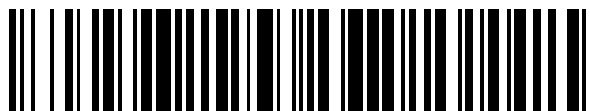


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 429**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01)	C21D 9/46	(2006.01)	B23K 103/06	(2006.01)
B23K 35/30	(2006.01)	C21D 9/52	(2006.01)		
C21D 6/00	(2006.01)	C22C 38/02	(2006.01)		
C21D 8/00	(2006.01)	C22C 38/04	(2006.01)		
C21D 8/02	(2006.01)	C22C 38/06	(2006.01)		
C21D 8/06	(2006.01)	C22C 38/44	(2006.01)		
C21D 8/10	(2006.01)	C22C 38/48	(2006.01)		
C21D 9/08	(2006.01)	C22C 38/58	(2006.01)		
C22C 38/60	(2006.01)	C21D 7/02	(2006.01)		
C21D 9/00	(2006.01)	C21D 7/13	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2017 PCT/JP2017/014414**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.10.2017 WO17175839**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2017 E 17779217 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3441496**

54 Título: **Acero inoxidable austenítico y método de producción del mismo**

30 Prioridad:

06.04.2016 JP 2016076401

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

11.12.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SETO, MASAHIRO;
SAGARA, MASAYUKI;
YAMADA, KENTA y
OSUKI, TAKAHIRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 798 429 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Acero inoxidable austenítico y método de producción del mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un acero inoxidable austenítico y un método de producción del acero inoxidable austenítico, y particularmente se refiere a un acero inoxidable austenítico que es excelente en cuanto a resistencia a la corrosión por ácido nafténico y un método de producción del acero inoxidable austenítico.

Técnica anterior

10 La nueva construcción de calderas de generación de energía térmica, plantas de refinado de petróleo y plantas de la industria petroquímica ha evolucionado los últimos años debido a la demanda creciente de energía. Se requiere que el acero inoxidable austenítico que se usa en las tuberías de hornos de calentamiento y similares de dichas instalaciones tenga excelente resistencia a la corrosión. En particular, los precios del petróleo aumentan de forma constante debido al crecimiento económico de los países en vías de desarrollo, y se tiene en consideración el uso de crudo de petróleo de inferior calidad que no resulte costoso y no se haya usado hasta la fecha.

15 Sobre la base de los antecedentes anteriormente mencionados, por ejemplo, el Documento de Patente 1 divulga un acero inoxidable de alta aleación para chimeneas, tubo para humos y equipos de desulfuración que sea excelente en cuanto a resistencia a la corrosión. Además, el Documento de Patente 2 divulga un acero inoxidable resistente a la corrosión por ácido sulfúrico de bajo punto de rocío que resulta excelente para uso en partes sensibles a la corrosión provocada por una disolución de ácido sulfúrico, tales como un intercambiador de calor, un tubo para humos y una chimenea de calderas de combustión de aceites pesados y similares.

20 Además, el Documento de Patente 3 divulga un acero inoxidable austenítico que tiene excelentes propiedades de resistencia con respecto a la corrosión por ácido sulfúrico que supone un problema en los intercambiadores de calor, tubos para humos y chimeneas que se usan en la generación de energía térmica y calderas industriales y similares. Además, el Documento de Patente 4 divulga un acero inoxidable austenítico que contiene elementos de fijación de C que tienen elevada resistencia a la corrosión, en particular, elevada resistencia a la fisuración por corrosión de
25 tensión por poli(ácido tiónico).

El Documento de Patente 5 divulga un acero inoxidable austenítico en el que el contenido de Mn se reduce a $\leq 1\%$ desde el punto de vista de resistencia a la corrosión, etc., y se evita el deterioro resultante en cuanto a elaborabilidad en caliente mediante la adición de cantidades prescritas de uno o más elementos entre Ti, Zr y Nb y/o cualesquiera de o ambos de Mg y Ca y S de fijación.

30 **Listado de documentos de la técnica**

Documentos de patente

Documento de Patente 1: JP2-170946A

Documento de Patente 2: JP4-346638A

Documento de Patente 3: JP2000-1755A

35 Documento de Patente 4: WO 2009/044802

Documento de Patente 2: JP H11 256283 A

Sumario de la invención

Problema técnico

40 Se sabe que la corrosión por ácido nafténico tiene lugar en la unidad de destilación a vacío/unidad de destilación de crudo que incluye una línea de transferencia y otro equipo, de plantas de refinado de petróleo cuando se usa crudo de petróleo de inferior calidad. Se predice que en el futuro el problema de dicha corrosión se puede manifestar debido a que sea necesario aumentar la relación de uso de crudo de petróleo de inferior calidad y, por extensión, la cantidad de dicho crudo de petróleo que se refina.

45 No obstante, el problema anteriormente mencionado de corrosión por ácido nafténico no se considera de forma adecuada en los Documentos de Patente 1 a 4, y resulta necesario desarrollar un acero que tenga excelente resistencia de corrosión por ácido nafténico.

Hasta ahora, se ha dicho que el número total de ácido (TAN) y el caudal de ácido son influencias dominantes con respecto a la corrosión por ácido nafténico. No obstante, no es el caso de que siempre se observe correlación entre TAN y la tasa de corrosión, y se considera que la situación varía dependiendo de los tipos de ácido, así como
50 también de la estructura, contenido y similares. De este modo, a medida que avanza, resulta extremadamente difícil

predecir la tasa de corrosión mediante análisis del entorno de corrosión. Por tanto, es necesario revisar la situación a partir del aspecto del material y diseñar una composición del material que sea excelente en cuanto a resistencia a la corrosión por ácido nafténico.

5 La presente invención se ha llevado a cabo para solucionar el problema descrito anteriormente, y un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un acero inoxidable austenítico que tenga por un lado excelente corrosión de ácido nafténico y por otro, eficacia de rentabilidad, y un método de producción del acero inoxidable austenítico.

Solución al problema

10 Los presentes inventores llevaron a cabo estudios detallados respecto al diseño de la composición de un material que tenga excelentes propiedades de resistencia con respecto a la corrosión por ácido nafténico, y como resultado de ello, obtuvieron los siguientes descubrimientos.

15 Se sabe que el aumento del contenido de Mo resulta una forma eficaz de mejorar la resistencia a la corrosión por ácido nafténico. No obstante, si está presente una cantidad excesiva de Mo, se produce el deterioro de otras propiedades diferentes a la resistencia a la corrosión, tales como tenacidad y aptitud de soldadura, lo cual supone un problema. Además, la incorporación de una cantidad excesiva de Mo costoso no resulta preferida ya que también reduce la eficacia de rentabilidad.

20 Por tanto, con el fin de examinar con detalle el mecanismo por medio del cual Mo mejora la resistencia a la corrosión por ácido nafténico, los presentes inventores llevaron a cabo estudios con respecto a la capa externa de muestras de ensayo sometidas a ensayo de corrosión por ácido nafténico. Los resultados revelaron que se forma una película de revestimiento de sulfuro de Mo, o MoS, sobre la capa externa de las muestras de ensayo, y la película de revestimiento contribuye a la mejora de la resistencia a la corrosión por ácido nafténico.

25 No obstante, se encontró que, si está presente una cantidad grande de Mo en forma de precipitados, Mo no sirve como material de la película de revestimiento, pero, por el contrario, se oculta la formación de la película de revestimiento. En otras palabras, no resulta suficiente aumentar simplemente la cantidad total de Mo, y resulta necesario disolver Mo en el acero.

30 Se ha llevado a cabo la presente invención en base a los descubrimientos anteriores, y la esencia de la presente invención es un acero inoxidable austenítico, así como también un material de acero, una tubería de acero, una placa de acero, una barra de acero, una varilla de alambre, un acero forjado, una válvula, una junta y un consumible para soldadura que incluye el acero inoxidable austenítico, y también un método de producción del acero inoxidable austenítico, que son cada uno como se describe a continuación.

