de la pieza soldada mediante soldadura TIG sin sellado de gas posterior, en el lado posterior del cordón en el que la parte soldada está tal como está.
- (iii) Mo conocido como elemento de mejora de la resistencia a la corrosión no es eficaz para inhibir la oxidación en la superficie de un acero inoxidable, o es decir, para mejorar la resistencia a la corrosión de la parte soldada del acero.

La invención proporciona un tanque de agua caliente como se define en la reivindicación 1. Las realizaciones adicionales entre otras se desvelan en las reivindicaciones dependientes. El tanque de agua caliente usa acero inoxidable ferrítico cuya constitución de los ingredientes se planifica sobre la base de los hallazgos anteriormente mencionados.

Específicamente, el acero inoxidable ferrítico puede comprender, en términos de % en masa, como máximo 0,02 % de C, de 0,01 a 0,30 % de Si, como máximo 1 % de Mn, como máximo 0,04 % de P, como máximo 0,03 % de S, de más de 21 a 26 % de Cr, como máximo 2 % de Mo, de 0,05 a 0,6 % de Nb, de 0,05 a 0,3 % o de 0,05 a 0,4 % de Ti, como máximo 0,025 % de N, y de 0,02 a 0,3 % de Al, y opcionalmente de acuerdo con el nivel de resistencia a la corrosión necesario, al menos uno de como máximo 2 %, preferentemente de 0,1 a 2 % de Ni, y como máximo 1 %, preferentemente de 0,1 a 1 % de Cu, con un resto de Fe e impurezas inevitables. Más preferentemente, el acero al

que se refiere la invención contiene al menos uno de entre 0,4 a 1 % de Ni y de 0,4 a 1 % de Cu.

El nivel de resistencia a la corrosión del acero es el siguiente: el acero se trabaja en una chapa de acero laminada en frío, recocida y lavada con ácido, luego la chapa de acero se suelda con TIG sin sellado de gas posterior y la pieza de ensayo que tiene la parte soldada directamente tal como está se ensaya sin tratar en una ensayo de inmersión en el que la pieza de ensayo se sumerge en una solución acuosa con 2000 ppm de Cl⁻ a 80 °C durante 30 días (usando un cátodo auxiliar de Pt), y después del ensayo, la profundidad de la corrosión es como máximo 0,1 mm

La redacción «directamente tal como está» significa que la pieza de ensayo no se trata para eliminar la escala de oxidación formada en la parte soldada de la misma (para la eliminación mecánica por pulido o similar, o la eliminación química por decapado o similar) y tiene la pieza soldada originalmente como es. La «parte soldada» es una región que comprende una parte de cordón de soldadura y una zona afectada por el calor. Para formar la pieza soldada a aplicar al ensayo de inmersión anteriormente mencionado, se emplea un procedimiento para formar un cordón de soldadura bajo la condición de formar un cordón posterior (parte metálica soldada que aparece en la parte posterior de la chapa a la que se aplica un arco)) con el movimiento del arco de soldadura TIG dado a la superficie de la chapa de acero a una velocidad constante (procedimiento de cordón en placa). En este procedimiento, el sellado de gas posterior no se da al lado del cordón posterior. Además, no se usa metal de carga. La pieza de ensayo está fabricada para contener tanto la parte soldada como la parte del material del sustrato en ambos lados de la pieza soldada.

La invención también proporciona un tanque de agua caliente que tiene una pieza soldada formada por soldadura
TIG como se definió anteriormente, que se usa de tal manera que la pieza soldada con TIG en el lado del cordón de
la misma es, directamente tal como está sin ningún tratamiento dado a la misma, expuesta a agua caliente. En la
soldadura TIG, si se desea, se puede usar un metal de carga como en la soldadura TIG habitual. «Agua caliente»
como se refiere en el presente documento significa agua a 50 °C o más.

Cuando se usa el acero inoxidable ferrítico de la invención, la resistencia a la corrosión de la parte soldada en entornos de agua caliente se potencia notablemente. En particular, incluso en un caso en el que el acero se usa de tal manera que la parte soldada en el lado del cordón posterior de la misma fabricada mediante soldadura TIG sin sellado de gas posterior es, directamente tal como está sin ningún tratamiento dado a la misma, expuesta a agua del grifo de alta temperatura, el acero mantiene una excelente resistencia a la corrosión durante un largo período de tiempo. Específicamente, cuando un tanque de agua caliente se forma del acero mediante soldadura TIG, puede tener una alta confiabilidad incluso cuando se omite el sellado de gas Ar posterior. Por lo tanto, de acuerdo con la invención, se puede ampliar la latitud de planificación para tanques de agua caliente en entornos de agua del grifo que requieren alta resistencia a la corrosión. Además, la invención no requiere la brida para el sellado de gas posterior en la construcción de estructuras de tanques de agua caliente para proveedores de agua caliente de bombas de calor refrigerante de CO₂, para los que se espera un aumento de la demanda en el futuro y por lo tanto, permita una reducción de costes en producirlos.

