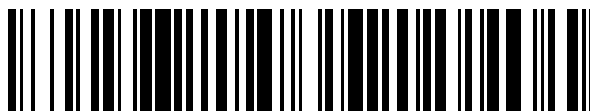


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 672**

51 Int. Cl.:

<b>C21D 6/00</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/50</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/00</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/52</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/54</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/58</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)	<b>F28F 21/08</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/34</b>	(2006.01)	<b>C22C 30/02</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/42</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/44</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/46</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/48</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2012 PCT/JP2012/063696**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012 WO12176586**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2012 E 12802133 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2725112**

54 Título: **Material metálico resistente a la carburación y usos del material metálico resistente a la carburación**

30 Prioridad:  
**24.06.2011 JP 2011139994**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.11.2018**

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

72 Inventor/es:  
**NISHIYAMA, YOSHITAKA;  
OKADA, HIROKAZU;  
OSUKI, TAKAHIRO y  
DAN, ETSUO**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 688 672 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

Material metálico resistente a la carburación y usos del material metálico resistente a la carburación

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un material metálico que tiene una excelente resistencia a alta temperatura y una resistencia a la corrosión superior, y en particular se usa en una atmósfera de gas carburante que contiene gas hidrocarburo y gas CO. Más particularmente, se refiere a un material metálico que tiene una excelente soldabilidad y resistencia a la pulverización metálica, que es adecuado como materia prima para hornos de craqueo, hornos de reformado, hornos de calentamiento, intercambiadores de calor, etc. en refinerías de petróleo y gas, plantas químicas y similares.

**10 Antecedentes de la técnica**

Se espera que la demanda de combustibles de energía limpia tales como hidrógeno, metanol, combustibles líquidos (GTL: Gas a líquidos) y dimetil éter (DME) aumente significativamente en el futuro. Por lo tanto, un aparato de reformado para producir dicho gas sintético tiende a ser de gran tamaño, y se requiere un aparato que logre una mayor eficiencia térmica y sea adecuado para la producción en masa. Además, el intercambio de calor para recuperar los gases de escape se usa a menudo para mejorar la eficiencia energética en los aparatos de reformado en las refinerías de petróleo convencionales, plantas petroquímicas y similares, y aparatos de fabricación de amoníaco, aparatos de fabricación de hidrógeno y similares, en los que se usan materias primas tales como petróleo.

20 Para utilizar efectivamente el calor de tal gas de temperatura alta, el intercambio de calor en un intervalo de temperatura de 400 a 800 °C, que es relativamente bajo, se ha vuelto importante y la corrosión causada por la carburación de tal material metálico a base de aleación de alto contenido de Cr - Ni - Fe usado para los tubos de reacción, intercambiadores de calor y similares en este intervalo de temperatura plantea un problema.

Habitualmente, un gas sintético reformado en los reactores anteriormente descritos, es decir, un gas que contiene H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, e hidrocarburos, tal como metano, se pone en contacto con el material metálico de un tubo de reacción y similares a una temperatura de aproximadamente 1000 °C o más. En este intervalo de temperatura, en la superficie del material metálico, elementos tales como Cr y Si, que tienen una mayor tendencia a la oxidación que Fe o Ni, se oxidan selectivamente, y se forma una película densa de óxido de cromo u óxido de silicio o similar, por lo que se restringe la corrosión. Sin embargo, en una porción tal como una parte de intercambio de calor en la que la temperatura es relativamente baja, la difusión del elemento desde el interior a la superficie del material metálico es insuficiente. Por lo tanto, se retrasa la formación de película de óxido, que logra un efecto restrictivo de la corrosión, y además, dicho gas que tiene una composición que contiene hidrocarburo tiene propiedades de carburación, de modo que el carbono se introduce en el material metálico a través de la superficie y se produce la carburación. .

35 En un tubo de horno de craqueo de etileno y similares, si prosigue la carburación y se forma una capa carburada que comprende carburo de Cr o Fe o similar, aumenta el volumen de esa porción. Como resultado, es probable que se desarrollen grietas finas y, en el peor de los casos, el tubo en uso se rompe. Además, si la superficie metálica está expuesta, se produce una precipitación de carbón (coquización) en la que el metal actúa como catalizador en la superficie, de modo que el área del trayectoria del flujo del tubo disminuye y las características de transferencia de calor se degradan.

40 En un tubo de horno de calentamiento y similares para un horno de craqueo catalítico para aumentar el índice de octano de la nafta obtenida por destilación de petróleo crudo también, se crea un entorno fuertemente carburante que consiste en hidrocarburo e hidrógeno, de modo que se produce la carburación y la pulverización metálica.