(1) Un acero inoxidable austenítico que tiene una composición química que consiste, en porcentaje en masa, en

C: de un 0,005 a un 0,015 %,

Si: de un 0,02 a un 1,00 %,

Mn: de un 0,02 a un 2,00 %,

35 P: un 0,05 % o menos,

S: un 0,030 % o menos,

Cr: un 16,0 % o más y menos de un 22,0 %,

Ni: de un 11,0 a un 16,0 %,

Mo: de un 2,5 a un 5,0 %,

40 N: un 0,07 % o más y menos de un 0,15 %,

Nb: de un 0,20 a un 0,50 %,

Al: de un 0,005 a un 0,040 %,

Sn: de un 0 a un 0,080 %,

Zn: de un 0 a un 0,0060 %,

45 Pb: de un 0 a un 0,030 %, y

el balance: Fe e impurezas,

y que cumple la fórmula (i) siguiente:

$$Mo_{SS}/Mo \geq 0,98 \quad \dots(i)$$

donde, Mo en la fórmula (i) representa un contenido (% en masa) de Mo presente en el acero, y Mo_{SS} representa un contenido de Mo (% en masa) que se disuelve en el acero,

- 5 donde Mo_{SS} se mide por medio de electrólisis de la muestra de ensayo; sometiendo el residuo a descomposición de ácido; determinando la cantidad residual de Mo usando un espectrofotómetro de emisión ICP; y determinando la solubilidad de Mo deduciendo la cantidad residual de Mo y la cantidad de Mo en el acero fundido de acuerdo con el valor de análisis de cuchara.

(2) El acero inoxidable austenítico de acuerdo con (1) anterior, en el que:

- 10 en la composición química, el valor de R_1 definido por medio de la fórmula (ii) siguiente cumple la fórmula (iii) siguiente:

$$R_1 = 0,25 Ni + 0,2 Cr + (Mo \times (Mo_{SS}/Mo))^{1,45} \quad (ii)$$

$$R_1 \geq 10,2 \quad (iii)$$

- 15 donde, cada símbolo de un elemento en la fórmula (ii) representa un contenido (% en masa) del elemento correspondiente que está presente en el acero, y Mo_{SS} representa un contenido de Mo (% en masa) que se disuelve en el acero.

(3) El acero inoxidable austenítico de acuerdo con (1) anterior, en el que:

la composición química contiene, en % en masa, uno o más elementos seleccionados entre:

- 20 Sn: de un 0,002 a un 0,080 %,
Zn: de un 0,0002 a un 0,0060 %, y
Pb: de un 0,0005 a un 0,030 %, y un valor de L definido por medio de la fórmula (iv) siguiente que cumple la fórmula (v) siguiente:

$$L = 7,6 Sn^{0,18} + 9,5 Pb^{0,18} + 12,8 Zn^{0,2} \quad (iv)$$

- 25 $1,8 \leq L \leq 13,9 \quad (v)$

donde, cada símbolo de un elemento de fórmula (iv) representa un contenido (% en masa) del elemento correspondiente que está presente en el acero.

(4) El acero inoxidable austenítico de acuerdo con (2) anterior, en el que:

la composición química contiene, en % en masa, uno o más elementos seleccionados entre:

- 30 Sn: de un 0,002 a un 0,080 %,
Zn: de un 0,0002 a un 0,0060 %, y
Pb: de un 0,0005 % a un 0,030 %, y un valor de L definido por medio de la fórmula (iv) siguiente que cumple la fórmula (v) siguiente:

$$L = 7,6 Sn^{0,18} + 9,5 Pb^{0,18} + 12,8 Zn^{0,2} \quad (iv)$$

- 35 $1,8 \leq L \leq 13,9 \quad (v)$

donde, cada símbolo de un elemento de fórmula (iv) representa un contenido (% en masa) del elemento correspondiente que está presente en el acero.

(5) El acero inoxidable austenítico de acuerdo con (4) anterior, en el que:

- 40 en la composición química, el valor de R_2 definido por medio de la fórmula (vi) siguiente cumple la fórmula (vii) siguiente:

$$R_2 = R_1 + (L-5,1)/3 \quad (\text{vi})$$

$$R_2 \geq 12,0 \quad (\text{vii})$$

Donde, R_1 en la fórmula (vi) es un valor definido por medio de la fórmula (ii) anterior, y L en la fórmula (vi) es un valor definido por medio de la fórmula (iv) anterior.

- 5 (6) El acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de (1) a (5) anterior, en el que el acero inoxidable austenítico tiene una microestructura de acero en la que el número de tamaño promedio de grano en una parte interna del acero, tal y como se define por medio de ASTM E112, es de 7,0 o más y de 9,5 o menos.
- (7) Un material de acero inoxidable austenítico que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de (1) a (6) anteriores.
- 10 (8) Una tubería de acero inoxidable austenítico que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de (1) a (6) anteriores.
- (9) Una placa de acero inoxidable austenítico que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de (1) a (6) anteriores.
- 15 (10) Una barra de acero inoxidable austenítico que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de (1) a (6) anteriores.
- (11) Una varilla de alambre inoxidable austenítico que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de (1) a (6) anteriores.
- (12) Un acero forjado inoxidable austenítico que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de (1) a (6) anteriores.
- 20 (13) Una válvula inoxidable austenítica que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de (1) a (6) anteriores.
- (14) Una junta inoxidable austenítica que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de (1) a (6) anteriores.
- 25 (15) Un consumible de soldadura inoxidable austenítico que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de (1) a (6) anteriores.
- (16) Un método de producción de un acero inoxidable austenítico, que incluye:
- una etapa de tratamiento térmico de un acero que tiene una composición química de acuerdo con una cualquiera de (1) a (5) durante 8 horas o más dentro de un intervalo de temperatura de más de 1260 °C a no más de 1370 °C.
- 30 una etapa de trabajo en caliente que consiste en someter al acero a procesado en caliente de manera que la temperatura de acabado esté dentro del intervalo de 960 a 1150 °C; y
- una etapa final de tratamiento térmico para calentar el acero durante 3 minutos o más en un intervalo de temperatura de 1000 a 1100 °C.
- 35 (17) El método de producción de acero inoxidable austenítico de acuerdo con (16) anterior, que además incluye una etapa de procesado en frío que consiste en llevar a cabo el procesado en frío, después el procesado en caliente, y antes del tratamiento térmico final, en condiciones tales que la reducción de área se de un 30 % o más.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible obtener un acero inoxidable austenítico que presente de forma compatible tanto excelente resistencia a la corrosión por ácido nafténico como eficacia de rentabilidad sin causar un deterioro de la calidad del acero. El acero inoxidable austenítico de acuerdo con la presente invención resulta apropiado para su uso como, por ejemplo, un material de acero inoxidable austenítico para tuberías, un horno de calentamiento, una unidad de destilación, un componente de unidad interior, una bomba y un intercambiador de calor de una planta de refinado de petróleo o similares. Por ejemplo, el material de acero inoxidable austenítico es una tubería de acero, una placa de acero, una barra de acero, una varilla de alambre, un acero forjado, una válvula, una junta o un consumible para soldadura.

45

Descripción de las realizaciones

Los respectivos requisitos de la presente invención se describen con detalle a continuación.

(A) Composición química

Los motivos para limitar cada elemento son los siguientes. Nótese que el símbolo “%” con respecto al contenido en la siguiente descripción representa “porcentaje en masa”.

C: de un 0,005 a un 0,015 %

- 5 C es un elemento que tiene un efecto de estabilización de la fase de austenita, y también forma carburos finos dentro de los granos para, de este modo, contribuir a mejorar la resistencia a temperatura elevada. Por tanto, desde el punto de vista de garantizar la resistencia a temperatura elevada, es preferible un contenido de C que corresponda al contenido de elementos de formación de carburo con el fin de fortalecer mediante precipitación de los carburos dentro de los granos. No obstante, desde el punto de vista de garantizar la resistencia a la corrosión, en particular la resistencia a la corrosión por ácido nafténico, resulta deseable que el contenido de C sea lo más bajo posible, de manera que sea posible evitar la sensibilización debida a la precipitación de carburos de Cr formados por medio de enlace de C con Cr. Cuando el contenido de C resulta excesivo, en particular un nivel de contenido de más de un 0,015 %, C provoca un deterioro pronunciado de la resistencia a la corrosión. Por tanto, el contenido de C se ajusta en un 0,015 % o menos. El contenido de C es preferentemente de un 0,010 % o menos. Por otra parte, debido a que resulta deseable obtener los efectos anteriormente mencionados, el contenido de C se ajusta en un 0,005 % o más.