Breve descripción de los dibujos

5

10

15

40

La Figura 1 es una vista que muestra esquemáticamente el aspecto exterior de la pieza de ensayo de inmersión. La Figura 2 es una vista que muestra esquemáticamente el procedimiento de ensayo de inmersión.

La Figura 3 es una vista que muestra esquemáticamente la estructura del tanque de ensayo usado en el Ejemplo 2.

La Figura 4 es una vista que muestra esquemáticamente un ensayo de resistencia a la corrosión con un tanque real

Mejor modo para llevar a cabo la invención

Se describen los elementos de ingrediente que constituyen el acero inoxidable ferrítico de la invención.

C y N son elementos inevitables en el acero. Cuando el contenido de C y N se reduce, entonces el acero se ablanda y por tanto se mejora su trabajabilidad, y además, la formación de carburos y nitruros disminuye y la soldabilidad y la resistencia a la corrosión de la pieza soldada se mejoran. Por consiguiente, en la invención, el contenido de C y N es preferentemente más pequeño. El contenido aceptable de C es de hasta 0,02 % en masa y el de N es hasta 0,025 % en masa.

En la soldadura TIG con sellado de gas Ar, el Si es eficaz para potenciar la resistencia a la corrosión de la pieza soldada. Contrariamente a esto, sin embargo, los estudios detallados de los presentes inventores han revelado que en la soldadura TIG sin sellado de gas, el Si es más bien un factor de empeoramiento de la resistencia a la corrosión de la pieza soldada. Por consiguiente, desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, es importante disminuir el contenido de Si, y en la invención, el contenido de Si está limitado a un contenido de como máximo 0,30 % en masa. Más preferentemente, es como máximo 0,20 % en masa, incluso más preferentemente, inferior a 0,20 % en masa. Sin embargo, Si contribuye al endurecimiento de un acero ferrítico, y por lo tanto, en aplicaciones que requieren resistencia de unión, por ejemplo, típicamente para tanques de agua caliente de alta presión que están directamente conectados a una tubería de agua, la adición de Si es ventajosa. Como resultado de diversos estudios,

ES 2 658 074 T3

el contenido de Si es deseablemente al menos 0,01 % en masa con el fin de que el acero pueda disfrutar del efecto potenciador de la resistencia del Si en el mismo. Por consiguiente, en la invención, el contenido de Si debe controlarse para que pertenezca a un intervalo de entre 0,01 a 0,30 % en masa, más preferentemente de 0,01 a 0,20 % en masa.

- Mn sirve como agente desoxidante en un acero inoxidable. Sin embargo, Mn disminuye la concentración de Cr en una película pasivada, por lo tanto, es un factor que causa la reducción de la resistencia a la oxidación. En la invención, el contenido de Mn es preferentemente más bajo, y está limitado a un contenido de como máximo 1 % en masa. En un acero inoxidable a partir de chatarra, la introducción de Mn en algún grado es inevitable y el acero debe controlarse de modo que no contenga demasiado Mn.
- P resta dureza al material del sustrato y la parte soldada, y su contenido es preferentemente más bajo. Sin embargo, la eliminación del fósforo mediante el refinado de un acero que contiene Cr en su producción de fusión es difícil, y por lo tanto, la reducción en el contenido de P del acero va acompañada de un aumento excesivo de costes al seleccionar cuidadosamente el material de partida. Por consiguiente, en la invención, el contenido de P aceptable del acero es de hasta 0.04 % en masa como en un acero inoxidable ferrítico habitual.
- S es conocido por formar MnS que puede ser fácilmente un punto de partida de la corrosión por picaduras, empeorando por tanto la resistencia a la corrosión del acero; sin embargo, en la invención, es indispensable la adición de una cantidad adecuada de Ti al acero, y no es necesario definir seriamente el contenido de S. Específicamente, Ti tiene una fuerte afinidad por S y forma un sulfuro químicamente estable, y por lo tanto, la formación de MnS para causar la reducción de la resistencia a la corrosión está completamente inhibida. Por otro lado, sin embargo, cuando hay demasiado S en el acero, la parte soldada puede romperse fácilmente a alta temperatura y, por lo tanto, el contenido de S está limitado a un máximo de 0,03 % en masa.

