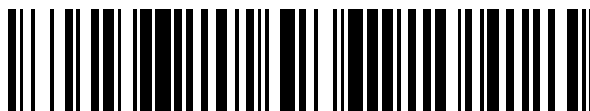


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 618**

51 Int. Cl.:

**C22C 38/00** (2006.01)

**C21D 7/06** (2006.01)

**C22C 38/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2011 PCT/JP2011/061478**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2011 WO11155296**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2011 E 11792254 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2581464**

54 Título: **Tubo de acero inoxidable austenítico que tiene una excelente resistencia a la oxidación por vapor, y método para la producción del mismo**

30 Prioridad:

**09.06.2010 JP 2010131613**

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

**13.12.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NISHIYAMA, YOSHITAKA;  
YOSHIZAWA, MITSURU;  
SETO, MASAHIRO y  
TANAKA, KATSUKI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 693 618 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**

Tubo de acero inoxidable austenítico que tiene una excelente resistencia a la oxidación por vapor, y método para la producción del mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un tubo de acero que tiene una resistencia a la oxidación por vapor y a un método para la fabricación del mismo. Más particularmente, la invención se refiere a un tubo de acero inoxidable austenítico excelente en su resistencia a la oxidación por vapor, que es adecuado como material de partida usado para calderas, tubos, varios intercambiadores de calor, y similares, para equipos generadores de energía, y a un método para la fabricación de los mismos.

15 Antecedentes de la técnica

En los últimos años, en diversos campos técnicos, los problemas del medio ambiente global, incluyendo el calentamiento global, se han convertido en un asunto de creciente preocupación. En dicha situación en las plantas de generación de energía, es urgente la supresión total de las emisiones de dióxido de carbono gaseoso, y en una planta de nueva construcción, es muy necesario que este equipo sea capaz de producir potencia eléctrica con una elevada eficacia. Por ejemplo, en las calderas de generación de energía térmica, la temperatura y la presión del vapor se hace elevada como una medida eficaz para la producción de potencia eléctrica con una elevada eficacia. Este vapor a elevada temperatura y elevada presión provoca un aumento en la temperatura de la pared del tubo de los tubos supercalentadores y los tubos recalentadores de las calderas, y se requiere que el tubo de acero para las calderas que se usa para ello tenga una elevada fortaleza y resistencia a alta temperatura frente a la oxidación a alta temperatura causada por el vapor. Con respecto al método para prevenir la oxidación por vapor del tubo de acero, se han realizado varias propuestas hasta la fecha, como se describe a continuación.

(A) Técnica en la que se lleva a cabo un tratamiento con calor en solución después de que se haya formado una capa trabajada

El Documento Patente 1 desvela una invención en la que después de que un tubo de acero inoxidable austenítico haya sido sometido a un tratamiento en solución, la superficie del tubo se somete a un trabajo en frío tal como un trabajo de disparo, de molienda o de pulido, y después el tubo de acero se somete a un tratamiento de re-solución predeterminado. El Documento Patente 2 desvela una invención en la que un tubo de acero inoxidable austenítico es trabajado en frío a una proporción de trabajo del 20 % o mayor, y después se somete a un tratamiento con calor en solución sólida a una velocidad de aumento de la temperatura de 2,9 °C/s o menor.

El Documento Patente 3 desvela una invención en la que en la superficie interna de un tubo de una aleación de hierro austenítico se forma una capa de grano fino que tiene un espesor de 30 μm o mayor que se forma mediante el uso de granos más finos del número de tamaño de grano nº 7, y a continuación el tubo de aleación de hierro es trabajado en frío a una proporción de trabajo del 20 % o mayor, y después se somete a un tratamiento de recristalización. El Documento Patente 4 desvela una invención en la que un tubo de acero inoxidable austenítico es trabajado en frío de forma que la dureza en una posición distante 20 μm de la superficie interna del mismo sea de Hv320 o mayor, y se somete a un tratamiento en solución.

(B) Técnica en la que se conserva una estructura de grano fino incluso después de un tratamiento con calor en solución mediante el aumento del contenido en C y en N

El Documento Patente 5 desvela una invención que se refiere a un tubo de acero inoxidable austenítico que tiene una estructura de grano fino del número de tamaño de grano nº 7 o mayor en la superficie interna del mismo, y contiene un 0,15 % o más de (C + N) en la capa de grano fino.

(C) Técnica para la formación de una capa trabajada en frío mediante granallado

El Documento Patente 6 desvela una invención en la que después de que un tubo de acero inoxidable austenítico haya sido finalmente tratado con calor, el tubo de acero se somete a un granallado mediante partículas abrasivas en la superficie interna del tubo de acero. El Documento Patente 7 desvela una invención en la que un tubo de acero inoxidable austenítico es granallado en unas condiciones predeterminadas para formar una capa trabajada que tiene un espesor de 10 μm o mayor. El Documento Patente 8 desvela una invención en la que el cuerpo de un tubo extraído de una caldera existente se somete a una limpieza química para eliminar las incrustaciones de la superficie interna del mismo después de haber sido tratado con calor, y a continuación se somete la superficie interna del cuerpo del tubo a una abrasión por chorro para formar una capa trabajada en frío.

(D) Técnica para mejorar la adhesividad de la incrustación

El Documento Patente 9 desvela una invención que se refiere a un tubo de acero para calderas excelente en su

resistencia a la oxidación por vapor, que es producido sometiendo un tubo de acero inoxidable austenítico que contiene un metal de tierras raras a un tratamiento en solución, y es provisto con una capa granallada mediante partículas abrasivas en la superficie interna del tubo de acero. El Documento Patente 10 desvela una invención que se refiere a un tubo de acero en el que hay contenido entre un 9 y un 28 % en masa de Cr, la altura máxima de la superficie interna después del trabajo en frío es de 15  $\mu\text{m}$  o mayor, y además la diferencia en la dureza Vickers entre la capa de la superficie interna y la porción central del espesor de la pared del tubo es de 100 o más.

(E) Técnica para someter un tubo de acero a un trabajo en frío con una elevada proporción de trabajo

El Documento Patente 11 desvela una invención en la que la superficie interna de un tubo de acero ferrítico resistente al calor o de un tubo de acero austenítico resistente al calor que contiene entre un 5 y un 30 % en masa de Cr se somete a un tratamiento por impacto de ultrasonidos. El Documento Patente 12 desvela una invención que se refiere a un tubo de acero inoxidable austenítico para calderas que contiene entre un 16 y un 20 % en peso de Cr y cuya superficie interna es trabajada en frío, en el que la concentración de Cr en una posición en las proximidades de la superficie interna del tubo de acero es del 14 % en peso o mayor, y la dureza en una posición distante 100  $\mu\text{m}$  de la superficie interna del tubo de acero es 1,5 veces o más la dureza media del metal de base o Hv300 o mayor. El Documento Patente 13 desvela una invención que se refiere a un tubo de acero excelente en su resistencia a la oxidación por vapor, que contiene entre un 8 y un 28 % en masa de Cr y tiene una capa trabajada en duro.

(F) Técnica para mejorar la resistencia a la oxidación por vapor de un acero ferrítico resistente al calor

El Documento Patente 14 desvela una invención que se refiere a un método para trabajar un acero ferrítico resistente al calor en el que un acero que contiene entre un 9,5 y un 15 % de Cr es normalizado y atemperado para dar uniformidad a los granos de cristal y a la microestructura del acero, y a continuación se forma una capa trabajada por disparo de partículas abrasivas en la superficie del acero.