45 Por otra parte, en un ambiente en el que las propiedades de carburación del gas en el tubo de horno de reformado, intercambiador de calor y similares son más severas, el carburo está supersaturado, y posteriormente el grafito precipita directamente. Por lo tanto, un metal del material base se exfolia y el espesor del material de base disminuye, es decir, se produce una pérdida de corrosión llamada pulverización metálica. Además, se produce coquización con el polvo de metal exfoliado que sirve como catalizador.

Si aumentan las grietas, la pérdida y el cierre en el tubo, se produce una falla en el aparato o similar. Como resultado, la operación se puede suspender. Por lo tanto, se debe considerar cuidadosamente la selección del material utilizado para un elemento del aparato.

50 Para evitar la carburación mencionada anteriormente y la corrosión causada por la pulverización metálica, se han estudiado convencionalmente diversas contramedidas.

Por ejemplo, el Documento de Patente 1 propone una aleación a base de Fe o una aleación a base de Ni que contiene del 11 a 60% (% en masa, lo mismo se aplicará de aquí en adelante) de Cr con respecto a la resistencia a la pulverización metálica en un gas atmosférico de 400 a 700 °C que contiene H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Específicamente, se muestra que la invención de una aleación a base de Fe que contiene 24% o más de Cr y 35% o más de Ni, una

aleación a base de Ni que contiene 20% o más de Cr y 60% o más de Ni, y un material de aleación en el que Nb se añade adicionalmente a estas aleaciones es excelente. Sin embargo, incluso si el contenido de Cr o Ni en la aleación a base de Fe o la aleación a base de Ni simplemente aumenta, no se puede lograr un efecto restrictivo de carburación suficiente, de modo que se ha demandado un material metálico que tenga una mayor resistencia a la pulverización metálica.

Además, en un procedimiento divulgado en el documento de patente 2, para evitar la corrosión causada por la pulverización metálica de una aleación de alta temperatura que contiene hierro, níquel y cromo, uno o más clases de metales del grupo VIII, el grupo IB, el grupo IV, y el grupo V de la tabla periódica de elementos y una mezcla de los mismos se adhieren a la superficie por medios físicos o químicos ordinarios, y la aleación se temple en una atmósfera inerte para formar una capa fina que tiene un espesor de 0,01 a 10  $\mu\text{m}$ , por el cual la superficie de la aleación está protegida. En este caso, Sn, Pb, Bi y similares son especialmente efectivos. Aunque es efectivo en las primeras etapas, este procedimiento puede perder efectividad ya que la capa fina se exfolia en el uso a largo plazo.

El documento de patente 3 se refiere a la resistencia a la pulverización metálica de un material metálico en un gas atmosférico de 400 a 700 °C que contiene  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Como resultado de una investigación de la interacción con el carbono hecha desde el punto de vista del elemento soluto en el hierro, el documento de patente 3 describe que la adición de un elemento que produce carburo estable en el material metálico, tal como Ti, Nb, V y Mo, o el elemento de aleación en el cual el cofactor de interacción  $\Omega$  representa un valor positivo, tal como Si, Al, Ni, Cu y Co, es efectivo para restringir la pulverización metálica además de mejorar las propiedades protectoras de la película de óxido. Sin embargo, el aumento de Si, Al y similares a veces lleva a la disminución de la trabajabilidad en caliente y la soldabilidad. Por lo tanto, en consideración de la estabilidad de fabricación y el trabajo de planta, este material metálico deja margen para la mejora.

A continuación, para romper el contacto del gas carburante con la superficie metálica, se ha descrito un procedimiento para oxidar un material metálico por adelantado y un procedimiento para realizar el tratamiento de superficie.

Por ejemplo, el documento de patente 4 y el documento de patente 5 describen un procedimiento para preoxidar un acero resistente al calor de bajo 25Cr-20Ni (HK40) a base de Si o un acero resistente al calor de bajo 25Cr-35Ni a base de Si a una temperatura cercana a 1000 °C durante 100 horas o más en el aire. Además, el documento de patente 6 describe un procedimiento para preoxidar un acero austenítico resistente al calor que contiene 20 a 35% de Cr en el aire. Además, el documento de patente 7 propone un procedimiento para mejorar la resistencia a la carburación mediante el calentamiento de una aleación de alto contenido de Ni-Cr en vacío y la formación de una película de cascarilla,

