

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 846 875**

51 Int. Cl.:

C21D 8/02	(2006.01) C22C 38/18	(2006.01)
C21D 8/10	(2006.01) C22C 38/44	(2006.01)
C21D 9/08	(2006.01) C22C 38/46	(2006.01)
C21D 9/46	(2006.01) C22C 38/48	(2006.01)
C22C 38/00	(2006.01) C22C 38/50	(2006.01)
C22C 38/02	(2006.01) C22C 38/52	(2006.01)
C22C 38/04	(2006.01) C22C 38/54	(2006.01)
C22C 38/10	(2006.01) C21D 6/00	(2006.01)
C22C 38/12	(2006.01) C22C 38/06	(2006.01)
C22C 38/14	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2016** **E 16179114 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2020** **EP 3269831**

54 Título: **Tubo o tubería de acero sin costura martensítico con alto contenido de cromo resistente al calor con una combinación de alta resistencia a la rotura por fluencia y resistencia a la oxidación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.07.2021

73 Titular/es:

VALLOUREC TUBES FRANCE (50.0%)
27 Avenue du Général Leclerc
92100 Boulogne-Billancourt, FR y
VALLOUREC DEUTSCHLAND GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

FUCHSMANN, ARNO;
KOSCHLIG, BERNHARD;
SUBANOVIC, MARKO y
BENDICK, WALTER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 846 875 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 o tubería de acero sin costura martensítico con alto contenido de cromo resistente al calor con una combinación de alta resistencia a la rotura por fluencia y resistencia a la oxidación

- 5 La invención se refiere a tubos de acero sin costura martensíticos con alto contenido de cromo resistentes al calor para componentes que funcionan a temperaturas elevadas, es decir, entre 550 y 750 °C y tensiones elevadas. Los tubos o tuberías de acero según la invención se pueden utilizar en la industria de generación de energía, química y petroquímica.

Estado de la Técnica

- 10 Los materiales de acero ferrítico/martensítico con alto contenido de Cr se utilizan ampliamente en las centrales eléctricas modernas como tubos de recalentamiento/sobrecalentador y como tubos de vapor. La mejora adicional de la eficiencia neta de las centrales térmicas requerirá un aumento de los parámetros de vapor, presión y temperatura. Por lo tanto, la realización de ciclos de plantas de energía más eficientes requerirá materiales más fuertes con una mejor resistencia a la oxidación del lado del vapor. Los esfuerzos conocidos para desarrollar un nuevo acero martensítico con alto contenido de cromo que combine excelentes propiedades de fluencia y una resistencia superior a la oxidación han fracasado hasta ahora debido a la formación de la denominada fase Z. La fase Z es un nitruro complejo que se endurece rápidamente, consumiendo así los precipitados MX de fortalecimiento circundantes, siendo M: Nb, V y siendo X: C, N.

- 20 Sin embargo, los contenidos elevados de Cr, es decir, que contienen más del 9% en peso de Cr, que son esenciales para una buena resistencia a la oxidación por vapor, aumentan la fuerza impulsora para la formación de la fase Z y también mejoran la tasa de engrosamiento de los precipitados de carburo de cromo. Tanto la pérdida del efecto estabilizador de la microestructura del MX como los precipitados de carburo de cromo, son responsables de la caída en la resistencia a la rotura por fluencia a largo plazo de los aceros martensíticos con alto contenido de Cr termorresistentes. Por lo tanto, el mayor desafío para los desarrollos futuros del acero es resolver la aparente contradicción entre la resistencia a la rotura por fluencia y la resistencia a la oxidación.

- 25 Actualmente, para aplicaciones de alta temperatura, las calidades ASTM 91 y 92 se utilizan ampliamente, ambas contienen 9% en peso de Cr con resistencias a la rotura por fluencia después de 10⁵ h a 600 °C a 90 y 114MPa respectivamente. La principal diferencia entre los dos aceros es que la calidad 92 contiene W en el intervalo de 1,8% en peso y Mo reducido de 0,4% en peso en comparación con 1% en peso en el caso de la calidad 91. Además, la calidad 92 contiene pequeñas cantidades de B por debajo del 0,005% en peso.