El documento CN101265513 (A) desvela un método de disparo de granallado fortalecedor para la pared interior de un tubo de acero de austenita inoxidable resistente al calor de uniones uniformes, y un dispositivo del mismo. En el método, la pared interior de un acero es disparada con una pistola pulverizadora bajo una presión mayor o igual a 1,0 MPa y con un gas a elevada presión como portador para formar una capa endurecida con una estructura y una tensión fortalecidas.

El Documento EP1637785 (A) menciona un tubo de acero excelente en su resistencia a la exfoliación de la incrustación de su superficie interna. El tubo de acero incluye entre un 9 y un 29 % en masa de Cr y tiene una altura máxima del perfil (Rz) en la superficie interna after después de un trabajo en frío de 15  $\mu\text{m}$  o más. Preferiblemente, el  $\Delta\text{Hv}$  del tubo es de 100 o más, en el que  $\Delta\text{Hv}$  es la diferencia en la dureza Vickers entre una capa de la superficie interna y una parte central del espesor del tubo. El acero puede tener deseablemente una microestructura con un tamaño de grano de austenita ASTM nº 7 o más.

El Documento CN100473730 (C) desvela un tubo de acero excelente en su resistencia a la exfoliación de la incrustación en la superficie interna del tubo.

El Documento WO2007099949 (A1) proporciona un tubo de acero excelente en sus características de resistencia a la oxidación por vapor y su método de fabricación. El tubo de acero excelente en sus características de resistencia a la oxidación por vapor contiene un 9-28 % en masa de Cr, caracterizado por que el área superficial del tubo sometida a un granallado abrasivo es del 70 % o más mediante un recubrimiento visual. En el método de fabricación del tubo de acero, cuando se somete la superficie del tubo a un granallado abrasivo moviendo la boquilla de abrasión de forma relativa en la dirección longitudinal del tubo mientras se rota el tubo de acero de forma relativa, el caudal de abrasión se establece a 5 kg/min o por encima, el granallado abrasivo se lleva a cabo en unas condiciones que satisfacen la siguiente expresión (a) y el área sometida al granallado abrasivo (recubrimiento visual) es del 70 % o superior.  $L \times r / v \geq 1,5 \dots (a)$  en la que, L: longitud a lo largo de la cual las partículas de abrasión expulsadas desde una boquilla golpean la superficie perimetral interna del tubo (mm) r: velocidad de rotación de la pila de acero (rpm) v: velocidad de suministro de la boquilla en la dirección longitudinal del tubo de acero (mm/min).

Lista de documento(s) de la técnica anterior

Documentos patentes

- [Documento Patente 1] JP53-114722A
- [Documento Patente 2] JP54-138814A
- [Documento Patente 3] JP55-58329A
- [Documento Patente 4] JP58-39733A
- [Documento Patente 5] JP58-133352A
- [Documento Patente 6] JP49-135822A
- [Documento Patente 7] JP52-8930A

[Documento Patente 8] JP63-54598A  
 [Documento Patente 9] JP6-322489A  
 [Documento Patente 10] JP2006-307313A  
 [Documento Patente 11] JP2004-132437A  
 [Documento Patente 12] WO2008/023410  
 [Documento Patente 13] JP2009-68079A  
 [Documento Patente 14] JP2002-285236A

Divulgación de la invención

Problemas que van a ser resueltos por la invención

Las técnicas descritas en el apartado (A) son técnicas en las que el tratamiento con calor en solución se lleva a cabo a unas elevadas temperaturas para prevenir una disminución en la fortaleza de la ruptura por deformación y del agrietamiento por corrosión de tensión. Desafortunadamente, si se lleva a cabo el tratamiento con calor en solución, la tensión introducida en los granos de cristal por el trabajo se elimina, y se produce una recristalización. Dependiendo de la composición química del tubo de acero, los granos de cristal que han crecido por el tratamiento en solución aumentan excesivamente de tamaño, y por lo tanto es difícil mantener la capa de grano fino en la superficie del acero de una forma estable. Como resultado, la resistencia a la oxidación por vapor mejorada por el tratamiento de trabajo en frío a menudo disminuye.

En la técnica descrita en el apartado (B), aunque la resistencia a la oxidación por vapor del tubo puede mejorarse en cierto modo, la capa superficial del tubo se vuelve extremadamente sensible durante el uso de caldera, por lo que existe el peligro de que se produzca un agrietamiento por corrosión de tensión en el momento de apagado de la caldera (apagado de la operación).

Por lo tanto, cualquiera de las técnicas descritas en los apartados (A) y (B) tienen muchos problemas cuando se usan de forma práctica.

Las técnicas descritas en el apartado (C) son unas técnicas eficaces usadas como medidas preventivas frente a la oxidación por vapor en una caldera usada actualmente con fines comerciales, es decir, una caldera que tiene una temperatura de vapor de 566 °C (1050 °F), y se aplican en algunos tubos de acero para calderas hechas de un acero inoxidable austenítico. Sin embargo, para la temperatura del vapor de una caldera de alta eficacia adoptada en una planta nueva de, por ejemplo, 621 °C (1150 °F), la temperatura de la pared del tubo del tubo supercalentador y del tubo recalentador es entre 50 y 100 °C mayor que la de la caldera usada actualmente. Se ha estudiado una caldera que tiene unas condiciones cooperativas de una temperatura mayor del vapor, tal como de 650 °C o de 750 °C. En dicha región de elevada temperatura es difícil mantener, durante un largo periodo de tiempo, el efecto de restringir la oxidación por vapor conseguido por las técnicas descritas en el apartado (C).

Las técnicas descritas en el apartado (D) tienen un efecto de mantener la capacidad de protección larga de la incrustación; sin embargo, considerando el periodo de tiempo durante el que se usa el tubo de acero, no puede decirse que este efecto sea suficiente. También, en las técnicas descritas en el apartado (E), el tubo de acero puede ser sometido a un trabajo en frío con una elevada proporción de trabajo. Sin embargo, aunque estas técnicas son eficaces en la formación inicial de una incrustación, sigue habiendo un problema en el mantenimiento de la capacidad de protección durante un largo periodo de tiempo. También, el tratamiento de impacto con ultrasonidos tiene problemas de introducción de aparatos y de coste operativo.

En la técnica descrita en el apartado (F), puede formarse una película de capacidad de protección que tiene una elevada adhesividad en un acero ferrítico resistente al calor en el que es difícil que se forme una película de óxido de Cr, por lo que puede anticiparse una cierta mejora en la resistencia a la oxidación por vapor conseguida mediante la película de capacidad de protección. Sin embargo, esta técnica no proporciona una solución esencial considerando un uso a largo plazo. También, esta técnica no se refiere a un acero austenítico resistente al calor.

La presente invención se ha realizado para resolver los problemas de las técnicas anteriores, y consecuentemente, un objetivo de la misma es proporcionar un tubo de acero que tiene una notablemente excelente resistencia a la oxidación por vapor.

Medio para resolver los problemas

Los presentes inventores llevaron a cabo estudios para explorar seriamente el problema esencial sobre la resistencia a la oxidación por vapor en un tubo de acero inoxidable austenítico, y como resultado llegaron a obtener los siguientes hallazgos.