Si: de un 0,02 a un 1,00 %

- 20 Si es un elemento que tiene una acción desoxidante durante la fusión del acero inoxidable austenítico, y también resulta eficaz para aumentar la resistencia frente a la oxidación y la resistencia frente a la oxidación por vapor y similares. No obstante, debido a que Si es un elemento que estabiliza la fase ferrítica, si su contenido resulta excesivo, en particular a un nivel de contenido de más de un 1 %, el Si rebaja la estabilidad de la fase austenítica. Por tanto, el contenido de Si se ajusta para que no sea mayor que un 1,00 %. El contenido de Si es preferentemente no mayor que un 0,80 %, y más preferentemente no mayor que un 0,65 %. Por otra parte, debido a que resulta deseable obtener los efectos anteriormente mencionados, el contenido de Si se ajusta para que no sea menor que un 0,02 %, y más preferentemente se ajusta para que no sea menor que un 0,10 %.

Mn: de un 0,02 a un 2,00 %

- 30 Mn es un elemento que estabiliza la fase de austenita, y también resulta un elemento eficaz para evitar la fragilidad de procesado en caliente debido a S y para la desoxidación durante la fusión. No obstante, si el contenido de Mn es mayor que un 2,00 %, Mn favorece la precipitación de las fases de compuesto intermetálicas tales como la fase σ , y en caso de usar un entorno de temperatura elevada, también provoca una disminución de la tenacidad y ductilidad que se puede atribuir a un deterioro de la estabilidad microestructural a temperaturas elevadas. Por tanto, el contenido de Mn se ajusta para que no sea mayor que un 2,00 %. El contenido de Mn es preferentemente no mayor que un 1,50 %. Por otra parte, debido a que resulta deseable obtener los efectos anteriormente mencionados, el contenido de Mn se ajusta para que no sea menor que un 0,02 %, y más preferentemente se ajusta para que no sea mayor que un 0,10 %.

P: un 0,05 % o menos

P favorece la corrosión intergranular y provoca una disminución de la resistencia de frontera de grano, y además provoca un deterioro de la resistencia a la corrosión por ácido nafténico. Por tanto, el contenido de P se ajusta en no más de un 0,05 %. El contenido de P preferentemente no es mayor que un 0,035 %.

- 40 S: un 0,030 % o menos

Similarmente a P, S también favorece la corrosión intergranular y provoca una disminución de la resistencia de frontera de grano, y además provoca un deterioro de la resistencia frente a la corrosión por ácido nafténico. Por tanto, el contenido de S se ajusta en no más de un 0,030 %. El contenido de S preferentemente no es mayor que un 0,025 %.

- 45 Cr: un 16,0 % o más y menos de un 22,0 %

- 50 Cr es un elemento esencial para garantizar la resistencia frente a la oxidación y la resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas y, con el fin de obtener dichos efectos, resulta necesario que el contenido de Cr no sea menor que un 16,0 %. No obstante, cuando el contenido de Cr sea excesivo, en particular a un nivel de contenido de un 22,0 % o más, el Cr rebaja la estabilidad de la fase austenítica a temperaturas elevadas y, con ello, provoca una disminución de la resistencia a la deformación plástica. Por tanto, el contenido de Cr se ajusta dentro de un intervalo de un 16,0 % a menos de un 22,0 %. El contenido de Cr es preferentemente de un 17,0 % o más. Además, el contenido de Cr es preferentemente no mayor que un 21,0 %, y más preferentemente no mayor que un 20,0 %.

Ni: de un 11,0 a un 16,0 %

Ni es un elemento esencial para garantizar una microestructura austenítica estable y también es un elemento

esencial para garantizar la estabilidad microestructural durante un período prolongado de uso y, con ello, obtener el nivel deseado de resistencia a la deformación plástica. Para obtener suficientemente estos efectos, el balance con el contenido de Cr mencionado anteriormente resulta importante y, en consideración del valor límite inferior del contenido de Cr en la presente invención, es necesario ajustar el contenido de Ni a no menos de un 11,0 %. Por otra parte, la adición de Ni elemental costoso en una cantidad que no sea mayor que un 16,0 % tiene como resultado un aumento de coste. Por tanto, el contenido de Ni se ajusta en un intervalo de un 11,0 a un 16,0 %. El contenido de Ni es preferentemente no menor que un 11,8 % y es preferentemente no mayor que un 14,3 %.

Mo: de un 2,5 a un 5,0 %

Mo se disuelve en la matriz y es un elemento que contribuye a la mejora de la resistencia a temperatura elevada, en particular para mejorar la resistencia a la deformación plástica a temperaturas elevadas. Mo también tiene una acción que evita la precipitación de frontera de grano de los carburos de Cr. Además, Mo se une con S en un entorno de uso para formar una película de revestimiento de sulfuro y, con ello, contribuye a mejorar la resistencia a la corrosión por ácido nafténico. Para obtener estos efectos, es necesario contener un 2,5 % o más de Mo. No obstante, si el contenido de Mo es demasiado elevado, por el contrario, Mo reduce la resistencia a la deformación plástica debido a que la estabilidad de la fase de austenita disminuye. En particular, si el contenido de Mo es mayor que un 5,0 %, existe una marcada reducción de la resistencia a la deformación plástica. Por tanto, el contenido de Mo se ajusta dentro del intervalo de un 2,5 a un 5,0 %. El contenido de Mo es preferentemente no menor que un 2,8 % y es preferentemente no mayor que un 4,5 %.

Como se ha descrito anteriormente, el elemento que participa directamente en la mejora de la resistencia a la corrosión por ácido nafténico es Mo disuelto. Si la cantidad de Mo que está presente como precipitado es excesiva, no solo existe una cantidad insuficiente de Mo disuelto para servir como material para una película de revestimiento de sulfuro, sino que la formación de la película de revestimiento también se ve impedida. Por tanto, además de que el contenido de Mo esté dentro del intervalo anteriormente mencionado, es necesario que la proporción de la cantidad disuelta con respecto a la cantidad total de Mo cumpla la siguiente fórmula (i).

$$M_{\text{oss}}/M_{\text{o}} \geq 0,98 \quad (\text{i})$$

Donde, cada símbolo de un elemento de la fórmula (i) representa un contenido (% en masa) del elemento correspondiente que está presente en el acero, y M_{oss} representa el contenido de Mo (% en masa) que está disuelto en el acero.

De forma adicional, además de la proporción de la cantidad disuelta con respecto a la cantidad total de Mo, es posible mejorar de forma rentable la resistencia frente a la corrosión por ácido nafténico incorporando un balance apropiado con respecto a los contenidos de Ni y Cr. Por tanto, con respecto a la relación entre la proporción de la cantidad disuelta con respecto a la cantidad total de Mo y los contenidos de Ni y Cr, también es preferible que el valor de R_1 definido por medio de la fórmula (ii) siguiente cumpla la fórmula (iii) siguiente.

$$R_1 = 0,25 \text{ Ni} + 0,2 \text{ Cr} + (\text{Mo} \times (M_{\text{oss}}/M_{\text{o}}))^{1,45} \quad (\text{ii})$$

$$R_1 \geq 10,2 \quad (\text{iii})$$

Donde, cada símbolo de un elemento de la fórmula (ii) representa un contenido (% en masa) del elemento correspondiente que está presente en el acero, y M_{oss} representa el contenido de Mo (% en masa) que está disuelto en el acero.

N: un 0,07 % o más y menos de un 0,15 %

N es un elemento que estabiliza la fase de austenita, y es un elemento que se disuelve en la matriz y precipita en forma de carbonitruros finos dentro de los granos y, con ello, resulta eficaz para mejorar la resistencia a la deformación plástica. Con el fin de obtener de manera suficiente estos efectos, se requiere que el contenido de N no sea menor que un 0,07 %. No obstante, cuando el contenido de N es una cantidad excesiva de un 0,15 % o más, se forman nitruros de Cr sobre las fronteras de grano y, por tanto, la resistencia a la corrosión por ácido nafténico se ve deteriorada debido a la sensibilización resultante. Por tanto, se ajusta el contenido de N dentro de un intervalo de un 0,07 a menos de un 0,15 %. Preferentemente, el contenido de N no es menor que un 0,09 % y es preferentemente no mayor que un 0,14 %.