25

30

35

40

45

50

55

60

El Cr es un elemento constitutivo principal de una película pasivada y, por lo tanto, potencia la resistencia a la corrosión local, tal como la resistencia a la corrosión por picaduras y la resistencia a la corrosión por grietas del acero. La resistencia a la corrosión de la pieza soldada del acero fabricada mediante soldadura TIG sin sellado posterior de gas depende en gran medida del contenido de Cr, y por lo tanto en la invención, el Cr es un elemento importante. Los estudios de los presentes inventores han revelado que el acero debe asegurar un contenido de Cr de más de 21 % en masa con el fin de que la parte del mismo soldada sin sellado posterior de gas pueda tener una buena resistencia a la corrosión suficiente en entornos de agua caliente. El efecto de potenciación de la resistencia a la corrosión aumenta con el aumento en el contenido de Cr. Sin embargo, cuando el contenido de Cr es demasiado alto, puede ser difícil reducir el C y el N en el acero, causando por tanto un factor de empeoramiento de la propiedad mecánica y la tenacidad del acero y el aumento del costo del mismo. En la invención, basándose en el hallazgo de que, en el acero que tiene un contenido de Cr de más del 21 % en masa, aumenta el efecto de Ni y Cu para potenciar la resistencia a la corrosión de la parte soldada del acero, los problemas anteriormente mencionados se minimizan y el acero puede tener suficiente resistencia a la corrosión, sin depender de un aumento adicional en el contenido de Cr, incluso en aplicaciones a entornos graves. Por consiguiente, en la invención, el contenido de Cr es de más del 21 al 26 % en masa.

Mo es un elemento eficaz para aumentar el nivel de resistencia a la corrosión del acero junto con el Cr, y se sabe que el efecto de potenciación de la resistencia a la corrosión del Mo aumenta más con el aumento del contenido de Cr en el acero. Sin embargo, los estudios detallados de los presentes inventores han revelado que el efecto de Mo para potenciar la resistencia a la corrosión de la parte soldada en el lado posterior del cordón fabricado mediante soldadura TIG sin sellado de gas posterior no es tan grande. Para el uso principal del acero de la invención para su uso en entornos de agua caliente del agua del grifo, el contenido de Mo de no menos de 0,3 % en masa es eficaz; sin embargo, cuando el contenido de Mo se incrementa a un nivel de más del 2 % en masa, entonces el factor negativo de reducción de la trabajabilidad y el aumento del coste crece aún más y, por lo tanto, es indeseable. Por consiguiente, el contenido de Mo es como máximo del 2 % en masa.

Nb tiene una alta afinidad por C y N, como Ti, y es un elemento eficaz para prevenir la corrosión intergranular problemática con el acero inoxidable ferrítico. Para hacer que Nb muestre suficientemente su efecto en el acero, el contenido de Nb a asegurar es deseablemente al menos 0,05 % en masa. Sin embargo, cuando es demasiado, Nb puede causar un craqueo a alta temperatura de la soldadura y puede disminuir la tenacidad de la parte soldada del acero. Por lo tanto, el límite superior del contenido de Nb es 0,6 % en masa.

Ti es un elemento que contribuye a la potenciación de la resistencia a la corrosión en la pieza soldada de acero formada por soldadura TIG habitual con sellado posterior de gas Ar; sin embargo, los presentes inventores han descubierto que, incluso en la soldadura TIG sin sellado de gas posterior, el Ti sigue siendo eficaz para potenciar notablemente la resistencia a la corrosión de la parte soldada en el lado del cordón posterior del acero. Aunque no siempre es claro, el mecanismo puede ser el siguiente: en soldadura TIG con sellado posterior de gas Ar, se considera que una película de óxido de principalmente Al puede formarse predominantemente en la superficie del acero durante la soldadura, debido a la adición de Ti en combinación con Al al mismo, y, como resultado, la pérdida de oxidación de Cr podría con ello retrasarse. Por otro lado, se presume que, en la soldadura TIG sin sellado de gas posterior, el Ti puede mostrar el efecto de promover la repasivación después de la corrosión en la parte soldada, potenciando por lo tanto la resistencia a la corrosión de la parte soldada. Con el fin de que el acero pueda disfrutar

ES 2 658 074 T3

del efecto del Ti como anteriormente, el acero tiene deseablemente un contenido de Ti de al menos 0,05 % en masa. Sin embargo, cuando el contenido de Ti aumenta demasiado, la calidad de la superficie del material puede empeorar y el cordón de soldadura a menudo puede tener un óxido formado en el mismo por lo que la soldabilidad del acero puede empeorar. Por consiguiente, el límite superior del contenido de Ti es de 0,3 % en masa o 0,4 % en masa.

Añadido junto con Ti al acero, Al evita la reducción de la resistencia a la corrosión al soldar el acero. Con el fin de que el Al pueda mostrar suficientemente su efecto, el contenido de Al es deseablemente al menos 0,02 % en masa. Por otro lado, demasiado Al en el acero puede empeorar la calidad de la superficie del material y puede disminuir la soldabilidad del mismo, y, por lo tanto, el contenido de Al es, como máximo, del 0,3 % en masa.