(a) Cuando la superficie de un material no está sometida a un trabajo después del tratamiento con calor en solución, es decir, se pone en contacto un material calentado en forma de solución con un vapor a alta temperatura, se produce una gruesa incrustación por la oxidación por vapor, que se denomina incrustación

bicapa, en la superficie del material. Por el contrario, cuando el material sometido a un trabajo después del tratamiento con calor en solución se pone en contacto con un vapor a alta temperatura, generalmente se dice que se produce una incrustación de oxidación de Cr extremadamente fina en la que la tasa de crecimiento de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y similares es baja, en la superficie del acero.

(b) Sin embargo, en la observación de la incrustación de oxidación después de la prueba de oxidación por vapor para varios tubos de acero trabajados se reveló que incluso para un tubo de acero que había sido sometido a un trabajo después del tratamiento con calor en solución, la deseada incrustación de oxidación de Cr a veces podría no producirse uniformemente en la superficie del tubo de acero. En la porción en la que no se produce la incrustación de oxidación de Cr, se produce una oxidación anormal, siendo esta porción un punto de partida en el uso a largo plazo que deteriora notablemente la resistencia a la oxidación por vapor.

(c) Para varios tubos de acero, se analizó con detalle la microestructura en las proximidades de la capa externa de la superficie interna de la misma, y como resultado se reveló que únicamente en el tubo de acero que tiene una estructura de metal fina que implica unos límites de grano de ángulo pequeño o unos límites de grano de ángulo grande (en lo sucesivo en el presente documento, denominados en conjunto "subgranos") en las proximidades de la capa externa, la incrustación de oxidación de Cr se produce uniformemente. Aunque el principio de que el subgrano que promueve la producción de la incrustación de oxidación de Cr es indefinido, se cree que la producción de la incrustación de oxidación de Cr depende de la diferencia en el flujo de Cr que va desde el interior hacia la superficie del metal, en otras palabras, depende de la diferencia en la difusión del Cr. En esta descripción, el límite del grano de ángulo pequeño es una estructura formada por la reordenación de la desubicación, y se refiere a una estructura en la que los cristales adyacentes tienen una diferencia en la orientación menor de entre 5 y 15 grados. También, una estructura que tiene especialmente una diferencia en la orientación de 15 grados o mayor se denomina límite del grano de ángulo grande. La diferencia en la orientación puede ser determinada mediante la medición del patrón de retrodispersión de electrones denominado, por ejemplo, EBSD (difracción por retrodispersión de electrones) o EBSP (patrón de retrodispersión de electrones).

(d) Se reveló que, para la difusión del Cr, la difusión de la desubicación es más rápida que la difusión en el grano de cristal (difusión volumétrica), y además, la difusión de los límites del grano se transforma en una trayectoria de difusión de alta velocidad. Por lo tanto, la disminución en el tamaño de grano de la estructura del metal aumenta el flujo de Cr que va a la superficie, y como resultado puede producirse uniformemente la incrustación de oxidación de Cr. Sin embargo, en los límites del grano de cristal, se produce un deslizamiento de los límites del grano a elevadas temperaturas, por lo que se degradan las características de deformación. Por lo tanto, generalmente, con objeto de mejorar las características de deformación de un material a elevada temperatura, se aspira a una estructura de grano grueso, y es difícil producir la incrustación de oxidación de Cr uniformemente.

(e) Por otro lado, la difusión de Cr a través de la desubicación también aumenta el flujo de Cr que va a la superficie. Cuando se introduce la desubicación, la desubicación tiende a tomar una disposición tal que se reduzca la energía elástica. Por lo tanto, un excesivo trabajo divide el metal en una porción en la que la densidad de la desubicación es alta, y una porción en la que la densidad de la desubicación es baja (celularización de la desubicación). Sin embargo, en dicho estado, la desubicación simplemente se acumula, de forma que el flujo de Cr que va a la superficie a través de la desubicación es insuficiente. Cuando se repiten la introducción y la recuperación de esta desubicación, los subgranos se reordenan. Dado que el subgrano tiene una estructura en la que los átomos adyacentes tienen una diferencia en su orientación, se consigue el efecto de la difusión en los límites del grano, y se hace probable que el Cr difunda.

Tomando como base el principio, la superficie interna de un tubo de acero que se somete a un trabajo duro controlado y que tiene una estructura de metal fina que implica subgranos puede ser reformada en un tubo de acero en el que la incrustación de oxidación de Cr se produce uniformemente y la resistencia a la oxidación por vapor es excelente. Además, los presentes inventores también prestaron atención al mantenimiento estable de la incrustación de oxidación después de un uso a temperaturas mayores. Con objeto de mantener la incrustación de oxidación de Cr formada en la fase inicial de la oxidación por vapor, el flujo de Cr debe ser continuo. Por otro lado, el suministro de Cr desde la estructura del metal que tiene subgranos disminuye con el paso del tiempo. Por lo tanto, después de que haya pasado cierto periodo de tiempo, el suministro de Cr desde no solo la estructura del metal que tiene subgranos, sino también desde la estructura del metal que no ha sido sometida a un trabajo duro controlado, es decir, la estructura del metal que tiene el tubo de acero antes de que el trabajo, se hace necesaria. Este suministro de Cr desde la estructura del metal es muy importante, especialmente cuando el tubo de acero se usa a una elevada temperatura cercana a los 750 °C. Consecuentemente, los presentes inventores avanzaron adicionalmente los estudios seriamente desde el punto de vista del mantenimiento estable de la incrustación de oxidación de Cr.

(f) El flujo de Cr desde la estructura del metal puede ser menor que el flujo de Cr necesario para la formación de la incrustación de oxidación de Cr uniformemente en la etapa inicial. Sin embargo, si el tamaño de la estructura de metal que no ha sido sometida a un trabajo duro controlado es grande, el flujo de Cr se vuelve insuficiente, de forma que es difícil mantener de forma estable la incrustación de oxidación de Cr. Como resultado, se produce la incrustación de una oxidación que contiene Fe y tiene una mala capacidad de protección, y por lo tanto se produce una oxidación anormal. Como resultado de la prueba de oxidación por vapor llevada a cabo durante un largo periodo de tiempo, se reveló que si el tamaño del grano de la estructura de metal que no ha sido sometido a un trabajo duro controlado no es mayor de 50  $\mu\text{m}$ , puede mantenerse de forma estable la incrustación de oxidación de Cr.

(g) Esto es, en el caso en el que el tubo de acero se usa en unos entornos a elevada temperatura en los que la

temperatura alcanza especialmente una temperatura cercana a los 750 °C, el tamaño de grano de la estructura de metal que no ha sido sometida a un trabajo duro controlado debe estar limitado a 50 μm o menos para mantener la resistencia a la oxidación por vapor del tubo de acero durante un largo periodo de tiempo.

5 La presente invención se ha realizado basándose en los hallazgos, y la base de la misma es los tubos de acero inoxidable austeníticos excelentes en su resistencia a la oxidación por vapor y los métodos de fabricación de los mismos descritos en los siguientes apartados (i) hasta (iv).