Nb: de un 0,20 a un 0,50 %

Nb es un elemento de fijación de C. Cuando Nb y C se unen para formar carburos y los carburos precipitan dentro de los granos, la precipitación de la frontera de grano de los carburos de Cr queda inhibida y se evita la sensibilización, y además es posible garantizar niveles elevados de resistencia a la corrosión. Además, los carburos de Nb que precipitan de forma fina dentro de los granos también contribuyen a la mejora de la resistencia a la deformación plástica. Para garantizar una excelente resistencia a la corrosión por ácido nafténico, el contenido de Nb se ajusta para que no sea menor que un 0,20 %.

5 No obstante, cuando el contenido de Nb es excesivo, los carburos precipitan de forma excesiva dentro de los granos y la deformación intergranular queda impedida, lo cual conduce a una concentración de tensión adicional sobre la interfaz de frontera de grano que experimenta fragilidad por segregación de los elementos de impureza. En particular, cuando el contenido de Nb es mayor que un 0,5 %, los efectos anteriormente mencionados se vuelven significativos. Por tanto, con el fin de garantizar un nivel elevado de resistencia a la corrosión, el contenido de Nb se ajusta en un valor de un 0,20 a un 0,50 %. Preferentemente, el contenido de Nb no es menor que un 0,25 %, y es preferentemente no mayor que un 0,45 %.

Al: de un 0,005 a un 0,040 %

10 Al es un elemento que se añade en forma de desoxidante, y es necesario que la composición química incorpore un contenido de Al no menor que un 0,005 %. No obstante, si está presente más de un 0,040 % de Al, la precipitación de compuestos intermetálicos se ve favorecida, y la tenacidad y la resistencia SCC frente a poli(ácido tiónico) se ven deterioradas, durante un período largo de uso. Por tanto, el contenido de Al se ajusta dentro de un intervalo de un 0,005 a un 0,040 %. El contenido de Al preferentemente no es menor que un 0,008 % y preferentemente no es menor que un 0,035 %.

15 Sn: de un 0 a un 0,080 %

Zn: de un 0 a un 0,0060 %

Pb: de un 0 a un 0,030 %

20 Aunque Sn, Zn y Pb se tratan normalmente como elementos de impureza que son elementos que afectan negativamente a la calidad del acero, dado que estos elementos presentan elevada afinidad frente a S y son elementos eficaces para mejorar la resistencia a la corrosión por ácido nafténico, pueden estar presentes según sea necesario. No obstante, si estos elementos están presentes en exceso, favorecen la corrosión intergranular y provocan una disminución de la resistencia de frontera de grano, y, por tanto, por el contrario, provocan un deterioro de la resistencia a la corrosión por ácido nafténico.

25 Por tanto, los contenidos de Sn, Zn y Pb se ajustan en un 0,080 % o menos, un 0,0060 % o menos y un 0,030 % o menos, respectivamente. Preferentemente, el contenido de Sn es de un 0,050 % o menos, el contenido de Zn es preferentemente de un 0,0055 % o menos, y el contenido de Pb es preferentemente de un 0,025 % o menos. Cuando se desea obtener los efectos anteriormente mencionados, el contenido de Sn es preferentemente de un 0,002 % o más, el contenido de Zn es preferentemente de un 0,0002 % o más y el contenido de Pb es preferentemente de un 0,0005 % o más.

30 Nótese que, para mejorar la resistencia a la corrosión por ácido nafténico sin afectar negativamente a la calidad del acero de manera que se tenga en consideración los respectivos grados de afinidad frente a S de Zn y Pb, preferentemente el valor L definido por la fórmula (iv) siguiente cumple la fórmula (v) siguiente.

$$L = 7,6 \text{ Sn}^{0,18} + 9,5 \text{ Pb}^{0,18} + 12,8 \text{ Zn}^{0,2} \quad (\text{iv})$$

$$1,8 \leq L \leq 13,9 \quad (\text{v})$$

35 Donde, cada símbolo de un elemento de la fórmula (iv) representa un contenido (% en masa) del elemento correspondiente que está presente en el acero.

40 Como se ha descrito anteriormente, la proporción de la cantidad disuelta con respecto a la cantidad total de Mo, y también los contenidos de Ni y Cr, así como también los contenidos de Sn, Zn y Pb afectan a la resistencia a la corrosión por ácido nafténico del acero. Por tanto, resulta deseable diseñar la composición de manera que se tenga en cuenta el balance entre estos elementos. De este modo, con respecto a la relación entre los contenidos de estos elementos, es preferible que el valor de R₂ definido por medio de la fórmula (vi) siguiente cumpla la fórmula (vii) siguiente.

$$R_2 = R_1 + (L+5,1)/3 \quad (\text{vi})$$

$$R_2 \geq 12,0 \quad (\text{vii})$$

45 Donde, R₁ en la fórmula (vi) es un valor definido por medio de la fórmula anteriormente mencionada (ii), y L es un valor definido por medio de la fórmula anteriormente mencionada (iv).

(B) Micro-estructura de acero

Número de tamaño de grano: 7,0 o más

No se contempla una limitación de forma particular con respecto a la micro-estructura del acero inoxidable austenítico de acuerdo con la presente invención. No obstante, si los granos de cristal son bastos, aumenta la susceptibilidad a las fisuras por HAZ durante la soldadura, y además es preferible que el número de tamaño promedio de grano en la parte interna del acero tal y como se define por medio de ASTM E112 sea de 7,0 o más.

5 Nótese que, aunque no se contempla de forma particular una limitación con respecto al límite superior del número de tamaño de grano, debido a que la resistencia a la deformación plástica disminuye si los granos del cristal son demasiado finos, el número de tamaño de grano en la parte interna del acero preferentemente no es mayor que 9,5.

(C) Método de producción

10 Aunque no existen limitaciones particulares con respecto a las condiciones para producir el acero inoxidable austenítico de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, el acero inoxidable austenítico se puede producir usando el método descrito con anterioridad.

15 Se funde un acero que tiene la composición química descrita anteriormente en un horno, y posteriormente se prepara un lingote a partir del acero fundido. Inmediatamente después de calentar el lingote, se somete a forja para formar un tocho. En este momento, debido a que tiene lugar la segregación de Mo, se lleva a cabo un tratamiento térmico para difundir Mo y eliminar la segregación. La temperatura de calentamiento en dicho momento está preferentemente dentro del intervalo de más de 1260 °C a no más de 1370 °C. Esto es porque, si la temperatura de calentamiento es de 1260 °C o menos, existe riesgo de que no resulte posible disolver el Mo segregado, aunque, por otra parte, si la temperatura de calentamiento es mayor que 1370 °C, tiene lugar la fusión de la frontera de grano y el procesado posterior resulta difícil de llevar a cabo.

20 Preferentemente, el tiempo de calentamiento se ajusta en 8 horas o más. Esto es porque, si el tiempo de calentamiento es menor que 8 horas, existe riesgo de que la segregación de Mo continúe incluso si el tocho se calienta a una temperatura de más de 1260 °C. Nótese que, aunque no sea necesario ajustar un límite particular con respecto al límite superior del tiempo de calentamiento, preferentemente el tiempo de calentamiento no es mayor que 20 horas, ya que la eficacia de rentabilidad se deteriora si el tiempo de calentamiento es demasiado elevado.

25 Llevando a cabo al tratamiento térmico anteriormente mencionado, es posible aumentar la proporción de la cantidad disuelta de Mo y cumplir la fórmula anterior (i).

El procesado en caliente se lleva a cabo sobre el tocho que experimenta el tratamiento térmico anteriormente mencionado. Aunque se puede llevar a cabo el procesado en caliente sobre el tocho tal y como se obtiene después del tratamiento térmico, en caso de que el contenido de Ni sea bajo, queda algo de ferrita- δ y la elaborabilidad en caliente disminuye de forma notable y, por tanto, es preferible enfriar el tocho, antes de llevar a cabo el procesado en caliente. Aunque la tasa de enfriamiento en dicho momento no esté particularmente limitada, es preferible permitir el enfriamiento del tocho, desde el punto de vista de eficacia de rentabilidad. Nótese que incluso si Mo que se ha disuelto se enfría lentamente en el proceso de enfriamiento anteriormente mencionado, Mo no experimenta de nuevo segregación.