El Ni aumenta la concentración de Cr en la escala de soldadura en la soldadura TIG sin sellado posterior de gas Ar, aumentando por lo tanto la cantidad de Cr₂O₃ químicamente estable que se formará en la misma y potenciando la resistencia a la corrosión de la pieza soldada. Además, el Ni suprime el progreso de la corrosión en la parte metálica soldada (cordón de soldadura) y la zona de acero afectada por el calor, mejorando por lo tanto la resistencia a la corrosión de la parte soldada del acero fabricada mediante soldadura TIG sin sellado de gas posterior. El efecto es mayor cuando el contenido de Cr es mayor. Con respecto a la soldabilidad del acero, el Ni es eficaz para aumentar la viscosidad del metal de soldadura y, por lo tanto, es ventajoso para aumentar la velocidad de soldadura, ya que puede ampliar el intervalo aceptable de las condiciones de soldadura del acero inoxidable ferrítico. Por consiguiente, el contenido de Ni en la invención se puede definir de acuerdo con el nivel de resistencia a la corrosión necesario del acero. Efectivamente, el contenido de Ni a asegurar en la invención es al menos 0,1 % en masa, más eficazmente al menos 0,4 % en masa. Sin embargo, demasiado Ni en el mismo endurecerá el acero y empeorará la trabajabilidad del acero. Por consiguiente, el Ni, si lo hay, en el acero está dentro de un intervalo de como máximo 2 % en masa.

Cu, cuando se añade adecuadamente al acero, potencia la resistencia a la corrosión de la pieza de acero soldada con TIG sin sellado posterior de gas Ar, especialmente la supresión de la aparición de corrosión por picaduras en la zona de acero afectada por el calor. Además, como el Ni, el Cu suprime el progreso de la corrosión en la parte metálica soldada (cordón de soldadura) y la zona de acero afectada por el calor, potenciando por lo tanto la resistencia a la corrosión de la pieza soldada del acero fabricada mediante soldadura TIG sin sellado de gas posterior. El efecto es mayor cuando el contenido de Cr es mayor. Por consiguiente, el contenido de Cu en la invención se puede definir de acuerdo con el nivel de resistencia a la corrosión necesario del acero. Efectivamente, el contenido de Cu a asegurar para una potenciación de la resistencia a la corrosión suficiente en la invención es al menos de 0,1 % en masa, más eficazmente al menos 0,4 % en masa. Sin embargo, demasiado Cu en el mismo disminuirá bastante la resistencia a la corrosión del acero, y por lo tanto, el Cu, si lo hay, en el acero está dentro de un intervalo de como máximo 1 % en masa.

El acero inoxidable ferrítico tal como se planificó específicamente en cuanto a los ingredientes constitutivos del mismo en la forma anterior puede trabajarse en un procedimiento de producción de chapa de acero inoxidable ferrítico habitual para dar un material recocido laminado en frío, y posteriormente puede soldarse de acuerdo con un procedimiento de soldadura TIG sin sellado de gas posterior, construyendo así un tanque de agua caliente. Al no requerir ningún tratamiento posterior, el tanque de agua caliente puede usarse directamente, ya que está bajo la condición de que la parte soldada en el lado posterior del cordón formada sin sellado de gas posterior (es decir, el lado interno del tanque) esté directamente expuesta a agua caliente.

Ejemplos

40 **[Ejemplo 1]**

Se produjo un acero inoxidable que tenía la composición química como en la Tabla 1 por fusión, y luego se laminó en caliente hasta una chapa laminada en caliente que tenía un espesor de 3 mm. A continuación, ésta se laminó en frío para tener un espesor de 1,0 mm, luego se recoció al final a 1000 a 1070 °C, y fue decapada para dar una chapa de muestra.