10 (i) Un tubo de acero inoxidable austenítico excelente en su resistencia a la oxidación por vapor que contiene, en masa porcentual, entre un 14 y un 28 % de Cr, y entre un 6 y un 30 % de Ni, en el que existe una región que satisface la Fórmula (1) en una estructura de metal a una profundidad de entre 10 y 20 μm desde la superficie interna del tubo de acero, y la región es formada mediante disparos o arenas abrasivas:

15 
$$g \geq 0,3 \quad \dots (1)$$

en la que g en la Fórmula (1) es un valor calculado a partir de la Fórmula (2),

$$g = (\alpha / \beta) \times \delta / \varepsilon \times 100 \quad \dots (2)$$

20 en la que los significados de los símbolos de la Fórmula (2) son como sigue:

g: proporción en volumen (%)

25 α: suma total del número de píxeles de la imagen digital en la región en la que la diferencia de orientación de los cristales adyacentes detectada mediante un patrón de retrodispersión de electrones es de entre 5 y 50 grados

β: el número de píxeles totales de la imagen digital en la región de medición usando un patrón de retrodispersión de electrones

ε: análisis de la anchura de paso del patrón de retrodispersión de electrones (μm)

30 δ: anchura del límite del grano (μm),

en la que δ es de  $1 \times 10^{-3}$  μm, y en la que ε a un aumento de x20.000 es de 0,01 μm.

(ii) El tubo de acero inoxidable austenítico excelente en su resistencia a la oxidación por vapor descrito en el apartado (i), en el que el tamaño de grano de un cristal del tubo de acero es de 50 μm o menor.

35 (iii) Un método de fabricación para un tubo de acero inoxidable austenítico excelente en su resistencia a la oxidación por vapor que contiene, en masa porcentual, entre un 14 y un 28 % de Cr, y entre un 6 y un 30 % de Ni, en el que se forma una región que satisface la Fórmula (1) en una estructura de metal a una profundidad de entre 10 y 20 μm desde la superficie interna del tubo de acero, llevándose a cabo el método mediante disparos o arenas abrasivas en la superficie interna del tubo de acero inoxidable austenítico:

40 
$$g \geq 0,3 \quad \dots (1)$$

en la que g en la Fórmula (1) es un valor calculado a partir de la Fórmula (2),

$$g = (\alpha / \beta) \times \delta / \varepsilon \times 100 \quad \dots (2)$$

45 en la que los significados de los símbolos de la Fórmula (2) son como sigue:

g: proporción en volumen (%)

50 α: suma total del número de píxeles de la imagen digital en la región en la que la diferencia de orientación de los cristales adyacentes detectada mediante un patrón de retrodispersión de electrones es de entre 5 y 50 grados

β: el número de píxeles totales de la imagen digital en la región de medición usando un patrón de retrodispersión de electrones

ε: análisis de la anchura de paso del patrón de retrodispersión de electrones (μm)

55 δ: anchura del límite del grano (μm),

en la que δ es de  $1 \times 10^{-3}$  μm, y en la que ε a un aumento de x20.000 es de 0,01 μm.

60 (iv) El método de fabricación para un tubo de acero inoxidable austenítico excelente en su resistencia a la oxidación por vapor descrito en el apartado (iii), en el que el método se lleva a cabo mediante partículas abrasivas que tienen un tamaño medio de partícula de 0,5 mm o menor.

Efecto(s) ventajoso(s) de la invención

65 Según la presente invención, puede formarse una incrustación excelente en su capacidad de protección en la superficie del tubo de acero en la fase inicial de uso, y puede mejorarse significativamente la resistencia a la

oxidación por vapor. También, incluso en el caso en el que se use el tubo de acero a una elevada temperatura que alcance una temperatura cercana a los 750 °C, la incrustación protectora se mantiene de forma estable, y por ello puede inhibirse que se produzca una oxidación anormal.

## 5 Modo para llevar a cabo la invención

Con objeto de obtener un tubo de acero en el que se forma uniformemente una incrustación excelente en su capacidad de protección en la superficie interna del tubo en la fase inicial de uso, debe formarse una estructura de metal que consiste en subgranos en la superficie interna del tubo de acero dependiendo de las condiciones controladas de trabajo duro. Dado que el subgrano se forma en el grano de cristal antes del trabajo, el tamaño de grano del subgrano es menor que el tamaño del propio grano de cristal del tubo de acero. El flujo de Cr aumenta al aumentar la trayectoria de difusión, por lo que debe formarse la estructura de metal que tiene subgranos. La proporción en volumen de un subgrano, es decir, un límite de grano de ángulo pequeño que tiene una diferencia de menos de entre 5 y 15 grados, y un límite de grano de ángulo grande que tiene una diferencia de orientación de 15 grados o mayor, puede ser determinada mediante una EBSD. En la presente invención, la proporción en volumen de una región en la que la diferencia de orientación de los cristales adyacentes es de entre 5 y 50 grados es de 0,3 o mayor, es decir, está causada para satisfacer la Fórmula (1). La proporción en volumen de una región en la que la diferencia de orientación de los cristales adyacentes es de entre 5 y 50 grados se expresa como la g (%) calculada a partir de la Fórmula (2):

$$g \geq 0,3 \quad \dots (1)$$

en la que g en la Fórmula (1) es un valor calculado a partir de la Fórmula (2),

$$g = (\alpha / \beta) \times \delta / \varepsilon \times 100 \quad \dots (2)$$

en la que los significados de los símbolos de la Fórmula (2) son como sigue:

- g: proporción en volumen (%)
- α: suma total del número de píxeles de la imagen digital en la región en la que la diferencia de orientación de los cristales adyacentes detectada mediante una EBSD es de entre 5 y 50 grados
- β: el número de píxeles totales de la imagen digital en la región de medición usando una EBSD
- ε: análisis de la anchura de paso de la EBSD (μm)
- δ: anchura del límite del grano (μm),

El valor de g es preferentemente de 0,5 o mayor, más preferentemente de 1,0 o mayor. El término  $\alpha / \beta$  en la Fórmula (2) representa una fracción de área aparente. Dado que se cree que los límites del grano existen uniformemente, la fracción del área es igual a la proporción en volumen. La anchura de una región de detección de entre 5 y 50 grados tiene realmente el análisis de la anchura de paso  $\varepsilon$  (μm) de la EBSD, y por lo tanto la anchura de la región de detección se convierte en la anchura del límite del grano. Se asume que la anchura del límite del grano  $\delta$  (μm) es de  $1 \times 10^{-3}$ . El valor del límite superior de g no está especialmente establecido, pero el valor del límite superior realizable es de 30.

En el caso en el que el entorno de uso del tubo de acero tenga una elevada temperatura que excede los 700 °C, el mantenimiento estable de la incrustación de oxidación de Cr es importante. Para mantener de forma estable la incrustación de oxidación de Cr, el tamaño del grano de cristal del metal de base debe estar hecho en el intervalo adecuado, y debe asegurarse el flujo de Cr desde el metal de base. Por lo tanto, el tamaño del grano de cristal del metal de base debería ser de 50 μm o menor de media. La trayectoria de la difusión que pasa a través del límite del grano aumenta al disminuir el tamaño del grano de cristal. Por lo tanto, el tamaño del grano de cristal del metal de base es preferentemente de 30 μm o menor de media. Sin embargo, si el tamaño del grano de cristal del metal de base es excesivamente pequeño, las características de deformación del tubo de acero se degradan, como se ha descrito anteriormente. Por esta razón, el tamaño del grano de cristal del metal de base es preferentemente de 10 μm o mayor de media. Dado que el tamaño del grano de cristal del metal de base es sustancialmente uniforme en la región en la que el tubo de acero no está sometido a un trabajo, la medición solo debe realizarse en la porción central del espesor de la pared del tubo de acero. El tamaño del grano de cristal puede medirse mediante el uso de un microscopio óptico o similares.

Si el grado del trabajo duro controlado es alto, el subgrano causa además la rotación del cristal, y se forma una estructura de metal que tiene unos límites de grano fino. Los límites del grano en dicho cristal fino consiguen un efecto como una trayectoria de difusión, por lo que dicha estructura de metal puede formarse en una porción cercana a la capa más externa de la superficie interna del tubo de acero.