- 30 Ambos aceros adolecen de una resistencia a la oxidación suficiente en atmósferas de vapor a temperaturas superiores a 600 °C, lo que limita significativamente el intervalo de temperatura de aplicación. Especialmente en los componentes de la caldera con transferencia de calor, la cascarilla de óxido actúa como aislante térmico aumentando así la temperatura del metal y, en consecuencia, reduciendo la vida útil de los componentes correspondientes. Además, las incrustaciones de óxido, si se desprenden durante la operación, causarán daños por erosión en los siguientes componentes portadores de vapor o después de ingresar a la turbina de vapor en las palas de la turbina y las paletas de guía. Las escamas de óxido desprendidas pueden causar el bloqueo del tubo, especialmente en la región de las curvas, impidiendo el flujo de vapor, lo que a menudo resulta en un sobrecalentamiento local y una falla catastrófica.

- 40 X20CrMoV11-1 es un acero ferrítico/martensítico de alto Cr bien establecido para aplicaciones de alta temperatura que contiene 0,20% en peso de C, 10,5-12% en peso de Cr, 1% en peso de Mo y 0,2% en peso de V. Este acero presenta propiedades de oxidación que son mejores que las de las calidades de acero ASTM grados 91 y 92 debido a mayores contenidos de Cr, pero poca resistencia a la rotura por fluencia (resistencia a la rotura por fluencia después de 10⁵ h a 600 °C siendo alrededor de 59MPa). Además, la trabajabilidad en caliente y la soldabilidad se deterioran debido al alto contenido de C de 0,20% en peso. La calidad ASTM 122 contiene 10-12% de Cr, 1,8% de W, 1% de Cu y también adiciones de V, Nb y N para inducir la precipitación de las partículas de refuerzo MX. La resistencia a la rotura por fluencia es significativamente inferior a la de la calidad ASTM 92 que presenta una resistencia a la rotura por fluencia de 98 MPa después de 10⁵ h a 600 °C.

También se presentan problemas de trabajabilidad en caliente debido a contenidos elevados de Cu.

- 50 Existe otro acero con 11 a 12% en peso de Cr. Se utiliza principalmente como tubo de pared delgada, y se denomina acero VM12-SHC que combina una buena resistencia a la oxidación del lado del vapor y la resistencia a la rotura por fluencia al nivel de la calidad ASTM 91. Este concepto de acero se conoce por la solicitud de patente WO02081766 que da a conocer un acero para uso a alta temperatura que contiene por peso: 0,06 a 0,20% de C, 0,10 a 1,00% de Si, 0,10 a 1,00% de Mn, no más de 0,010% de S, 10,00 a 13,00% de Cr, no más de 1,00% de Ni, 1,00 a 1,80% de W, Mo tal que (W/2 + Mo) no sea más de 1,50%, 0,50 a 2,00% de Co, 0,15 a 0,35% de V, 0,040 a 0,150% de Nb, 0,030 a 0,12% de N, 0,0010 a 0,0100% de B y opcionalmente hasta 0,0100% de Ca, el resto de la composición química consiste en hierro e impurezas o residuos resultantes o requeridos para procesos de preparación o fundición de acero.
- 55 Los contenidos de constituyente químico preferiblemente verifican una relación tal que el acero después de normalizar el tratamiento térmico entre 1.050 y 1.080 °C y revenido tenga una estructura de martensita templada libre o prácticamente libre de ferrita delta. En comparación con este acero, la resistencia a la rotura por fluencia aún se puede

mejorar sin que se vean afectadas otras propiedades tales como la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas.

Objeto y solución

5 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un tubo o tubería de acero sin costura martensítico resistente al calor con una resistencia a la rotura por fluencia sustancialmente mejor que el acero ASTM calidad 92 para tuberías y tubos, y con un comportamiento de corrosión en caliente y oxidación por vapor comparable o mejor que los aceros X20CrMoV11-1 y VM12-SHC, descritos en el estado de la técnica.

Otro objeto de la invención es obtener un acero que presente una microestructura martensítica con una limitación del contenido de ferrita delta, también conocida como ferrita δ , al 5% en volumen de media.

10 Otro objeto de la invención era proporcionar un acero que permitiera la fabricación de tubos y tuberías soldados y sin costura de pequeño o gran diámetro, forjados y placas utilizando los procesos de fabricación conocidos y establecidos.

15 El acero es adecuado como material de producción para una gran variedad de componentes que operan bajo tensión a temperaturas elevadas, particularmente como tubos/tuberías sin costura y soldados, forjados y placas en la industria de generación de energía, química y petroquímica. Además, el acero según la invención es resistente al revenido, después de largos tiempos de revenido de hasta 30 horas a 800 °C, el límite elástico es superior o igual a 440 MPa, el esfuerzo de tracción superior o igual a 620 MPa y la tenacidad a 20 °C es superior o igual a 40 J cuando se somete a ensayo en dirección longitudinal y 27 J cuando se somete a ensayo en dirección transversal.