45

10

15

20

25

30

35

_
<u>a</u>
e

Grupo	°.					Comp	Composición química (% de masa)	luímica (º	% de mas	sa)					Observacione
		ပ	Si	Mn	۵	S	Z	ప	Мо	g Q	j	J	¥	z	
Acero de la invención	-	0,004	0,04	0,17	0,030	0,002	0,12	21,2	0,94	0,23	0,18	0,10	0,05	0,013	
	7	600'0	0,02	0,20	0,028	0,003		24,1	1,10	0,24	0,14	0,11	90'0	0,018	
	က	900'0	90'0	0,21	0,026	0,005	,	24,4	0,52	0,25	0,18	,	60'0	0,017	
	4	0,004	0,11	0,19	0,028	0,010	0,52	23,8	0,95	0,24	0,18		0,14	0,015	
	2	900'0	0,07	0,23	0,033	0,002	0,49	24,2	0,95	0,28	0,16	0,46	0,04	0,017	
	9	0,008	0,10	0,23	0,033	0,002		25,2	1,08	0,28	0,20		0,04	0,017	
	7	0,008	0,31	0,15	0,035	0,003	1,02	21,1	86'0	0,20	0,25		90'0	600'0	
	∞	0,010	0,32	0,20	0,030	0,002	0,50	21,3	0,95	0,21	0,18	0,52	0,04	0,010	
Acero comparativo	6	0,008	0,05	0,19	0,036	0,006	0,19	20,2	1,08	0,18	0,21	0,03	0,05	200'0	
	10	900'0	0,45	0,20	0,026	0,004	80'0	24,3	96'0	0,25	0,17	0,02	60'0	600'0	
	7	0,008	0,45	0,19	0,036	0,006	0,19	18,3	1,81	0,40	0,01	0,03	0,05	0,007	SUS444
	12	900'0	0,41	0,20	0,026	0,004	0,08	22,1	96,0	0,25	0,17	0,02	60'0	600'0	SUS445J1
El subrayado significa que la composici	e la comi	osición es	tá fuera	del ámbit	ón está fuera del ámbito de la invención.	ención.									

Cada muestra de chapa de acero se soldó con TIG de acuerdo con un procedimiento de cordón en placa. La chapa fue soldada sin sellado de gas posterior en la parte posterior de la pieza soldada. Específicamente, la chapa se soldó de tal manera que su lado opuesto al lado expuesto al arco se mantuvo expuesto al aire. La condición de soldadura fue la siguiente: la profundidad de soldadura (en la parte metálica soldada) podría alcanzar la parte posterior de la chapa y se podría formar un «cordón posterior» que tiene un ancho de aproximadamente 4 mm en la parte posterior de la chapa. Bajo esta condición, la zona afectada por el calor de soldadura (ZAC) está dentro de un intervalo de aproximadamente 10 mm como la distancia desde el centro del cordón en la parte central del espesor de la chapa.

De la muestra a partir de la cual no se eliminó la escala de oxidación formada mediante soldadura (muestra no tratada), se cortó una pieza de ensayo de 15 x 40 mm y se hizo un análisis en un ensayo de inmersión en agua caliente. La Figura 1 muestra esquemáticamente el aspecto exterior de la pieza de ensayo de inmersión. La pieza de ensayo estaba tan cortada que el cordón de soldadura se extiende para cruzar la parte central en la dirección lateral de la pieza de ensayo. La pieza de ensayo de inmersión contenía una parte de cordón de soldadura, una zona afectada por el calor y ambas partes del sustrato. Un alambre de plomo se soldó por puntos al borde de una de las partes del sustrato, y solo el alambre de plomo y su parte de conexión se revistieron con resina.

El ensayo de inmersión fue a 80 °C en una solución acuosa con 2000 ppm de Cl⁻ durante 30 días. La Figura 2 muestra gráficamente el procedimiento de ensayo de inmersión. Un contraelectrodo 1 de Pt se conectó a la pieza 2 de ensayo de inmersión para construir un par galvánico. El contraelectrodo 1 de Pt se produjo enchapando en Pt la superficie de una chapa de Ti de 40 x 60 mm. La pieza 2 de ensayo de inmersión y el contraelectrodo 1 de Pt se sumergieron en el líquido de ensayo 3 y durante el ensayo, se introdujo aire en el líquido de ensayo 3 a través de la boquilla de aireación 4. En el ensayo, n = 3. Durante el ensayo, se controló la corriente de corrosión. El cambio dependiente del tiempo de la corriente de corrosión indica el estado de avance de la corrosión.

Después del ensayo de inmersión, se observó la superficie de la pieza de ensayo con un microscopio y se midió la profundidad de corrosión. En este ensayo, cuando la pieza de ensayo ensayada es tal que la corriente de corrosión final no es mayor que 1 µA y la profundidad máxima de corrosión no es mayor que 0,1 mm, entonces la pieza de ensayo puede ser evaluada como resistente a la corrosión de tal manera que su corrosión no crece en entornos de agua caliente con agua del grifo. La profundidad de corrosión de 0,1 mm corresponde a la profundidad más alta a la que la corrosión se repasiva y ya no crece. En caso de que la corriente de corrosión disminuya hasta como máximo 1 µA y desaparezca en 30 días en todas las piezas de ensayo de n = 3, y en el que la profundidad máxima de corrosión sea como máximo 0,1 m en todas las piezas de ensayo de n = 3, la muestra ensayada fue evaluada como buena para pasar el ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 2. En la Tabla 2, los datos de la profundidad de corrosión son la profundidad de corrosión máxima de todas las probetas de n = 3. En cada pieza de ensayo, se midió la profundidad máxima de corrosión en el sitio en el que se formó una escala de oxidación en la parte soldada (parte de cordón o zona afectada por el calor) en el lado del cordón posterior de la pieza de ensayo.