Debido a que la resistencia a la oxidación por vapor a largo plazo puede ser asegurada de una forma más estable a elevadas temperaturas, la estructura de metal del subgrano se forma en la presente invención a una profundidad de 10 μm o mayor. Como se ha descrito anteriormente, si este subgrano es muy fino, a veces es difícil medir la

diferencia de orientación mediante el uso de una EBSD. Sin embargo, bajo la estructura de cristal fino (en una posición profunda alejada de la superficie interna), existe siempre un subgrano medible mediante una EBSD, en el que el grado del trabajo es menor que el del trabajo duro. Por lo tanto, no solo la estructura a una profundidad de 5  $\mu\text{m}$ , sino también la estructura de una capa bajo la misma, se mide mediante una EBSD para determinar la presencia del subgrano.

En el método de medición específico y en el método de determinación de la presente invención, se hace una observación mediante el uso de una EBSD (aumento: x20.000) en las regiones de una pluralidad de ubicaciones en el intervalo de profundidad de entre 5 y 20  $\mu\text{m}$  desde la superficie interna (en esta realización, tres ubicaciones de 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  y 15  $\mu\text{m}$ ), y se mide el límite del grano que tiene una diferencia de orientación de entre 5 y 50 grados, mediante lo cual se deriva la proporción en volumen  $g$  a partir de la Fórmula (2). Cuando  $g$  es al menos una ubicación de 10  $\mu\text{m}$  o de 15  $\mu\text{m}$  es de 0,3 o mayor, se define que el tubo de acero tiene la estructura de subgrano especificada en la presente invención.

El tubo que es el objeto de la presente invención es un tubo de acero austenítico resistente al calor y similares. La incrustación producida en la superficie interna del tubo debe consistir principalmente en óxidos de Cr. Por lo tanto, se usa un acero inoxidable austenítico que contiene entre un 14 y un 28 % en masa de Cr y entre un 6 y un 30 % en masa de Ni para el material del tubo.

Como material para el tubo que es el objeto de la presente invención, pueden mencionarse aceros inoxidables austeníticos tales como SUS304, SUS309, SUS310, SUS316, SUS321 y SUS347 especificados en la Norma JIS, y los aceros equivalentes a estos aceros inoxidables. La composición química del tipo de acero aplicable es como se describe a continuación. En la siguiente descripción, un ideograma de "%" relativo al contenido del componente significa "masa porcentual".

El material para el tubo de acero inoxidable austenítico es un acero inoxidable austenítico que consiste en C: 0,2 % o menos, Si: 2,0 % o menos, Mn: del 0,1 al 3,0 %, Cr: del 14 al 28 % y Ni: del 6 al 30 %, siendo el resto Fe e impurezas. Este acero puede contener, según sea necesario, uno más tipos seleccionados entre Mo: 5 % o menos, W: 10 % o menos, Cu: 5 % o menos, N: 0,3 % o menos, V: 1,0 % o menos, Nb: 1,5 % o menos, Ti: 0,5 % o menos, Ca: 0,02 % o menos, Mg: 0,02 % o menos, Al: 0,3 % o menos, Zr: 0,5 % o menos, B: 0,02 % o menos, y metales de tierras raras: 0,1 % o menos.

Las "impurezas" son elementos que entran mezclados por medio de diversos factores en el proceso de producción, incluyendo los materiales de partida tales como la mina y los restos, cuando el acero inoxidable es fabricado a escala industrial.

A continuación se explican las ventajas operativas de los componentes del tipo de acero mencionado anteriormente y las razones por las que se restringe el contenido del mismo.

C: 0,2 % o menos

El carbono (C) es un elemento eficaz para asegurar la fortaleza y la fortaleza frente a la deformación. Sin embargo, si el contenido en C excede el 0,2 %, los carburos no disueltos se quedan en el estado de tratamiento de la solución, y a veces el C no contribuye en la mejora de la fortaleza a elevada temperatura. También, el C puede ejercer una influencia adversa sobre las propiedades mecánicas, tales como la dureza. Por lo tanto, el contenido en C es preferentemente del 0,2 % o menos. Desde el punto de vista del deterioro en la trabajabilidad y la dureza en caliente, el contenido en C es adicionalmente preferentemente del 0,12 % o menos. Con objeto de conseguir el efecto descrito anteriormente, preferentemente hay contenido un 0,01 % o más de C.

Si: 2,0 % o menos

El silicio (Si) es un elemento usado como desoxidante, y además es un elemento eficaz para mejorar la resistencia a la oxidación por vapor. Sin embargo, si el contenido en Si aumenta, la soldabilidad y la trabajabilidad en caliente se deterioran. Por lo tanto, el contenido en Si es preferentemente del 2,0 % o menos, y adicionalmente es preferentemente del 0,8 % o menos. El efecto descrito anteriormente se hace notable si hay contenido un 0,1 % o más de Si.

Mn: del 0,1 al 3,0 %

El manganeso (Mn) es eficaz como desoxidante, al igual que el Si. También, el Mn tiene una acción para restringir el deterioro en la trabajabilidad en caliente causada por el S contenido en forma de una impureza. Para conseguir el efecto desoxidante y para mejorar la trabajabilidad en caliente, preferentemente hay contenido un 0,1 % o más de Mn. Sin embargo, si el Mn está contenido en exceso, se produce fragilidad. Por lo tanto, el límite superior del contenido en Mn es preferentemente del 3,0 %, más preferentemente del 2,0 %.



## ES 2 693 618 T3

Cr: del 14 al 28 %

El cromo (Cr) es un elemento eficaz que contribuye a la fortaleza a alta temperatura, y que mejora la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión mediante la producción de una incrustación que consiste principalmente en óxidos de Cr en la superficie interna del tubo de acero. Para conseguir estos efectos, debe haber contenido un 14 % o más de Cr. Sin embargo, si el Cr está contenido en exceso, la dureza y la trabajabilidad en caliente pueden deteriorarse. Por lo tanto, el límite superior del contenido en Cr es del 28 %. El límite inferior preferible del contenido en Cr es del 15 %, y el límite superior preferible del mismo es del 26 %. En el caso en el que se mejore la resistencia a ácidos, el límite inferior del contenido en Cr es más preferentemente del 16 %.

Ni: del 6 al 30 %

El níquel (Ni) es un elemento necesario para estabilizar la estructura austenítica y mejorar la fortaleza frente a la deformación. Para conseguir estos efectos, debe haber contenido un 6 % o más de Ni. Sin embargo, incluso si se añade mucho Ni, el efecto satura, y simplemente aumenta el coste, por lo que el límite superior del contenido en Ni es del 30 %. El límite inferior del contenido en Ni es preferentemente del 7 %. El límite superior del mismo es preferentemente del 25 %, más preferentemente del 21 %.

Mo: 5 % o menos

W: 10 % o menos

Cu: 5 % o menos

El molibdeno (Mo), el wolframio (W) y el cobre (Cu) pueden estar contenidos porque mejoran la fortaleza del acero a alta temperatura. Sin embargo, si estos elementos están contenidos en grandes cantidades, la soldabilidad y la trabajabilidad se deterioran. Por lo tanto, si están contenidos estos elementos, los límites superiores del contenido en Mo y del contenido en Cu son cada uno del 5 %, y el límite superior del contenido en W es del 10 %. El efecto descrito anteriormente se hace notable cuando hay contenido un 0,1 % o más de al menos un tipo cualquiera de estos elementos.