35 Cuando se lleva a cabo el procesado en caliente anteriormente mencionado, es necesario llevar a cabo el procesado en caliente en las siguientes condiciones. Por ejemplo, tras mantener el tocho durante 2 a 10 horas en un intervalo de temperaturas de 1100 a 1250 °C, se puede llevar a cabo el procesado en caliente de manera tal que la temperatura de acabado esté dentro del intervalo de 960 a 1150 °C. Si la temperatura de procesado en caliente anteriormente mencionada es menor que 960 °C, no solo disminuye la ductilidad del material, sino que la solubilidad de Mo también resulta insuficiente, y no es posible obtener la resistencia a la corrosión por ácido nafténico. Tras el procesado en caliente, se puede llevar a cabo el procesado en frío con el objetivo de mejorar la precisión dimensional o similar. Además, de acuerdo con la necesidad, se puede llevar a cabo un tratamiento térmico de reblandecimiento antes del procesado en frío. Con el fin de hacer que el número de tamaño de grano en la parte interna del acero sea de 7,0 o más, por ejemplo, es preferible llevar a cabo el procesado en frío en condiciones tales que la reducción de área sea de un 30 % o más.

Tras llevar a cabo el procesado en caliente y, dependiendo del caso, adicionalmente, se lleva a cabo el procesado en frío, se lleva a cabo un tratamiento térmico final con el objetivo de eliminar la tensión que se introdujo por medio del procesado y, de este modo, hacer que la calidad del acero sea uniforme en la dirección de espesor de la pared. Para obtener una micro-estructura de acero de grano fino en la que el número de tamaño de grano en la parte interna del acero sea de 7,0 o más, por ejemplo, es preferible calentar el acero dentro de un intervalo de temperatura de 1000 a 1100 °C durante no menos de 3 minutos. Tras el tratamiento térmico final, preferentemente el acero se enfría rápidamente por medio de un método tal como enfriamiento con agua.

55 Sometiendo el acero inoxidable austenítico producido por medio del método anterior a diversos tipos de procesado, es posible producir un material de acero, una tubería de acero, una placa de acero, una barra de acero, una varilla de alambre, un acero forjado, una válvula, una junta, un consumible para soldadura y similares. Nótese que, debido a que Mo que se ha disuelto una vez no se segrega de nuevo cuando se lleva a cabo el procesado anteriormente mencionado, se considera que el efecto del mismo sobre la resistencia a la corrosión por ácido nafténico es extremadamente pequeño.

A continuación, la presente invención se describe específicamente por medio de los ejemplos, aunque la presente invención no se limite a los mismos.

Ejemplos

5 Se fundieron aceros que tenían composiciones químicas que se proporcionan en la Tabla 1 usando un horno de fusión de inducción de vacío (VIM) y se prepararon lingotes a partir de los aceros fundidos. Posteriormente, con respecto a los Ensayos Nos. 1, 3, 5 a 10, 13, 14, 16 a 18, 20 a 24, 26, 28 a 34 y 37 a 39, inmediatamente después de calentar los lingotes a 1200 °C, se conformaron los lingotes en tochos que tenían una anchura de 100 mm y un espesor de 50 mm por medio de forja. Entre las respectivas muestras de ensayo mencionadas anteriormente, con respecto a los Nos. de Ensayo 1, 3, 5 a 10, 13, 14, 16 a 18, 20, 31, 34 y 37 a 39, para evitar la segregación de Mo, como se muestra en la Tabla 2, se calentaron las muestras de ensayo durante 8 horas o más a una temperatura de más de 1260 °C. Con respecto al Ensayo N.º 32, se calentó la muestra de ensayo durante 8 horas a 1260 °C. Para el Ensayo N.º 33, se calentó la muestra de ensayo durante 7 horas a 1265 °C. Las otras muestras de ensayo no se sometieron a tratamiento térmico particular.

15 Posteriormente, se laminó en caliente cada tocho a una temperatura de acabado dentro del intervalo de 900 a 1150 °C, y se conformó para dar lugar a una placa de acero que tenía una anchura de 100 mm y un espesor de 22 mm. Se sometieron las placas de ensayo a tratamiento térmico de reblandecimiento en condiciones de temperatura de 1080 ± 20 °C durante 20 a 30 minutos, seguido inmediatamente de enfriamiento con agua, y posteriormente se sometieron a laminado en frío para producir placas de acero que tenían una anchura de 100 mm y un espesor de 15,4 mm. Se sometieron estas placas de acero a un tratamiento térmico final en condiciones de temperatura de 1080 ± 20 °C durante 3 a 10 minutos, seguido inmediatamente de enfriamiento con agua para formar placas de acero inoxidable austenítico.

25 Además, los Ensayos Nos. 2, 4, 11, 12, 15, 19, 25, 27, 35 y 36, se llevó a cabo la forja inmediatamente después del calentamiento del lingote a 1200 °C. Para los Ensayos Nos. 2, 11, 19, 27 y 36, se conformó el lingote para dar lugar a un tocho que tenía un diámetro de 320 mm, y para los Ensayos Nos. 4, 12, 15, 25 y 35, se conformó el lingote para dar lugar a un tocho que tenía un diámetro de 287 mm. Entre las respectivas muestras de ensayo mencionadas anteriormente, para los Ensayos Nos. 2, 4, 11, 12, 15, 19 y 35, se calentaron las muestras de ensayo durante no más de 8 horas a una temperatura de no más de 1260 °C como se muestra en la Tabla 2 para evitar la segregación de Mo. Para el Ensayo N.º 36, se calentó la muestra de ensayo durante 7 horas a 1350 °C. Las otras muestras de ensayo no se sometieron a ningún tratamiento térmico particular.

30 Posteriormente, para los Ensayos Nos. 2, 11, 19, 27 y 36, se conformó cada tocho para dar lugar a un tocho hueco que tenía un diámetro de 314 mm y un diámetro interno de 47 mm, y para los Ensayos Nos. 4, 12, 15, 25 y 35, se conformó cada tocho para dar lugar a un tocho hueco que tenía un diámetro de 281 mm y un diámetro interno de 47 mm.

35 Se sometió cada uno de los tochos huecos conformados de este modo a un proceso de extrusión a una temperatura de 1250 °C a 1300 °C, y se conformaron para dar lugar a una tubería de acero que tenía un diámetro de 219,5 mm y un espesor de pared de 18,3 mm para los Ensayos Nos. 2, 11, 19, 27 y 36, y se conformaron para dar lugar a una tubería de acero que tenía un diámetro de 168,7 mm y un espesor de pared de 7,0 mm para los Ensayos Nos. 4, 12, 15, 25 y 35. Se llevó a cabo el enfriamiento con agua inmediatamente después del proceso de extrusión anteriormente mencionado. Tras el enfriamiento con agua, se sometieron las tuberías de acero a un tratamiento térmico final en condiciones de una temperatura de 1000 a 1100 °C y un período de tiempo de 3 a 10 minutos. Se llevó a cabo el enfriamiento con agua de nuevo inmediatamente después del tratamiento térmico final, para obtener de este modo tuberías de acero inoxidable austenítico.