Tabla 2

Grupo	N.º	Corriente	Estado de corrosión	Profundidad de corrosión (mm)
Acero de la invención	1	ABB	aab	0,08
	2	AAB	aab	0,06
	3	AAB	aab	0,06
	4	AAA	aaa	0,03
	5	AAA	aaa	0,01
	6	AAA	aaa	0,01
	7	AAA	aaa	0,05
	8	AAA	aaa	0,05
Acero comparativo	9	BCC	bcc	0,29
	10	ACC	acc	0,18

35

5

10

25

30

(continuación)

Grupo	N.º	Corriente	Estado de corrosión	Profundidad de corrosión (mm)
	11	CCC	ccc	0,35
	12	CCC	ccc	0,21

-Evaluación-[Corriente] A: La corriente de corrosión desapareció en 7 días (como máximo 1 μA).

- B: La corriente de corrosión desapareció en 30 días (como máximo 1 μΑ).
- C: La corriente de corrosión continuó durante 30 días o más (más de 1 µA). [Estado de corrosión]
- a: Profundidad de corrosión, como máximo 0,05 mm.
- b: Profundidad de corrosión, de más de 0,05 a 0,1 mm.
- c: Profundidad de corrosión, más de 0,1 mm.

Como se conoce a partir de la Tabla 2, las muestras de la invención que tienen la composición química definida en la invención eran todas buenas en cuanto a la resistencia a la corrosión, y pasaron el ensayo de inmersión. Específicamente, en el estado del mismo que todavía tiene la lámina de oxidación formada en soldadura TIG sin sellado de gas posterior, se confirmó que todas las muestras tenían una excelente resistencia a la corrosión en entornos de agua caliente. En comparación con el acero n.º 1 (21Cr-1Mo), el acero n.º 2 (24Cr-1Mo) y el acero n.º 6 (25Cr-1Mo), la corriente de corrosión tiende a desaparecer más establemente en etapas tempranas y la profundidad de corrosión tiende a ser pequeña cuando el contenido de Cr es más grande. En particular, en el acero n.º 6, la corriente de corrosión desapareció en 7 días y la profundidad máxima de corrosión fue de 0,01 mm y era extremadamente pequeña, y la parte soldada del acero mostró una excelente resistencia a la corrosión. La profundidad máxima de corrosión del acero n.º. 2 (24Cr-1Mo) y la del acero n.º 3 (24Cr-0,5Mo) fueron las mismas y el aumento de Mo en el acero fue casi ineficaz para potenciar la resistencia a la corrosión en la pieza soldada con TIG sin sellado de gas posterior. En el acero n.º 7 (21Cr-1Mo-1Ni), el acero n.º 8 (21Cr-1Mo-0,5Ni-0,5Cu), el acero n.º 4 (24Cr-1Mo-0,5Ni) y el acero n.º 5 (24Cr-1Mo -0,5Ni-0,5Cu), el contenido de Ni y/o Cu era suficientemente alto. En estos, la corriente de corrosión desapareció en 7 días y la profundidad máxima de corrosión no fue más de 0,05 mm y era pequeña y la pieza soldada de estos aceros mostró una excelente resistencia a la corrosión. La resistencia a la corrosión del acero n.º 7 y del acero n.º 8 en los que el contenido de Ni y Cu era suficientemente alto era mejor que la resistencia a la corrosión del acero n.º 1 (21Cr-1Mo-0,1Cu-0,1Ni) en el que el contenido de Cu fue relativamente pequeño, y esto demuestra el efecto de potenciación de la resistencia a la corrosión del Ni y Cu en el acero. Se sabe que aunque el acero n.º 7 y el acero n.º 8 tienen un contenido de Cr relativamente bajo, su nivel de resistencia a la corrosión es más alto que el del acero n.º 2 (24Cr-1Mo-0,1Cu) y el acero n.º 3 (24,5Cr)-0,5Mo) que tienen un contenido de Cr relativamente alto. En comparación con el acero n.º 8 (21Cr-1Mo-0,5Ni-0,5Cu) y el acero n.º 5 (24Cr-1Mo-0, 5Ni-0,5Cu), se puede decir que el efecto de potenciación de la resistencia a la corrosión de Ni y Cu aumenta cuando el contenido de Cr del acero es más alto.