De acuerdo con la presente invención, el objeto se puede lograr mediante un tubo de acero sin costura o una tubería para aplicaciones de alta temperatura que tenga la siguiente composición química en porcentaje en peso:

20 C: 0,10 a 0,16%

Si: 0,20 a 0,60%

Mn: 0,30 a 0,80%

P $\leq$ 0,020%

S $\leq$ 0,010%

25 Al $\leq$ 0,020%

Cr: 10,50 a 12,00%

Mo: 0,10 a 0,60%

V: 0,15 a 0,30%

Ni: 0,10 a 0,40%

30 B: 0,008 a 0,015%

N: 0,002 a 0,020%

Co: 1,50 a 3,00%

W: 1,50 a 2,50%

Nb: 0,02 a 0,07%.

35 Ti: 0,001 a 0,005%, siendo el resto de dicho acero hierro e impurezas inevitables.

Preferiblemente, la proporción de boro y nitrógeno es tal que: $B/N \leq 1,5$ para lograr trabajabilidad en caliente.

Preferiblemente, se satisface la siguiente ecuación:

$1,00 \% \leq Mo + 0,5W \leq 1,50\%$ (en % en peso),

En otra realización preferida, se satisface la siguiente ecuación (en % en peso):

40
$$B - \left(\frac{11}{14}\right)(N - 10^{-(1/2,45) \cdot (\log B + 6,81)} - \left(\frac{14}{48}\right) \cdot Ti) \geq 0,007$$

En otra realización preferida, se satisface la siguiente ecuación (en % en peso):

$$2,6 \leq 4 \cdot (Ni + Co + 0,5 \cdot Mn) - 20 \cdot (C + N) \leq 11,2$$

En una forma de realización preferida, el contenido de carbono está entre el 0,13 y el 0,16%.

En otra realización preferida, el contenido de Mo está entre 0,30 y 0,60%.

Preferiblemente, el contenido de B está entre el 0,0095 y el 0,013%.

- 5 En otra realización preferida, la microestructura comprende en promedio al menos 95% de martensita templada, siendo el resto ferrita delta.

En una realización aún más preferida, la microestructura comprende en promedio al menos 98% de martensita templada, siendo el resto ferrita delta.

En la realización más preferida, la microestructura es martensítica y está libre de ferrita delta.

- 10 La invención también se refiere a un método de producción que comprende las siguientes etapas:

- fundir un acero con una composición química según la invención,
- conformar en caliente dicho acero,
- calentar dicho acero y mantener dicho acero durante un tiempo entre 10 y 120 minutos en el intervalo de temperatura entre 1.050 °C y 1.170 °C,

- 15 – enfriar dicho acero a temperatura ambiente,

- recalentar dicho acero y mantener dicho acero hasta una temperatura de templado TT que esté entre 750 °C y 820 °C durante al menos una hora,

- enfriar dicho acero a temperatura ambiente.

Preferiblemente, la etapa de enfriamiento se realiza usando enfriamiento por aire o enfriamiento por agua.

- 20 La invención también se refiere a la producción de un tubo o tubería sin costura utilizando el acero según la invención o el proceso según la invención.

La Figura 1 muestra el esquema de la ganancia de masa debido a la oxidación representada frente al contenido de cromo.

Objeto de la invención

- 25 De acuerdo con la presente invención, se crea un acero martensítico de alto contenido de cromo resistente al calor que tiene la siguiente composición química:

(1) C: 0,10 a 0,16%,

- 30 Es necesario añadir C al menos al 0,10% para obtener suficiente precipitación de carburo. Además, C también es un elemento estabilizador de austenita. Un contenido de C por debajo del 0,10% implicaría más ferrita δ en la microestructura. El límite superior para el carbono es 0,16% porque el exceso de adición de C limita las propiedades de tenacidad y soldabilidad.

(2) Si: 0,20 a 0,60%,

- 35 El Si se utiliza para la desoxidación durante el proceso de fabricación de acero. Además, es uno de los elementos clave, que determina el comportamiento de oxidación en aceros. Para lograr el efecto de mejora de la oxidación total de las adiciones de Si, es necesaria una cantidad de al menos 0,20%. El nivel superior de Si se limitará preferiblemente a 0,60%, porque la adición de Si en exceso acelera el engrosamiento de los precipitados y reduce la tenacidad.