45

Tabla 1

Acero N.º	Composición química (en % en masa, balance: Fe e impurezas)													
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Al	Sn	Zn	Pb
1	0,010	0,29	0,92	0,025	0,016	19,8	14,9	5,0	0,07	0,28	0,010	0,047	0,0005	0,0007
2	0,015	0,72	1,05	0,040	0,003	18,3	14,0	5,0	0,10	0,30	0,014	0,046	0,0003	0,0033
3	0,011	0,94	0,77	0,033	0,026	19,4	13,9	4,5	0,08	0,21	0,015	0,031	0,0005	0,0280
4	0,011	0,39	1,32	0,027	0,001	20,1	14,4	3,4	0,12	0,22	0,012	0,018	0,0002	0,0019
5	0,015	0,52	1,51	0,034	0,008	16,1	11,7	3,9	0,12	0,40	0,015	0,002	0,0032	0,0025

ES 2 798 429 T3

Tabla 1 (continuación)

Acero Nº.	Composición química (en % en masa, balance: Fe e impurezas)													
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Al	Sn	Zn	Pb
6	0,012	0,18	0,90	0,011	0,017	21,4	11,1	3,5	0,13	0,46	0,015	0,051	0,0055	0,0021
7	0,007	0,54	1,44	0,012	0,007	18,7	14,1	3,0	0,14	0,35	0,011	0,028	0,0019	0,0300
8	0,007	0,18	1,53	0,008	0,001	17,9	12,8	3,2	0,11	0,34	0,024	0,054	0,0011	0,0006
9	0,012	0,35	1,22	0,038	0,018	18,5	13,6	2,8	0,12	0,21	0,015	0,018	0,0017	0,0250
10	0,005	0,77	1,89	0,025	0,019	16,5	12,1	3,1	0,10	0,33	0,010	0,074	0,0035	0,0110
11	0,010	0,12	1,45	0,029	0,024	18,1	13,8	2,8	0,13	0,37	0,030	0,037	0,0029	0,0055
12	0,008	0,15	1,52	0,049	0,028	17,9	12,8	2,9	0,09	0,36	0,013	0,017	0,0019	0,0048
13	0,015	0,18	0,60	0,021	0,005	17,2	11,5	3,0	0,12	0,33	0,011	0,002	0,0044	0,0140
14	0,008	0,25	1,65	0,016	0,010	16,9	11,5	2,5	0,13	0,33	0,028	-	-	-
15	0,009	0,40	1,44	0,020	0,021	17,0	11,1	2,6	0,14	0,33	0,015	-	0,0022	-
16	0,009	0,35	1,51	0,011	0,028	19,6	12,8	2,7	0,10	0,25	0,018	-	-	-
17	0,010	0,80	1,10	0,025	0,026	16,2	11,9	2,6	0,13	0,32	0,010	0,060	0,0056	0,0252
18	0,005	0,59	0,90	0,014	0,017	17,1	15,9	3,7	0,09	0,44	0,012	-	-	-
19	0,008	0,32	1,47	0,018	0,025	16,8	11,2	3,2	0,14	0,30	0,015	-	0,0011	0,0015
20	0,009	0,42	0,78	0,025	0,026	17,0	11,8	2,5	0,11	0,22	0,035	0,006	0,0055	0,0285
21	0,010	0,33	1,82	0,028	0,027	17,9	11,1	3,1	0,10	0,21	0,016	-	0,0044	0,0200
22*	0,006	0,66	1,25	0,018	0,023	13,5*	9,7*	3,2	0,12	0,25	0,018	-	-	-
23*	0,007	0,65	1,54	0,047	0,011	14,7*	10,5*	3,1	0,09	0,44	0,029	0,021	0,0008	0,0006
24*	0,010	0,57	0,89	0,018	0,020	18,7	11,5	2,0*	0,14	0,45	0,010	-	0,0030	-
25	0,012	0,20	1,10	0,011	0,008	16,1	11,5	2,6	0,13	0,40	0,014	0,007	-	0,0005
26*	0,010	0,72	1,79	0,037	0,020	16,3	11,8	2,3*	0,10	0,29	0,015	-	-	-
27*	0,009	0,80	1,58	0,022	0,013	15,2*	10,4*	2,6	0,10	0,24	0,008	-	-	0,0220
28*	0,008	0,30	0,88	0,019	0,015	15,2*	11,2	2,1*	0,09	0,28	0,015	0,005	0,0020	-
29*	0,009	0,51	1,31	0,048	0,025	14,9*	10,7*	2,2*	0,14	0,35	0,012	-	-	-
30*	0,005	0,51	0,85	0,011	0,010	15,8*	10,9*	1,5*	0,10	0,44	0,038	0,041	0,0009	0,0015
31*	0,009	0,34	1,36	0,006	0,005	20,4	15,6	2,4*	0,12	0,28	0,035	0,035	0,0052	0,0222
32	0,010	0,70	1,53	0,020	0,015	18,0	12,5	2,6	0,11	0,30	0,014	0,005	-	0,0012
33	0,015	0,79	1,11	0,010	0,008	20,3	11,2	3,2	0,14	0,33	0,015	-	0,0048	0,0052
34*	0,009	0,58	2,05*	0,030	0,007	18,8	14,6	2,5	0,12	0,42	0,015	-	-	-
35*	0,014	1,05*	1,00	0,011	0,002	16,0	11,1	2,7	0,08	0,22	0,012	0,067	0,0056	0,0240
36	0,008	0,55	1,45	0,018	0,008	20,1	15,8	4,2	0,10	0,30	0,015	-	-	-
37*	0,011	0,29	1,18	0,030	0,001	18,5	15,4	3,5	0,22*	0,29	0,028	0,065	0,0060	0,0262
38*	0,018*	0,66	1,89	0,025	0,011	16,2	11,5	2,6	0,12	0,40	0,011	0,045	0,0049	0,0220
39	0,010	0,30	1,59	0,038	0,012	17,3	12,5	3,6	0,14	0,22	0,014	0,055	0,0005	0,0042

* indica que las condiciones no cumplen las definidas por la presente invención.

Se sometieron a electrólisis aproximadamente 0,4 g de cada una de las muestras de ensayo anteriormente mencionadas en un electrolito de 10 % de acetilacetona-1 % de cloruro de tetrametilamonio-metanol, para un valor de corriente de 20 mA/cm². Posteriormente, se filtró la disolución de la muestra de ensayo sometida a electrólisis usando un filtro de 0,2 μm, y se sometió el residuo a descomposición ácida usando un ácido mixto que consistía en ácido sulfúrico + ácido fosfórico + ácido nítrico + ácido perclórico. La cantidad residual de Mo se determinó a continuación usando un espectrofotómetro de emisión ICP, y se determinó la solubilidad de Mo restando la cantidad residual de Mo de la cantidad de Mo (valor de análisis en cuchara) en el acero fundido. A continuación, se calculó la proporción de la cantidad disuelta (MO_{SS}/Mo) con respecto a la cantidad total de Mo.

Además, se calcularon un valor R₁ definido por medio de la fórmula (ii) siguiente, un valor L definido por medio de la fórmula (iv) siguiente, y un valor R₂ definido por medio de la fórmula (vi) siguiente, en base a la relación con la composición química.

$$R_1 = 0,25 \text{ Ni} + 0,2 \text{ Cr} + (\text{Mo} \times (\text{MO}_{\text{SS}}/\text{Mo}))^{1,45} \quad (\text{ii})$$

$$L = 7,6 \text{ Sn}^{0,18} + 9,5 \text{ Pb}^{0,18} + 12,8 \text{ Zn}^{0,2} \quad (\text{iv})$$

$$R_2 = R_1 + (L - 5,1)/3 \quad (\text{vi})$$

A continuación, para cada una de las muestras de ensayo mencionadas anteriormente, se extrajo una muestra de ensayo para observación de la micro-estructura a partir de una parte interna, y tras el pulido de un corte transversal en la dirección longitudinal usando papel Emery y pulido, se llevó a cabo el ataque químico usando un ácido mixto, después de lo cual se observó la superficie usando un microscopio óptico. Se determinó el número de tamaño de grano de la superficie de observación de acuerdo con un método de determinación llevado a cabo por medio de un método comparativo usando la placa I de vista convencional de tamaño de grano definida en ASTM E112. Nótese que el número promedio de tamaño de grano de la muestra de ensayo anteriormente mencionada para la observación de la micro-estructura se calculó por medio de extracción de 10 muestras de ensayo, de forma aleatoria, a partir de un espesor de pared total del acero, y posteriormente llevando a cabo la observación por medio de microscopio óptico con respecto a 10 campos visuales, y calculando el promedio de los respectivos números de tamaño de grano que se obtuvieron.

Además, se llevó a cabo un ensayo de corrosión por ácido nafténico que se describe a continuación y se calculó la tasa de corrosión (mm/año). En primer lugar, se extrajo de cada muestra de ensayo, se pulió la superficie de la parte con un papel de Emery n^o. 600 y se preparó una muestra de ensayo de corrosión que tenía una anchura de 10 mm y un espesor de 3 mm y una longitud de 30 mm.