N: 0,3 % o menos

El nitrógeno (N) contribuye al fortalecimiento en solución sólida del acero, y también se combina con otros elementos para conseguir un efecto de fortalecimiento del acero por medio de una acción de fortalecimiento de la precipitación. Sin embargo, si el N está contenido en exceso, la ductilidad y la soldabilidad en ocasiones se deterioran. Por lo tanto, si hay contenido N, el contenido del mismo es del 0,3 % o menos. En el caso en el que sea deseable conseguir el efecto descrito anteriormente, debe haber contenido un 0,005 % o más de N.

V: 1,0 % o menos

Nb: 1,5 % o menos

Ti: 0,5 % o menos

El vanadio (V), el niobio (Nb) y el titanio (Ti) son elementos que se combinan con el carbono y el nitrógeno para formar carbo-nitruros, contribuyendo así al fortalecimiento de la precipitación. Por lo tanto, estos elementos pueden añadirse según sea necesario. Sin embargo, si estos elementos están contenidos en exceso, la trabajabilidad del acero puede deteriorarse. Por lo tanto, es preferible que el contenido en V sea del 1,0 % o menos, que el contenido en Nb sea del 1,5 % o menos, y que el contenido en Ti sea del 0,5 % o menos. En el caso en el que sea deseable conseguir el efecto descrito anteriormente, preferentemente hay contenido un 0,01 % o más de uno o más tipos seleccionados entre estos elementos.

Ca: 0,02 % o menos

Mg: 0,02 % o menos

Al: 0,3 % o menos

Zr: 0,5 % o menos

B: 0,02 % o menos

Metales de tierras raras: 0,1 % o menos

El calcio (Ca), el magnesio (Mg), el aluminio (Al), el circonio (Zr), el boro (B) y los metales de tierras raras (La, Ce, Y,

Pr, Nd, etc.) tienen un efecto de mejorar la fortaleza, la trabajabilidad y la resistencia a la oxidación por vapor. Por lo tanto, estos elementos pueden añadirse según sea necesario. Sin embargo, si el contenido total de estos elementos excede el 0,8 %, la trabajabilidad o la soldabilidad pueden deteriorarse. Los metales de tierras raras significan quince elementos de los lantánidos más Y y Sc, es decir, diecisiete elementos. En el caso de que sea deseable conseguir el efecto descrito anteriormente, preferentemente hay contenido un 0,0001 % o más de uno o más de los tipos seleccionados entre estos elementos.

El método de fabricación del tubo de acero según la presente invención no está sometido a ninguna restricción en especial, y puede adoptarse un proceso ordinario de fundido, un proceso de moldeado, un proceso de fabricación de tubos. Por ejemplo, después de que un acero que tiene la composición química descrita anteriormente ha sido fundido y moldeado, se produce un tubo de material mediante cualquiera de los diversos procesos de laminado en caliente (proceso de fabricación de tubos por extrusión, proceso de fabricación de tubos por troquelado, proceso de fabricación de tubos de Mannesmann, etc.), y este tubo de material se somete a un tratamiento térmico de ablandamiento según sea necesario. Después de que se haya formado un tubo de material caliente en un tubo que tiene una forma deseada mediante cualquiera de los diversos procesos de trabajo en frío, tales como un laminado en frío y un estirado en frío, se forma una capa trabajada en la superficie interna del tubo de acero. También, el proceso puede ser tal que después de que se haya formado el tubo mediante un trabajo en frío, el tubo se somete a un tratamiento con calor en solución para homogeneizar los granos de cristal, y a continuación se forma una estructura de metal que tiene subgranos en la superficie interna del tubo de acero.

El método para la formación de los subgranos en la superficie interna del tubo de acero es un método en el que la superficie interna del tubo de acero se somete a percusiones y a impactos controlados mediante disparos o arenas abrasivas. La calidad, la forma del material, y similares, de las partículas usadas para las percusiones no están sometidos a ninguna restricción en especial. Como calidad de material puede usarse, por ejemplo, acero, acero moldeado, acero inoxidable, vidrio, arena de cuarzo, alúmina, una aleación amorfa o circonio. Como forma puede usarse, por ejemplo, una forma esférica, una forma de cable cortado, una forma de cable cortado en redondo o una forma de rejilla. Las partículas pueden ser pulidas mediante el uso de aire comprimido, una fuerza centrífuga creada por un impulsor, agua a alta presión u ondas ultrasónicas. También, las partículas pueden ser pulidas con aire comprimido o similares después de ser mezcladas con un líquido (bruñido líquido). En particular, en el caso en el que se requiera que la resistencia a la oxidación por vapor esté asegurada de forma estable a elevadas temperaturas durante un largo periodo de tiempo, las partículas son pulidas preferentemente de forma que pueda formarse una estructura de metal que tiene subgranos por debajo de una región profunda desde la superficie interna del tubo de acero.

En el caso de un trabajo con disparos, el trabajo con disparos únicamente debe ser llevado a cabo mediante la selección apropiada de las condiciones de disparo, de forma que se aplique un trabajo duro en la superficie interna en comparación con el método convencional. Las condiciones de disparo no están sometidas a ninguna restricción en especial siempre que exista una región que satisfaga la Fórmula (1) en una estructura de metal a una profundidad de entre 10 y 20  $\mu\text{m}$  desde la superficie interna del tubo de acero; sin embargo, por ejemplo, la cantidad de inyección de las partículas del disparo es preferentemente de 1  $\text{kg}/\text{cm}^2/\text{min}$  o mayor. También, al disminuir el tamaño de las partículas de inyección, puede aplicarse un trabajo más pesado en una región cercana la superficie interna. En particular, si las partículas que tienen un tamaño medio de partícula de 0,5 mm o menor son pulidas de forma controlada, puede formarse uniformemente una estructura de metal que tiene subgranos a lo largo de la longitud total en la dirección longitudinal de la superficie interna del tubo de acero.

Mediante estos métodos, la estructura de metal que satisface las condiciones descritas anteriormente únicamente tiene que formarse en la superficie interna del tubo de acero mediante el control de diversas condiciones.

Ejemplo(s)

Se fabricaron tubos de acero que tienen cada uno la composición química proporcionada en la Tabla 1 en varias condiciones, y se midió el tamaño del propio grano de cristal del tubo de acero y la presencia de una estructura de metal que tiene subgranos en una posición profunda desde la superficie interna del tubo de acero según el método descrito a continuación. Además, se llevó a cabo una prueba de oxidación por vapor.

[Tabla 1]

Tabla 1

Acero nº	Composición química (% en masa, siendo el resto Fe e impurezas)						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Otros
1	0,09	0,4	1,5	18,3	11,4	0,9	-
2	0,08	0,2	0,8	18,6	9,0	0,5	Cu: 2,9, N: 0,10
3	0,07	0,4	1,2	25,0	20,0	0,5	N: 0,24

## ES 2 693 618 T3

Acero nº	Composición química (% en masa, siendo el resto Fe e impurezas)						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Otros
4	0,07	0,3	1,2	13,6 *	9,5	0,7	Mo: 0,1

\* Desviación media con respecto al intervalo especificado por la invención según la reivindicación 1.