(3) Mn: 0,30 a 0,80%,

- 40 Mn es un elemento de desoxidación eficaz. Este ata el azufre y reduce la formación de ferrita δ . Puede añadirse al menos 0,30% de Mn. El límite superior será del 0,8%, ya que las adiciones excesivas reducen la resistencia de los aceros a temperaturas elevadas.

(4) P $\leq$ 0,020%,

P es un elemento activo de límite de grano que reduce las propiedades de tenacidad de los aceros. El contenido debe limitarse al 0,020% para evitar el impacto negativo del P en las propiedades de tenacidad.

(5) S $\leq$ 0,010%,

S forma sulfuros y reduce la tenacidad y las propiedades de trabajabilidad en caliente de los aceros. Una limitación del contenido superior de S a 0,010 evita la formación de defectos durante la operación de trabajo en caliente y el impacto negativo en la tenacidad.

(6) Al $\leq$ 0,020%,

- 5 El Al es un potente elemento de desoxidación utilizado durante el proceso de fabricación de acero. El exceso de adición de Al por encima del 0,02% puede inducir la formación de AlN, reduciendo así la cantidad de refuerzo MX (siendo M: Nb, V y siendo X: C, N) el nitrato se precipita en el acero y, en consecuencia, las propiedades de resistencia a la fluencia.

(7) Cr: 10,5 a 12,00%,

- 10 Cr forma carburos que se forman en los límites de la microestructura martensítica. Los carburos de cromo son esenciales para la estabilización de la microestructura martensítica durante la exposición a temperaturas elevadas. Cr mejora el comportamiento de oxidación a alta temperatura de los aceros. Se necesitan contenidos de al menos 10,5% para desarrollar el efecto mejorador de oxidación completo de las adiciones de Cr. Los contenidos de Cr por encima del 12% dan como resultado una mayor formación de ferrita δ .

- 15 (8) Mo: 0,10 a 0,60%,

Mo es un elemento importante para la mejora de la resistencia a la rotura por fluencia que también es responsable del fortalecimiento de la disolución sólida. Este elemento se incorpora también en carburos y fases intermetálicas. Puede añadirse un contenido de Mo del 0,10%. Las adiciones de Mo por encima del 0,60% deteriorarán la tenacidad e inducirán un aumento del contenido de ferrita δ . Cabe señalar que los contenidos de M y W deben cumplir la relación (en % en peso) $1 \leq Mo + 0,5 \times W \leq 1,5$, para asegurar la precipitación suficiente de carburos y fases intermetálicas.

- 20 (9) V: 0,15 a 0,30%,

V se combina con N para formar nitratos MX coherentes (siendo M: Nb, V y siendo X: C, N), que contribuyen a mejorar las propiedades de fluencia a largo plazo. Los contenidos por debajo del 0,15% no son suficientes para lograr este efecto de propiedad de mejora de la fluencia a largo plazo, mientras que los contenidos por encima del 0,30% disminuyen la tenacidad y aumentan el peligro para los contenidos de ferrita δ por encima del 5% en volumen medio.

- 25 V se combina con N para formar nitratos MX coherentes (siendo M: Nb, V y siendo X: C, N), que contribuyen a mejorar las propiedades de fluencia a largo plazo. Los contenidos por debajo del 0,15% no son suficientes para lograr este efecto de propiedad de mejora de la fluencia a largo plazo, mientras que los contenidos por encima del 0,30% disminuyen la tenacidad y aumentan el peligro para los contenidos de ferrita δ por encima del 5% en volumen medio.

(10) Ni: 0,10 a 0,40%,

El Ni es un elemento importante para mejorar la tenacidad. Por tanto, es necesario un contenido mínimo de 0,10%. Sin embargo, reduce la temperatura A_{c1} y tiende a reducir la resistencia a la rotura por fluencia, si se añade en contenidos superiores al 0,40%.