Usando un autoclave, se sumergió cada muestra de ensayo de corrosión durante 48 horas en crudo de petróleo de calidad inferior a 135 Pa y 350 °C en atmósfera de nitrógeno (N). El crudo de petróleo de calidad inferior correspondió a un número total de ácido 6 definido en ASTM D664-11a. Se tomó la muestra de ensayo de corrosión después del transcurso de 48 horas. Nótese que, a medida que avanzó el ensayo de corrosión se consumió el crudo de petróleo de calidad inferior y el valor TAN disminuyó y, por tanto, después de sumergir la muestra de ensayo de corrosión durante 24 horas tuvo lugar el intercambio completo de crudo de petróleo de calidad inferior por nuevo crudo de petróleo de calidad inferior utilizando una salida de drenaje y un puerto de entrada del autoclave, y después de llevar a cabo el ensayo de inmersión durante un total de 48 horas se tomó la muestra de ensayo de corrosión del interior del autoclave.

El hollín se adhirió de manera firme a la muestra de ensayo de corrosión antes de sacarla del interior del autoclave. Por tanto, después de llevar a cabo un tratamiento de granallado usando alúmina durante 5 segundos y retirar el hollín adherido de manera firme, se sometió el hollín restante a decapado en una disolución de amonio de ácido cítrico a 100 °C durante 60 minutos y, de este modo, se retiró de la muestra de ensayo de corrosión. A continuación, se llevó a cabo una limpieza de ultrasonidos usando acetona durante 3 minutos. Posteriormente, se midió el peso de la muestra de ensayo por corrosión antes del ensayo y el peso de la muestra de ensayo de corrosión después de la mencionada limpieza por ultrasonidos, y se calculó la diferencia entre los pesos medidos como pérdida por corrosión. La tasa de corrosión se determinó posteriormente, en base al área superficial y el peso específico de la muestra de ensayo de corrosión y el período de tiempo de ensayo.

Los resultados de estos ensayos se muestran de manera colectiva en la Tabla 2. Nótese que, en la presente invención, se evaluó la resistencia a la corrosión por ácido nafténico como excelente en caso de que la tasa de corrosión no fuera mayor que 1,50 mm/año.

Tabla 2

Nº Ensayo	Nº Acero	Etapa de tratamiento térmico		Etapa de procesado en caliente	Etapa final de tratamiento térmico		Mo _{SS} /Mo	Valor R ₁ #1	Valor L ₂ #2	Valor R ₂ #3	Número de tamaño de grano	Tasa de corrosión (mm/año)	
		Temp. de tratamiento† térmico (°C)	Tiempo de tratamiento † térmico (h)	Temp. de acabado en caliente (°C)	Temperatura final de tratamiento térmico (°C)	Tiempo final de tratamiento térmico (h)							
1	1	1291	8	1020	1080	3	0,99	17,9	9,8	19,4	7,5	0,84	Ejemplo de la invención
2	2	1310	8	-	1090	4	1,00	17,5	10,3	19,2	7,2	0,86	
3	3	1262	8	960	1080	9	0,98	16,0	11,9	18,2	7,2	0,94	
4	4	1286	8	-	1020	3	0,98	13,3	9,1	14,7	8,8	1,17	
5	5	1298	8	1130	1080	8	1,00	13,3	9,8	14,9	7,6	1,19	
6	6	1302	9	1150	1080	3	0,98	13,0	12,1	15,4	7,8	1,21	
7	7	1368	8	980	1080	3	1,00	12,2	12,7	14,7	7,6	1,32	
8	8	1282	16	1150	1080	8	0,99	12,0	10,3	13,8	7,0	1,33	
9	9	1265	8	1140	1080	3	1,00	11,6	12,2	13,9	7,2	1,40	
10	10	1311	8	1080	1080	4	1,00	11,5	13,1	14,2	7,4	1,41	
11	11	1288	8	-	1020	6	0,98	11,4	11,9	13,7	8,5	1,41	
12	12	1320	8	-	1050	3	1,00	11,5	10,9	13,4	8,0	1,42	
13	13	1330	8	1020	1080	3	0,98	11,4	11,2	13,1	7,2	1,47	
14	14	1290	8	1120	1080	5	0,98	9,9	0,0	8,2	7,2	1,50	
15	15	1265	8	-	1050	6	0,98	10,1	3,8	9,6	7,4	1,47	
16	16	1312	8	1110	1080	5	1,00	11,3	0,0	9,6	7,2	1,42	
17	17	1265	8	1140	1080	5	0,98	10,1	14,0	13,1	7,0	1,47	
18	18	1285	8	1120	1060	3	1,00	14,1	0,0	12,4	8,0	1,39	
19	19	1290	20	-	1080	6	0,99	11,5	6,2	11,9	7,0	1,47	
20	20	1265	16	980	1100	6	0,98	10,0	12,6	12,5	6,6	1,46	
21	21	.. †	.. †	1120	1080	3	0,73*	9,6	9,0	10,9	7,3	1,72	
22	22*	.. †	.. †	1060	1080	6	0,88*	9,6	0,0	7,9	7,4	1,77	
23	23*	.. †	.. †	990	1080	8	0,81*	9,4	9,4	10,8	7,5	1,81	
24	24*	.. †	.. †	950	1080	8	0,92*	9,0	4,0	8,7	7,8	1,88	
25	25	.. †	.. †	-	1030	4	0,67*	8,3	5,5	8,5	9,2	2,03	
26	26*	.. †	.. †	1130	1080	5	0,70*	8,2	0,0	6,5	7,0	2,09	
27	27*	.. †	.. †	-	1080	4	0,71*	8,1	4,8	8,0	6,9	2,16	
28	28*	.. †	.. †	1080	1080	5	0,78*	7,9	6,6	8,4	7,2	2,18	
29	29*	.. †	.. †	1000	1080	8	0,77*	7,8	0,0	6,1	7,4	2,24	
30	30*	.. †	.. †	960	1080	3	0,87*	7,4	10,4	9,1	7,4	2,35	
31	31*	1322	8	1020	1080	5	1,00	11,5	13,4	14,3	7,6	1,75	
32	32	1260	8	1100	1080	5	0,92*	10,3	5,8	10,5	7,4	1,85	
33	33	1265	7	1130	1090	3	0,92*	11,6	8,1	12,6	7,3	1,73	
34	34*	1290	10	970	1080	3	0,98	11,1	0,0	9,4	8,8	1,54	
35	35*	1295	8	-	1090	5	0,99	10,1	14,1	13,1	7,0	1,59	
36	36	1350	7	-	1010	6	0,97*	15,6	0,0	13,9	9,6	1,70	
37	37*	1310	15	1150	1080	7	1,00	13,7	14,2	16,7	7,2	1,52	
38	38*	1355	8	1100	1090	3	1,00	10,1	13,5	12,9	7,2	1,57	
39	39	1290	8	900	1080	5	0,94*	12,4	10,9	14,4	7,0	1,55	

* indica que las condiciones no cumplen las definidas por la presente invención.

5 † significa un tratamiento de calentamiento para evitar la segregación de Mo tras la forja en caliente.

‡ significa que el tratamiento térmico se no lleva a cabo.

#1 $R_1 = 0,25 Ni + 0,2 Cr + (Mo \times (Mo_{SS}/Mo))^{1,45}$ (ii)

#2 $L = 7,6Sn^{0,18} + 9,5Pb^{0,18} + 12,8 Zn^{0,12}$ (iv)

10 #3 $R_2 = R_1 + (L-5,1)/3$ (vi)

En referencia a la Tabla 1 y 2, en los Ensayos Nos. 1 a 20 que cumplen los requisitos de la composición química definida por medio de la presente invención y la fórmula $M_{055}/Mo \geq 0,98$, la tasa de corrosión no fue mayor que 1,50 mm/año, y fue posible obtener la resistencia deseada frente a la corrosión por ácido nafténico.

5 Entre los Ensayos Nos. 1 a 20, se confirmó que la tasa de corrosión tendió a ser elevada en los Ensayos Nos. 14 a 20 en los cuales uno o más del valor de R_1 , el valor L y el valor R_2 no cumplieron el intervalo preferido definido por medio de la presente invención. En particular, se confirmó que la tasa de corrosión en el Ensayo N^o. 14, en el que ni el valor de R_1 , ni el valor de L ni el valor de R_2 cumplieron el intervalo preferido definido por la presente invención, fue de 1,50 mm/año, fue la tasa de corrosión más elevada entre las muestras de ensayo que cumplían las condiciones definidas por la presente invención.