Por otro lado, la resistencia a la corrosión de la parte soldada del acero n.º 9 era deficiente ya que el contenido de Cr del acero era bajo. En el acero n.º 10 y el acero n.º 12, el contenido de Cr era suficiente, pero el contenido de Si era demasiado, y por lo tanto la resistencia a la corrosión de la parte soldada de estos aceros era deficiente. El acero n.º 11 es SUS444 18Cr-2Mo. En este acero, la resistencia a la corrosión de la parte soldada en el lado posterior del cordón sin sellado de gas posterior era menor que en los aceros de la invención, y el efecto de Mo añadido al acero n.º 11 para potenciar la resistencia a la corrosión de la parte soldada era deficiente.

[Ejemplo 2]

10

15

20

35

40

45

Esto es para demostrar la resistencia a la corrosión de la parte soldada del acero en un tanque de agua caliente real. Se construyó una estructura de tanque de ensayo del acero n.º 2 de la invención, y una estructura de tanque de ensayo del acero n.º 9 de una muestra comparativa (SUS444). La Figura 3 muestra esquemáticamente la constitución de la estructura del tanque de ensayo. La Figura 3(a) muestra el aspecto exterior de la estructura del tanque de ensayo. La estructura de tanque de ensayo tiene una constitución soldada con TIG de una placa de extremo superior 11, una placa de cubierta 12 y una placa de extremo inferior 13, y tiene una forma cilíndrica redondeada de esquina que tiene una altura de 1430 mm, una anchura de 520 mm y una capacidad de 370 L. El cuerpo de la placa de cubierta se formó mediante soldadura TIG de los bordes de una chapa de acero curvada cilíndricamente, y tiene una parte soldada 14. Se ajustó un conector 17 (boquilla) a la placa de extremo superior 11 y a la placa de extremo inferior 13. El acero de ensayo anteriormente mencionado se usó para el material de la placa de extremo superior 11, la placa de cubierta 12 y la placa de extremo inferior 13. La Figura 3(b) muestra esquemáticamente la estructura de la sección transversal de la parte soldada de la placa de extremo superior 11 y la placa de cubierta 12. La Figura 3(c) muestra esquemáticamente la estructura de la sección transversal de la parte soldada de la placa de extremo inferior 13 y la placa de cubierta 12. En estas partes soldadas 15 y 16, el borde del miembro de placa de extremo se mueve en el lado de la superficie interna del tanque para formar un hueco de soldadura. Las partes soldadas 14, 15 y 16 se formaron mediante soldadura TIG sin sellado de gas posterior. Como metal de carga, se usó SUS316L.

La Figura 4 muestra esquemáticamente un procedimiento de ensayo de resistencia a la corrosión con un tanque real. En el bidón 22 de líquido de ensayo, el líquido de ensayo se calentó hasta 80 °C con el calentador 21, y mediante la bomba 23 de alimentación de líquido, el líquido de ensayo se introdujo en la estructura 24 de tanque de ensayo a través de la boquilla inferior del mismo a un caudal constante de 10 L/min, y durante el ensayo, el líquido se hizo circular durante un total de 60 días. Las partes soldadas 14, 15 y 16 de la estructura 24 de tanque de ensayo no se trataron, y esas partes soldadas se mantuvieron expuestas al líquido de ensayo en el lado del cordón posterior del mismo formado por soldadura sin sellado de gas posterior. El líquido de ensayo fue una disolución acuosa con 2000 ppm de Cl⁻, que se recogió del agua de grifo en Sunan-shi, Yamaguchi-ken, a la que se añadieron 2 ppm de Cu²⁺ como agente oxidante. Cu²⁺ a esa concentración tiene un poder oxidante casi comparable al del cloro restante en agua caliente; sin embargo, ya que su concentración disminuye con el avance en la corrosión, el líquido se renovó cada 7 días. Se preparó Cl⁻ a partir de NaCl; y Cu²⁺ era de un reactivo de CuCl₂.2H₂O. La temperatura del líquido se controló para que fuera de 80 °C en el bidón de líquido de ensayo de 300 L de volumen. Después del ensayo, la estructura del tanque se desmanteló, y se verificó la corrosión, si la hay, en las partes soldadas 14, 15 y 16. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

15 Tabla 3

Grupo	N.º	Parte comprobada	Corrosión	Observaciones
		placa de cubierta/placa de cubierta (pieza soldada 14)	А	
Muestra de la invención	2	placa de extremo superior/placa de cubierta (parte soldada 15)	А	
		placa de extremo inferior/placa de cubierta (parte soldada 16)	А	
		placa de cubierta/placa de cubierta (pieza soldada 14)	А	
Muestra comparativa	9	placa de extremo superior/placa de cubierta (parte soldada 15)	В	SUS444
		placa de extremo inferior/placa de cubierta (parte soldada 16)	D	

-Evaluación de la resistencia a la corrosión-A: sin corrosión

B: ligera corrosión (profundidad de la corrosión no más de 0,1 mm).

C: corrosión intensa (profundidad de la corrosión más de 0,1 mm).

D: Corrosión penetrada.