- 30 (11) B: 0,008 a 0,015%,

B es un elemento decisivo responsable de la estabilización de carburos $M_{23}C_6$ y retraso de la recuperación de la microestructura martensítica. Fortalece los límites del grano y mejora la estabilidad a largo plazo de la resistencia a la rotura por fluencia. Además, B es responsable de una mejora notable de la ductilidad de rotura por fluencia. Para lograr el efecto de refuerzo máximo, son necesarias adiciones de al menos un 0,008%. Sin embargo, los contenidos superiores al 0,015% reducen sustancialmente la temperatura máxima de procesamiento de los aceros y se consideran perjudiciales. Las adiciones de B y N deben satisfacer la relación $B/N \leq 1,5$ para permitir la transformación utilizando procesos conocidos de trabajo en caliente. De hecho, esta relación B/N permite la fabricación de tubos, tuberías y placas soldados y sin costura de pequeño o gran diámetro utilizando el proceso de fabricación según la invención. Preferiblemente, el contenido de B debe estar entre 0,0095 y 0,0130 (% en peso).

- 40 (12) N: 0,002 a 0,020%,

El nitrógeno es necesario para la formación de MX (siendo M: Nb, V y siendo X: C, N) nitratos y carbonitratos responsables del logro de la resistencia a la rotura por fluencia. Puede añadirse al menos un 0,002%. Sin embargo, las adiciones excesivas de N, es decir, por encima del 0,020%, dan como resultado una formación de BN mejorada, lo que reduce el efecto de fortalecimiento de las adiciones de B.

- 45 Preferiblemente, los contenidos de B y N (en % en peso) deberán satisfacer la siguiente relación:

$$B - \left(\frac{11}{14}\right)(N - 10^{-(1/2,45) \cdot (\log B + 6,81)}) - \left(\frac{14}{48}\right) \cdot Ti \geq 0,007$$

(13) Co: 1,50 a 3,00%,

El Co es un elemento formador de austenita muy eficaz y útil para limitar la formación de ferrita δ . Además, solo tiene un efecto débil en la temperatura A_{c1} . Además, es un elemento que mejora las propiedades de resistencia a la fluencia al reducir el tamaño de los precipitados iniciales después del tratamiento térmico. Por tanto, se añadirá un contenido

- 50 al reducir el tamaño de los precipitados iniciales después del tratamiento térmico. Por tanto, se añadirá un contenido

mínimo del 1,50%. Sin embargo, el Co en adiciones excesivas puede inducir fragilización debido a una mayor precipitación de las fases intermetálicas durante el funcionamiento a alta temperatura. Al mismo tiempo, el Co es muy caro. Por tanto, es necesaria una limitación de las adiciones al 3,00%, preferiblemente al 2,50%.

Es preferible que los contenidos de Ni, Co, Mn, C y N (en % en peso) estén de acuerdo con la siguiente ecuación: $2,6 \leq 4 \cdot (Ni + Co + 0,5 \cdot Mn) - 20 \cdot (C + N) \leq 11,2$.

(14) W: 1,50 a 2,50%,

W es conocido como un fortalecedor de disolución eficaz. Al mismo tiempo, se incorpora en carburos y forma la fase C14 Laves, que también puede contribuir a mejorar la resistencia a la fluencia. Por tanto, se necesita un contenido mínimo de 1,50%. Sin embargo, este elemento es caro, se segrega fuertemente durante el proceso de fabricación y fundición del acero y forma fases intermetálicas que conducen a una fragilización significativa. Por tanto, el límite superior para las adiciones de W puede establecerse en 2,50%. Obsérvese que los contenidos de Mo y W (en % en peso) deben cumplir la relación $1,00 \leq Mo + 0,5 W \leq 1,50$ para garantizar la precipitación suficiente de carburos y fases intermetálicas. (15) Nb: 0,02 a 0,07%.

Nb forma carbonitruros de MX estables importantes no solo por las propiedades de fluencia sino también por el control del tamaño de grano de austenita. Puede añadirse un contenido mínimo de 0,02%. Los contenidos de Nb superiores al 0,07% dan como resultado la formación de carburos de Nb gruesos que pueden reducir las propiedades de resistencia a la fluencia. Por lo tanto, el límite superior se establece en 0,07%.

(16) Ti: 0,001-0,005%

El Ti es un fuerte elemento formador de nitruros. Es útil proteger el B libre formando nitruros. Se necesita un contenido mínimo de 0,001% para este propósito. Sin embargo, un contenido excesivo de Ti por encima del 0,020% puede reducir las propiedades de tenacidad debido a la formación de grandes precipitados de TiN en bloques.

El resto del acero comprende hierro y elementos residuales ordinarios procedentes del proceso de fabricación y fundición del acero. Por impurezas nos referimos a elementos como el tantalio, el circonio y cualquier otro elemento que no se pueda evitar. Debe mencionarse que el tantalio y el circonio no se agregan intencionalmente al acero, sin embargo, pueden estar presentes en menos de 50 ppm en total como impurezas inevitables.