10 Se considera que debido a que el valor de R_1 viene determinado por medio de la fórmula que está compuesta por elementos que tienen una influencia significativa sobre la resistencia a la corrosión por ácido nafténico, tales como Cr y Mo, existe tendencia a que la tasa de corrosión aumente en caso de que el valor de R_1 no cumpla el intervalo preferido. Además, se considera que cuando el valor de L es mayor que el límite superior, el componente en exceso, por el contrario, favorece la corrosión intergranular, y por tanto un valor de L que es mayor que el límite superior
15 provoca el aumento de la tasa de corrosión.

Por otra parte, en los Ensayos Nos. 21 a 39 que no cumplieron las condiciones definidas por medio de la presente invención, la tasa de corrosión no fue mayor que 1,50 mm/año y, con ello, el resultado fue que la resistencia a la corrosión por ácido nafténico fue inferior. En particular, en un caso en el que el contenido de Mo es menor que el valor límite inferior definido por medio de la presente invención, un caso en el que la temperatura de calentamiento referida a la difusión de Mo es baja, o un caso en el que el tiempo de calentamiento es reducido, la tasa de corrosión
20 es de 1,70 mm/año o más, como en los Ensayos Nos. 21 a 33 y el Ensayo N.º 36 y, de este modo, el resultado fue que la resistencia a la corrosión fue inferior. Se considera que el motivo para esto es que Mo tiene una influencia particularmente grande sobre la resistencia a la corrosión por ácido nafténico.

Aplicabilidad industrial

25 De acuerdo con la presente invención, es posible obtener un acero inoxidable austenítico que logre de manera compatible tanto excelente resistencia a la corrosión por ácido nafténico como eficacia de rentabilidad sin provocar el deterioro del acero. El acero inoxidable austenítico de acuerdo con la presente invención resulta apropiado para su uso, por ejemplo, como material de acero inoxidable austenítico en tuberías, un horno de calentamiento, una unidad de destilación, componentes del interior de una unidad, una bomba y un intercambiador de calor de una
30 planta de refinado de petróleo o similares. Por ejemplo, el material de acero inoxidable austenítico es una tubería de acero, una placa de acero, una barra de acero, una varilla de alambre, un acero forjado, una válvula, una junta o un consumible para soldadura.

REIVINDICACIONES

1.- Un acero inoxidable austenítico que tiene una composición química que consiste, en porcentaje en masa, en

- 5 C: de un 0,005 a un 0,015 %,
 - Si: de un 0,02 a un 1,00 %,
 - Mn: de un 0,02 a un 2,00 %,
 - P: un 0,05 % o menos,
 - S: un 0,030 % o menos,
- 10 Cr: un 16,0 % o más y menos de un 22,0 %,
 - Ni: de un 11,0 a un 16,0 %,
 - Mo: de un 2,5 a un 5,0 %,
 - N: un 0,07 % o más y menos de un 0,15 %,
 - Nb: de un 0,20 a un 0,50 %,
- 15 Al: de un 0,005 a un 0,040 %,
 - Sn: de un 0 a un 0,080 %,
 - Zn: de un 0 a un 0,0060 %,
 - Pb: de un 0 a un 0,030 %, y
 - el balance: Fe e impurezas,
- 20 y que cumple la fórmula (i) siguiente:

$$M_{\text{OSS}}/M_{\text{O}} \geq 0,98 \quad \dots(i)$$

donde, Mo en la fórmula (i) representa un contenido (% en masa) de Mo presente en el acero, y Moss representa un contenido de Mo (% en masa) que se disuelve en el acero,

25 donde Moss se mide por medio de electrólisis de la muestra de ensayo; sometiendo el residuo a descomposición de ácido; determinando la cantidad residual de Mo usando un espectrofotómetro de emisión ICP; y determinando la solubilidad de Mo deduciendo la cantidad residual de Mo y la cantidad de Mo en el acero fundido de acuerdo con el valor de análisis de cuchara.

2.- El acero inoxidable austenítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:

30 en la composición química, el valor de R₁ definido por medio de la fórmula (ii) siguiente cumple la fórmula (iii) siguiente:

$$R_1 = 0,25 \text{ Ni} + 0,2 \text{ Cr} + (\text{Mo} \times (M_{\text{OSS}}/M_{\text{O}}))^{1,45} \quad (ii)$$

$$R_1 \geq 10,2 \quad (iii)$$

35 donde, cada símbolo de un elemento en la fórmula (ii) representa un contenido (% en masa) del elemento correspondiente que está presente en el acero, y Moss representa un contenido de Mo (% en masa) que se disuelve en el acero.

3.- El acero inoxidable austenítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:

la composición química contiene, en % en masa, uno o más elementos seleccionados entre:

- 40 Sn: de un 0,002 a un 0,080 %,
 - Zn: de un 0,0002 a un 0,0060 %, y
 - Pb: de un 0,0005 a un 0,030 %,

y un valor de L definido por medio de la fórmula (iv) siguiente que cumple la fórmula (v) siguiente:

$$L = 7,6 \text{ Sn}^{0,18} + 9,5 \text{ Pb}^{0,18} + 12,8 \text{ Zn}^{0,2} \quad (\text{iv})$$

$$1,8 \leq L \leq 13,9 \quad (\text{v})$$

donde, cada símbolo de un elemento de fórmula (iv) representa un contenido (% en masa) del elemento correspondiente que está presente en el acero.

5 4.- El acero inoxidable austenítico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que:

la composición química contiene, en % en masa, uno o más elementos seleccionados entre:

Sn: de un 0,002 a un 0,080 %,

Zn: de un 0,0002 a un 0,0060 %, y

Pb: de un 0,0005 % a un 0,030 %,

10 y un valor de L definido por medio de la fórmula (iv) siguiente que cumple la fórmula (v) siguiente:

$$L = 7,6 \text{ Sn}^{0,18} + 9,5 \text{ Pb}^{0,18} + 12,8 \text{ Zn}^{0,2} \quad (\text{iv})$$

$$1,8 \leq L \leq 13,9 \quad (\text{v})$$

donde, cada símbolo de un elemento de fórmula (iv) representa un contenido (% en masa) del elemento correspondiente que está presente en el acero.

15 5.- El acero inoxidable austenítico de acuerdo con la reivindicación 4, en el que:

en la composición química, el valor de R_2 definido por medio de la fórmula (vi) siguiente cumple la fórmula (vii) siguiente:

$$R_2 = R_1 + (L-5,1)/3 \quad (\text{vi})$$

$$R_2 \geq 12,0 \quad (\text{vii})$$

20 donde, R_1 en la fórmula (vi) es un valor definido por medio de la fórmula (ii) anterior, y L en la fórmula (vi) es un valor definido por medio de la fórmula (iv) anterior.

6.- El acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el acero inoxidable austenítico tiene una microestructura de acero en la que el número de tamaño de grano en una parte interna del acero, tal y como se define por medio de ASTM E112 es de 7,0 o más y 9,5 o menos.

25 7.- Un material de acero inoxidable austenítico que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8.- Una tubería de acero inoxidable austenítico, placa de acero inoxidable austenítico, barra de acero inoxidable austenítico o varilla de alambre inoxidable austenítica que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

30 9.- Un acero forjado inoxidable austenítico que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

10.- Una válvula inoxidable austenítica que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

35 11.- Una junta inoxidable austenítica que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

12.- Un consumible para soldadura inoxidable austenítico que incluye el acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

13.- Un método de producción de un acero inoxidable austenítico, que comprende:

40 una etapa de tratamiento térmico de calentamiento de un acero que tiene una composición química de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a 5 durante 8 horas o más en un intervalo de temperaturas de más de 1260 °C hasta no más de 1370 °C;

una etapa de procesado en caliente para someter el acero a procesado en caliente de manera tal que la temperatura de acabado esté dentro de un intervalo de 960 a 1150 °C; y

ES 2 798 429 T3

una etapa de tratamiento final de calentamiento del acero durante 3 minutos o más en un intervalo de temperaturas de 1000 a 1100 °C.

14.- El método de producción de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con la reivindicación 13, que además comprende:

- 5 una etapa de procesado en frío para llevar a cabo el procesado en frío, después del procesado en caliente, y antes del tratamiento térmico final, en condiciones tales que la reducción de área sea de un 30 % o más.