5 Para los aceros nº 1 hasta 4, se preparó un lingote de 180 kg mediante una fusión a vacío en un laboratorio. Después de haber producido un tubo de material (diámetro externo: 110 mm, espesor de la pared: 12 mm) mediante un forjado en caliente y una extrusión en caliente, para los aceros nº 2, 3 y 4, se produjo un tubo de acero (diámetro externo: 50,8 mm, espesor de la pared: 8 mm) mediante un laminado en frío. A continuación, se llevó a cabo un tratamiento con calor en solución. Para el acero nº 1, la incrustación de la superficie se eliminó después de una extrusión en caliente, y después se llevó a cabo un tratamiento con calor en solución. Para el acero nº 2, se produjeron tubos de acero que tienen cuatro tipos de tamaños de los granos de cristal mediante el control de la temperatura y el periodo de tiempo del tratamiento con calor en solución. Las superficies internas de estos tubos de

10 acero se sometieron a un tratamiento superficial en las condiciones proporcionadas en la Tabla 2 para preparar muestras. En el caso de un trabajo con disparos, la profundidad de trabajo fue controlada cambiando la presión de inyección, la cantidad de inyección, y similares. También, en el granallado de disparo en caliente, el tubo de acero calentado a 350 °C se sometió a un trabajo con disparos inmediatamente después de haber sido extraído del horno.

15 [Tabla 2]

Tabla 2

Nº de prueba	Nº de acero	Condiciones del tratamiento en solución (3 periodos de tiempo de temperatura)	Método de tratamiento superficial	Condiciones de trabajo con disparos (presión de inyección, cantidad de inyección)	Tamaño de partícula de tratamiento superficial (mm)	Tamaño medio del grano de cristal de metal de base #1 (µm)	Proporción en volumen de la estructura de metal que tiene subgranos #2 (%)			Proporción de recubrimiento de la oxidación anormal a 650 °C #3 (%)	Proporción de recubrimiento de la oxidación anormal a 750 °C #3 (%)
							Profundidad de 5 µm	Profundidad de 10 µm	Profundidad de 15 µm		
1	1	1.220 °C, 310 min	Granallado ultrasónico con disparos	-	1,0	27,5	0,85	0,55	0,46	3,9	6,8
2 ***	1	1.220 °C, 310 min	Granallado con disparos	5 kg/cm <sup>2</sup> , 1,0 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,6	27,5	0,33	0,13 *	< 0,01 *	4,6	9,5
3	2	1.160 °C, 310 min	Granallado con disparos	4 kg/cm <sup>2</sup> , 3,1 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,6	17,3	1,57	1,21	0,89	2,4	3,2
4	2	1.160 °C, 310 min	Granallado con disparos	5 kg/cm <sup>2</sup> , 6,4 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,3	17,3	2,15	1,67	1,42	0,5	0,8
5 ***	2	1.160 °C, 310 min	Granallado con disparos	4 kg/cm <sup>2</sup> , 0,7 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,3	17,3	0,25 *	0,09 *	0,04 *	16,4	68,3
6 ***	2	1.160 °C, 310 min	Granallado con disparos	4 kg/cm <sup>2</sup> , 0,2 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,3	17,3	0,10 *	0,03 *	< 0,01 *	42,1	100
7	2	1.160 °C, 310 min	Granallado en caliente con disparos	5 kg/cm <sup>2</sup> , 6,4 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,3	17,3	1,89	0,85	0,15 *	1,2	2,6
8	2	1.250 °C, 310 min	Granallado con disparos	5 kg/cm <sup>2</sup> , 6,4 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,3	44,0	1,75	1,41	1,24	2,1	4,1
9	2	1.240 °C, 320 min	Granallado con disparos	5 kg/cm <sup>2</sup> , 6,4 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,3	54,2 **	1,92	1,65	1,19	2,5	8,7
10	2	1.250 °C, 330 min	Granallado con disparos	5 kg/cm <sup>2</sup> , 6,4 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,3	94,1 **	1,47	0,84	0,43	2,8	9,4

Nº de prueba	Nº de acero	Condiciones del tratamiento en solución (3 periodos de tiempo de temperatura)	Método de tratamiento superficial	Condiciones de trabajo con disparos (presión de inyección, cantidad de inyección)	Tamaño de partícula del tratamiento superficial (mm)	Tamaño medio del grano de cristal del metal de base #1 (µm)	Proporción en volumen de la estructura de metal que tiene subgranos #2 (%)		Proporción de recubrimiento de la oxidación anormal a 650 °C #3 (%)	Proporción de recubrimiento de la oxidación anormal a 750 °C #3 (%)
							0,49	0,32		
11	2	1.160 °C, 310 min	Abrasión con arena	4 kg/cm <sup>2</sup> , 3,0 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,1	17,3	0,49	0,19*	5,4	8,2
12 ***	2	1.160 °C, 310 min	Pulido	-	-	17,3	No medible	No medible	1,6	1,9
13	3	1.220 °C, 320 min	Granallado con disparos	6 kg/cm <sup>2</sup> , 11,3 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,3	25,6	No medible	2,14	1,2	1,6
14 ***	4*	1.160 °C, 310 min	Granallado con disparos	5 kg/cm <sup>2</sup> , 6,4 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,3	21,2	1,34	0,79	100	100
15 ***	4*	1.160 °C, 310 min	Granallado con disparos	5 kg/cm <sup>2</sup> , 2,0 kg/cm <sup>2</sup> /min	0,3	21,2	0,64	0,32	100	100

Desviación media con respecto al intervalo especificado por la invención según la reivindicación 1.

\*\* Desviación media con respecto al intervalo especificado por la invención según la reivindicación 2.

\*\*\* La referencia está fuera del ámbito de las reivindicaciones.

#1 Indica el tamaño del propio grano de cristal del tubo de acero.

#2 Indica la proporción en volumen de la estructura de metal del subgrano etc. (límites de grano de ángulo pequeño o límites de grano de ángulo grande adicionales) que tiene una diferencia de orientación de entre 5 y 50 grados.

#3 Indica el resultado de la prueba de oxidación por vapor a cada a temperatura durante 500 horas.

[Tamaño del grano de cristal del tubo de acero]

5 Se cortó un pequeño trozo de muestra de prueba de cada muestra, se observó una porción central del espesor de la pared del tubo de acero de la superficie que se corresponde con la sección transversal del tubo de acero de cada muestra en cuatro campos visuales bajo un microscopio óptico, y se midió el propio tamaño del grano de cristal del tubo de acero (metal de base). La Tabla 2 proporciona el valor medio del mismo.

[Proporción en volumen del subgrano]

10 Se cortó un pequeño trozo de muestra de prueba de cada muestra, se observó la superficie que se corresponde con la sección transversal del tubo de acero de cada muestra en tres campos visuales mediante una EBSD (aumento: x20.000) en regiones de 5  $\mu\text{m}$ , de 10  $\mu\text{m}$  y de 15  $\mu\text{m}$  de profundidad desde la superficie interna, y se midió el límite del grano que tiene una diferencia de orientación de entre 5 y 50 grados. Tomando como base el resultado obtenido, se derivó la proporción en volumen  $g$  a partir de la Fórmula (2). El análisis de la anchura de paso  $\epsilon$  a un aumento de x20.000 es de 0,01  $\mu\text{m}$ . La Tabla 2 proporciona el valor medio en cada posición de profundidad. En el caso en el que  $g$  en menos una ubicación de las ubicaciones de profundidad a 10  $\mu\text{m}$  o a 15  $\mu\text{m}$  fuera de 0,3 o mayor, se definió que se había satisfecho la presente invención. El término "no medible" en la columna de la proporción en volumen indica que el subgrano era muy fino, y la diferencia de orientación no pudo ser medida mediante una EBSD.