En una realización del acero, las impurezas inevitables pueden comprender una o más de cobre (Cu), arsénico (As), estaño (Sn), antimonio (Sb) y plomo (Pb).

El Cu puede estar presente en un contenido igual o inferior al 0,20%.

El elemento A puede estar presente en un contenido igual o inferior a 150 ppm; El Sn puede estar presente en un contenido igual o menor a 150 ppm; El Sb puede estar presente en un contenido igual o inferior a 50 ppm; El Pb puede estar presente en un contenido igual o inferior a 50 ppm y el contenido total de As + Sn + Sb + Pb es igual o inferior al 0,04% en masa.

El acero se normaliza durante un período de aproximadamente 10 a aproximadamente 120 minutos en el intervalo de temperatura entre 1.050 °C y 1.170 °C y se enfría en aire o agua a temperatura ambiente, y luego se temple durante al menos una hora en el intervalo de temperatura entre 750 °C y 820 °C.

Se ha descubierto que el acero resultante posee una resistencia a temperaturas elevadas notable y absolutamente excelente y una resistencia superior a la oxidación por vapor. Además, se encontró que debido a que la relación Cr_{eq}/Ni_{eq} es inferior a 2,3, el contenido medio de ferrita δ se puede limitar a menos del 5% en volumen para evitar problemas de tenacidad, en donde Cr_{eq} y Ni_{eq} se definen como $Cr + 6Si + 4Mo + 1,5W + 11V + 5Nb + 8Ti + 40C + 30N + 2Mn + 4Ni + 2Co + Cu$, respectivamente. Sorprendentemente, se encontró que la relación B/N igual o menor que 1,5 debe mantenerse para permitir la operación de trabajo en caliente con procesos de transformación conocidos.

El contenido de ferrita delta no debe exceder el 5% en volumen ya que los contenidos por encima del 5% en volumen afectarán las propiedades de tenacidad.

Por procesos de conformado en caliente, se entiende: laminado en caliente, laminación con trenes pilger, estirado en caliente, forjado, molino de tapones, proceso de banco de empuje donde la varilla del mandril empuja el hueco alargado a través de varios soportes de rodillos en línea para producir un laminado continuo y hueco, y otros procesos de laminación conocidos.

Ejemplos

Los beneficios del acero de la presente invención se explicarán con más detalle basándose en los siguientes ejemplos. Los aceros de acuerdo con la presente invención (Acero 1, Acero 2) y también los aceros de acuerdo con los ejemplos comparativos (Acero 3, Acero 4), que tienen la composición química indicada en la Tabla 1, se fundieron en lingotes de 100 kg utilizando un horno de fusión por inducción al vacío, luego se laminaron en caliente a placas (13-25 mm de espesor) y posteriormente se normalizaron y templaron. El tratamiento térmico de normalización se realizó en el

intervalo de temperatura de 1.060 °C a 1.100 °C durante 30 minutos, seguido de enfriamiento con aire a temperatura ambiente. El templado se realizó a 780 °C durante 120 minutos, seguido de nuevo por enfriamiento al aire.

Los aceros de los ejemplos comparativos 3 y 4 tienen contenidos de B por debajo de 0,008 y, por tanto, no son de acuerdo con la invención.

- 5 [En el caso del acero 3, las adiciones de Ni, Co, Mn, C y N no cumplen con la ecuación

$$2,6 \leq 4 \cdot (Ni + Co + 0,5 \cdot Mn) - 20 \cdot (C + N) \leq 11,2 \text{ (en \% en peso)}.$$

El acero 4 no cumple la siguiente fórmula:

$$B - \left(\frac{11}{14}\right)(N - 10^{-(1/2,45) \cdot (\log B + 6,81)} - \left(\frac{14}{48}\right) \cdot Ti) \geq 0,007 \text{ (en \% en peso) cualquiera.}$$