Como se conoce a partir de la Tabla 3, la estructura del tanque de ensayo de la muestra de la invención no se corroyó en absoluto ni siquiera en las partes soldadas 15 y 16 que tienen una estructura de hueco que es más problemática en cuanto a la posibilidad de corrosión en un ensayo de corrosión durante 60 días. Específicamente, se ha confirmado que la estructura del tanque de la invención tal como se construye mediante soldadura TIG sin sellado de gas posterior muestra una excelente resistencia a la corrosión incluso cuando se usa directamente tal como está sin tratamiento posterior para la eliminación de la lámina de oxidación, en entornos de agua caliente de agua del grifo. Por otro lado, la estructura de tanque de ensayo comparativa formada por un acero SUS444 convencional se corroyó en el hueco de la parte soldada 16, que forma corrosión penetrada en el mismo.

20

5

10

REIVINDICACIONES

- 1. Un tanque de agua caliente que comprende una estructura soldada formada mediante soldadura TIG sin sellado de gas posterior de un material de acero, en el que el material de acero es acero inoxidable ferrítico que tiene una composición química que comprende, en términos de % en masa,
- 5 como máximo 0,02 % de C, de 0,01 a 0,30 % de Si, como máximo 1 % de Mn, como máximo 0,04 % de P, como máximo 0,03 % de S, de más de 21 a 26 % de Cr, como máximo 2 % de Mo.
- 0 de más de 21 a 26 % de Cr, como máximo 2 % de Mo, de 0,05 a 0,6 % de Nb, de 0,05 a 0,4 % de Ti, como máximo 0,025 % de N,
- 15 de 0,02 a 0,3 % de Al,
 - con un resto de Fe e impurezas inevitables, en el que la parte soldada TIG en el lado del cordón posterior del acero inoxidable ferrítico se encuentra directamente tal como está sin ningún tratamiento dado a la misma, expuesta a aqua caliente.
- 2. El tanque de agua caliente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el acero inoxidable ferrítico contiene de 0.05 a 0.3 % de Ti.
 - 3. El tanque de agua caliente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el acero inoxidable ferrítico contiene al menos uno de como máximo 2 % de Ni y como máximo 1 % de Cu.
 - 4. El tanque de agua caliente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el acero inoxidable ferrítico contiene al menos uno de entre 0,1 a 2 % de Ni y como máximo 0,1 a 1 % de Cu.
- 5. El tanque de agua caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el nivel de la resistencia a la corrosión del acero ferrítico es de tal manera que, cuando el acero se trabaja en una chapa de acero laminada en frío, recocida y lavada con ácido, posteriormente la chapa de acero es soldada con TIG sin sellado posterior de gas y la pieza de ensayo que tiene la parte soldada directamente tal como está sin tratar se ensaya en un ensayo de inmersión en el que la pieza de ensayo se sumerge en una solución acuosa con 2000 ppm de CI<-> a 80 °C durante 30 días, usando un cátodo auxiliar de Pt, y después del ensayo, la profundidad de la corrosión es
- 30 80 °C durante 30 días, usando un catodo auxiliar de Pt, y después del ensayo, la profundidad de la corrosion es como máximo de 0,1 mm.

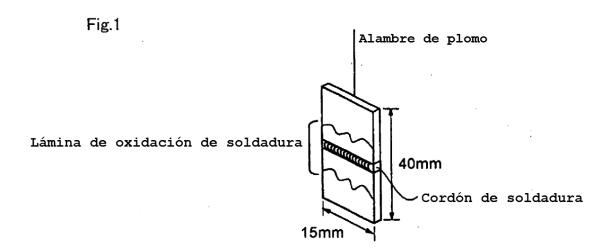


Fig.2

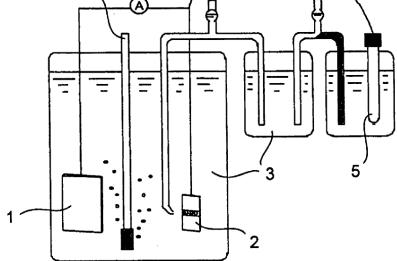


Fig.3

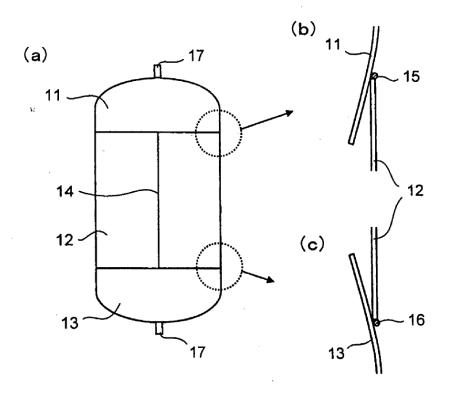


Fig.4