20 [Prueba de oxidación por vapor]

25 Se cortó una muestra de prueba rectangular que medía 2 mm de grueso x 10 mm de ancho x 25 mm de largo de cada muestra, de forma que la superficie interna del tubo fuera una parte de la superficie de la muestra de prueba. Esta muestra de prueba se mantuvo en una forma colgada desde un anzuelo, se insertó en un horno de calentamiento tubular horizontal y se sometió a una prueba de oxidación a las temperaturas de 650 °C y de 750 °C durante 500 horas en la atmósfera de vapor que tiene una cantidad de oxígeno disuelto de 100 ppb. La muestra de prueba extraída del horno enfriada se incluyó en una resina, se cortó la sección transversal de la misma y se pulió hasta espejo, y a continuación se observó la sección transversal de la incrustación de óxido producida en la superficie interna del tubo de acero bajo un microscopio óptico a lo largo de la longitud total de 8 mm, excluyendo 30 1 mm en ambos extremos de la muestra de prueba con un ancho de 10 mm. Una ubicación en la que el espesor de la incrustación excede los 10  $\mu\text{m}$  se definió como una oxidación anormal, y se determinó la longitud total de aparición de la oxidación anormal. El valor obtenido dividiendo esta longitud total por la longitud de la medición de 8 mm se determinó como la proporción de recubrimiento de la oxidación anormal (%). Este valor se proporciona en la Tabla 2. El nº de prueba en la que la proporción de recubrimiento de la oxidación anormal es del 10 % o menor se hizo aceptable.

35 Como puede observarse a partir de la Tabla 2, para las pruebas nº 1 a 4 y 7 a 13, en las que la proporción en volumen  $g$  era de 0,3 o mayor en al menos un punto de medición, la proporción de recubrimiento de la oxidación anormal era del 10 % o menor en las dos pruebas de oxidación por vapor a 650 °C y a 750 °C, por lo que se demostró una excelente resistencia a la oxidación por vapor. Entre estos nº de prueba, para las pruebas nº 2 y 11, en las que  $g$  era menor de 0,5 en todos los puntos de medición, como resultado, la proporción de recubrimiento de la oxidación anormal era relativamente alta a pesar de estar en el intervalo aceptable. También, para las pruebas nº 9 y 10, en las que el tamaño del grano de cristal del metal de base era de 50  $\mu\text{m}$  o mayor y se desvía de la memoria descriptiva de la presente invención, como resultado se demostró una relativamente alta proporción de recubrimiento de la oxidación anormal. Por otro lado, para las pruebas nº 5 y 6, en las que  $g$  era menor de 0,3 en todas las 45 posiciones de profundidad, la proporción de recubrimiento de la oxidación anormal excedía el 10 % en las dos pruebas de oxidación por vapor a 650 °C y a 750 °C, por lo que estos nº de prueba no fueron aceptables. También, para las pruebas nº 14 y 15, en las que se usó el acero nº 4 en el que el contenido en Cr era menor que el límite inferior especificado, la proporción de recubrimiento de la oxidación anormal excedía el 10 % en las dos pruebas de oxidación por vapor a 650 °C y a 750 °C, por lo que estos nº de prueba no fueron aceptables.

Aplicación industrial

55 Según la presente invención, puede formarse una incrustación que es excelente en su capacidad de protección uniformemente en la superficie de un tubo de acero en la fase inicial de uso, y hay una menor tendencia a que se produzca una oxidación por vapor en estas condiciones de uso o a una elevada temperatura que excede los 600 °C, especialmente incluso en la condición de uso a una elevada temperatura cercana a los 750 °C. Por lo tanto, el tubo de acero inoxidable austenítico de la presente invención es excelente en su resistencia a la oxidación por vapor, y por lo tanto es adecuado para ser usado en entornos de altas temperaturas tales como calderas.

60

**REIVINDICACIONES**

1. Un tubo de acero inoxidable austenítico que tiene resistencia a la oxidación por vapor que contiene, en masa porcentual, entre un 14 y un 28 % de Cr y entre un 6 y un 30 % de Ni,  
 5 en el que existe una región que satisface la Fórmula (1) en una estructura de metal a una profundidad de entre de 10 y 20  $\mu\text{m}$  desde la superficie interna del tubo de acero y la región es formada mediante disparos o arenas abrasivas:

$$g \geq 0,3 \quad \dots (1)$$

10 en la que g en la Fórmula (1) es un valor calculado a partir de la Fórmula (2),

$$g = (\alpha / \beta) \times \delta / \varepsilon \times 100 \quad \dots (2)$$

15 en la que los significados de los símbolos de la Fórmula (2) son como sigue:

g: proporción en volumen (%)

$\alpha$ : suma total del número de pixeles de una imagen digital en un área en la que la diferencia de orientación de los cristales adyacentes detectada mediante un patrón de retrodispersión de electrones es de entre 5 y 50 grados

20  $\beta$ : el número de pixeles totales de la imagen digital en la región de medición usando un patrón de retrodispersión de electrones

$\varepsilon$ : análisis de la anchura de paso del patrón de retrodispersión de electrones ( $\mu\text{m}$ )

$\delta$ : anchura del límite del grano ( $\mu\text{m}$ ),

25 en la que  $\delta$  es de  $1 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ , y en la que  $\varepsilon$  a un aumento de x20.000 es de 0,01  $\mu\text{m}$ .

2. El tubo de acero inoxidable austenítico que tiene resistencia a la oxidación por vapor según la reivindicación 1, en el que un tamaño del grano de cristal del tubo de acero es de 50  $\mu\text{m}$  o menor.

3. Un método de fabricación para un tubo de acero inoxidable austenítico que tiene resistencia a la oxidación por vapor que contiene, en masa porcentual, entre un 14 y un 28 % de Cr y entre un 6 y un 30 % de Ni,  
 30 en el que se forma una región una región que satisface la Fórmula (1) en una estructura de metal a una profundidad de entre de 10 y 20  $\mu\text{m}$  desde la superficie interna del tubo de acero, llevándose a cabo el método mediante disparos o arenas abrasivas en la superficie interna del tubo de acero inoxidable austenítico:

$$g \geq 0,3 \quad \dots (1)$$

35 en la que g en la Fórmula (1) es un valor calculado a partir de la Fórmula (2),

$$g = (\alpha / \beta) \times \delta / \varepsilon \times 100 \quad \dots (2)$$

40 en la que los significados de los símbolos de la Fórmula (2) son como sigue:

g: proporción en volumen (%)

45  $\alpha$ : suma total del número de pixeles de una imagen digital en un área en la que la diferencia de orientación de los cristales adyacentes detectada mediante un patrón de retrodispersión de electrones es de entre 5 y 50 grados

$\beta$ : el número de pixeles totales de la imagen digital en la región de medición usando un patrón de retrodispersión de electrones

$\varepsilon$ : análisis de la anchura de paso del patrón de retrodispersión de electrones ( $\mu\text{m}$ )

50  $\delta$ : anchura del límite del grano ( $\mu\text{m}$ ),

en la que  $\delta$  es de  $1 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ , y en la que  $\varepsilon$  a un aumento de x20.000 es de 0,01  $\mu\text{m}$ .

4. El método de fabricación para un tubo de acero inoxidable austenítico que tiene una resistencia a la oxidación por vapor según la reivindicación 3,  
 55 en el que el método se lleva a cabo mediante disparos o arenas abrasivas que tienen un tamaño medio de partícula de 0,5 mm o menor.