Tabla 1

Elemento	Acero 1 (% en peso)	Acero 2 (% en peso)	Acero 3 * (% en peso)	Acero 4 * (% en peso)
C	0,15	0,14	0,158	0,152
Si	0,39	0,51	0,49	0,39
Mn	0,3	0,63	0,42	0,35
P	0,001	0,014	0,005	0,001
S	0,002	0,002	0,001	0,002
Al	0,007	0,011	0,007	0,006
Cr	11,19	11,18	11,36	10,85
Mo	0,49	0,41	0,31	0,49
V	0,27	0,19	0,25	0,25
Ni	0,3	0,24	0,23	0,31
B	0,0145	0,0108	0,0040	0,0052
N	0,011	0,013	0,042	0,015
Co	1,77	1,81	0,88	1,72
W	1,91	1,51	1,46	1,95
NB	0,048	0,035	0,038	0,043
Ti	0,001	0,003	0,001	0,001
*) Aceros comparativos				

Para los dos aceros de ejemplo (Acero 1, Acero 2), los resultados presentados en la Tabla 2 se obtuvieron a temperatura ambiente para resistencia a la tracción, límite elástico, alargamiento, reducción de área y energía de impacto con entalladura Charpy V.

Tabla 2

	Acero 1	Acero 2	P92
R _{p0,2} (MPa)	653	629	540
R _m (MPa)	840	804,5	710
A ₅ (%)	20,5	20,75	23
Z (%)	64	57	65
A _{viso} (J) - RT	72	39	140

Los ensayos de fluencia, realizados de acuerdo con ISO DIN EN 204, en las probetas de los dos aceros de ejemplo mostraron además una mejora notable de la resistencia a la rotura por fluencia. Esto se refleja en que los tiempos de rotura son al menos tres veces mayores que los de los aceros de última generación tales como P91, P91, VM12-SHC, P122 y X20CrMoV11-1 durante los ensayos de fluencia a largo plazo a 130 MPa y 100 MPa. Los resultados se muestran en la Tabla 3. Además, los aceros de ejemplo comparativo no alcanzan la resistencia a la rotura por fluencia de los aceros según la invención.

Tabla 3

Calidad de acero	Tiempo de rotura en h a 650 °C para tensiones	
	130 MPa	100 MPa
Acero 1	6.470	23.844
Acero 2	1.824	13.867
Acero 3	no sometido a ensayo	5.900
Acero 4	526	3.354
VM12-SHC	517	2.828
P91 *	44	498
P92 *	686	4.682
P122 (monofásico) **	533	4.572
X20CrMoV11-1 *	55	210
*) Valores medios calculados a partir de los valores de resistencia indicados en la hoja de datos de la ECCC		
**) K. Kimura y col., <i>Proc. of ASME PVP Conference (PVP2012)</i> , 2012, Toronto, Canadá		

La Figura 1 muestra el esquema de la ganancia de masa debido a la oxidación en una atmósfera de vapor de agua a temperaturas elevadas representadas en función del contenido de cromo. La base para la construcción del esquema son los ensayos de oxidación en atmósfera de vapor de agua realizadas de acuerdo con ISO 21608: 2012.

En la Figura 1, se han definido tres regiones que muestran diferentes comportamientos de oxidación del vapor de la siguiente manera:

- (I.) Comportamiento no protector para ganancia de masa superior a 10 mg/cm² después de 5.000 h
- (II.) Comportamiento intermedio para ganancia de masa en el intervalo de 5-10 mg/cm²

(III.) Comportamiento protector para ganancias de masa por debajo de 5 mg/cm².

En consecuencia, en la Tabla 4 siguiente se realizó la clasificación de diferentes aceros martensíticos termorresistentes con alto contenido de Cr con respecto al comportamiento de oxidación. Las Regiones I, II y III corresponden a ganancias de masa como se describe en la Figura 1. Los dos aceros de ejemplo superan claramente a P91, P92, P122 y X20CrMoV11-1 con respecto a la resistencia a la oxidación del vapor. La invención presenta un comportamiento comparable al VM12-SHC.

Tabla 4

Temperatura de ensayo (°C)	Ganancia de masa (mg/cm ²)	
	600°C	650°C
VM12-SHC	III	III
P92	I	I
X20CrMoV11-1	III	I
P122 (monofásico)	III	II
Invención	III	III

De acuerdo con la invención, es posible proporcionar un acero martensítico con alto contenido de cromo resistente al calor con propiedades de fluencia mejoradas y resistencia a la oxidación por vapor que se utiliza para producir tubos, tuberías que funcionan a alta temperatura en la industria de generación de energía, química y petroquímica.

REIVINDICACIONES

1. Un tubo o tubería sin costura para aplicaciones de alta temperatura realizados en acero que consta de la siguiente composición química en porcentaje en peso:

C: 0,10 a 0,16%

5 Si: 0,20 a 0,60%

Mn: 0,30 a 0,80%

P ≤0.020%

S ≤0.010%

Al ≤0.020%

10 Cr: 10,50 a 12,00%

Mo: 0,10 a 0,60%

V: 0,15 a 0,30%

Ni: 0,10 a 0,40%

B: 0,008 a 0,015%

15 N: 0,002 a 0,020%

Co: 1,50 a 3,00%

W: 1,50 a 2,50%

Nb: 0,02 a 0,07%.

Ti entre 0,001 y 0,005%

20 siendo el resto de dicho acero hierro e impurezas inevitables.

2. Un tubo o tubería sin costura según n la reivindicación 1, en donde: $B/N \leq 1.5$.

3. Un tubo o tubería sin costura según la reivindicación 1 o 2, en donde, en % en peso:

$$1,00 \% \leq Mo+0,5W \leq 1,50 \%$$

4. Un tubo o tubería sin costura según n cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en % en peso:

$$25 \quad B - \left(\frac{11}{14}\right)(N - 10^{-(1/2,45) \cdot (\log B + 6,81)} - \left(\frac{14}{48}\right) \cdot Ti) \geq 0,007$$

5. Un tubo o tubería sin costura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde, en % en peso:

$$2,6 \leq 4 \cdot (Ni + Co + 0,5 \cdot Mn) - 20 \cdot (C + N) \leq 11,2$$

6. Un tubo o tubería sin costura

según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el contenido de carbono está entre el 0,13 y el 0,16%.

30 7. Un tubo o tubería sin costura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el contenido de Mo está entre 0,30 y 0,60%.

8. Un tubo o tubería sin costura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el contenido de B está entre 0,0095 y 0,013%.

35 9. Un tubo o tubería sin costura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la microestructura comprende al menos el 95% de martensita templada, siendo el resto ferrita delta.

10. Un tubo o tubería sin costura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la microestructura comprende al menos un 98% de martensita templada, siendo el resto ferrita delta.

11. Un tubo o tubería sin costura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la microestructura es martensítica y está libre de ferrita delta.

12. Método de producción de un tubo o tubería sin costura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las siguientes etapas:

- 5
 - fundir un acero con una composición química según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
 - conformar en caliente dicho acero,
 - calentar dicho acero y mantener dicho acero durante un tiempo entre 10 y 120 minutos en el intervalo de temperatura entre 1.050 °C y 1.170 °C,
 - enfriar dicho acero a temperatura ambiente,
- 10
 - recalentar dicho acero y mantener dicho acero a una temperatura de revenido TT que esté entre 750 °C y 820 °C durante al menos una hora,
 - enfriar dicho acero a temperatura ambiente.

13. Método de producción de un tubo o tubería de acero sin costura según la reivindicación 12, en donde la etapa de enfriamiento se realiza usando enfriamiento por aire o enfriamiento por agua.

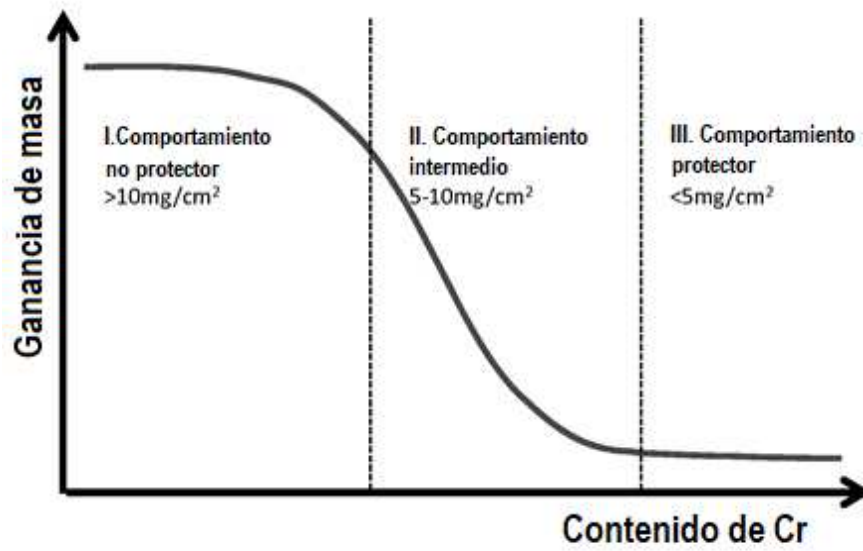


Figura 1