El documento de patente 8 propone una aleación austenítica cuyos contenidos de Si, Cr y Ni cumplen la fórmula de  $\text{Si} < (\text{Cr} + 0,15 \text{Ni} - 18)/10$ ; de este modo, se forma una película de óxido a base de Cr que tiene alta adhesividad incluso en un ambiente en el que la aleación está sometida a un ciclo de calentamiento/enfriamiento para proporcionar a la aleación una excelente resistencia a la carburación incluso en un ambiente en el que la aleación se expone a un gas corrosivo a altas temperaturas. El documento de patente 9 propone un acero inoxidable austenítico que tiene una excelente resistencia a la exfoliación de cascarillas incluso en un ambiente en el que el acero se somete a un ciclo de calentamiento/enfriamiento, que se produce al contener Cu y un elemento de tierras raras (grupo Y y Ln) en el mismo y de este modo se forma una película de óxido uniforme que tiene una alta concentración de Cr en la película. En este documento de patente, sin embargo, no se ha estudiado la influencia de la adición de Cu sobre la soldabilidad o la ductilidad en la fluencia. El documento de patente 10 propone un procedimiento para mejorar la resistencia a la carburación mediante la formación de una capa concentrada de Si o Cr realizando un tratamiento de superficie. Desafortunadamente, todas estas técnicas previas requieren un tratamiento térmico especial o un tratamiento de superficie, y por lo tanto son inferiores en cuanto a economía. Además, dado que no se considera la restauración de las cascarillas (reciclaje de cascarillas) después de que la cascarilla preoxidada o la capa de tratamiento de la superficie se ha exfoliado, si la superficie del material se daña una vez, no se puede anticipar el efecto posterior.

El documento de patente 11 propone una tubería de acero inoxidable que tiene una excelente resistencia a la carburación y contiene de un 20 a un 55% de Cr, que se produce formando una capa deficiente en Cr, que tiene una concentración de Cr del 10% o mayor y menor que la concentración de Cr del material de base, en la superficie de la tubería de acero. En este documento de patente, sin embargo, no se ha realizado ninguna mejora en la disminución de la soldabilidad causada por contener Cr o la adición de Si. Asimismo, el documento de patente 12 propone un material de metal en el que la susceptibilidad a la grieta HAZ, que es una propiedad de la soldabilidad, disminuye al aumentar el contenido de C de un acero que contiene Si y Cu. Sin embargo, este documento de patente no proporciona una solución drástica debido a que el alto contenido de C aumenta la susceptibilidad al agrietamiento por solidificación de la soldadura, y también disminuye la ductilidad en la fluencia.

Además, se ha pensado en un procedimiento para añadir  $\text{H}_2\text{S}$  al gas atmosférico. Sin embargo, la aplicación de este procedimiento está restringida porque el  $\text{H}_2\text{S}$  puede disminuir notablemente la actividad de un catalizador utilizado para el reformado.

El documento de patente 13 y el documento de patente 14 proponen un material metálico en el que la adsorción disociativa del gas (reacción de superficie de gas/metal) se restringe por contener una cantidad adecuada de una clase o más clases de P, S, Sb y Bi. Debido a que estos elementos se segregan en la superficie del metal, incluso si los elementos no se añaden en exceso, los elementos pueden restringir significativamente la carburación y la corrosión por pulverización metálica. Sin embargo, dado que estos elementos se segregan no solo en la superficie metálica, sino también en el límite de grano de metal granulado, queda por resolver un problema asociado con la trabajabilidad en caliente y la soldabilidad.

También se han propuesto técnicas para mejorar la resistencia a la corrosión y la resistencia a la corrosión en grietas mediante la adición de Cu. El documento de patente 15 describe una técnica para mejorar la resistencia a la corrosión por contener Cu, y por otro lado, para aumentar el efecto de mejora de la trabajabilidad en caliente debido a B mediante la reducción de S y O tanto como sea posible. El documento de patente 16 describe una técnica para mejorar la resistencia a la corrosión y la resistencia a la corrosión en grietas, excelente en ambientes de ácido sulfúrico y sulfato mediante el establecimiento del valor de G.I. (Índice general de corrosión) representado por "-Cr + 3,6Ni + 4,7Mo + 11,5Cu" en 60 a 90 y el establecimiento del valor C.I. (Índice de corrosión en grietas) representado por "Cr + 0,4Ni + 2,7Mo + Cu + 18,7N" en 35 a 50. El documento de patente 17 describe una técnica para mejorar la trabajabilidad en caliente mediante la adición de B que excede 0.0015% mientras se aumenta el contenido de Cu y se mantiene un contenido de oxígeno bajo. En todas estas técnicas, el límite superior de un contenido de C está restringido a un nivel bajo para evitar la disminución de la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, no se puede prever el fortalecimiento de C de la solución sólida, y no se puede obtener una resistencia suficiente a alta temperatura. Por esta razón, estas técnicas no son adecuadas para un material metálico utilizado a altas temperaturas.

El documento US 2004/0191109 A1 describe una composición de aleación de acero inoxidable forjado que incluye 12% a 25% de Cr, 8% a 25% de Ni, 0,05% a 1% de Nb, 0,05% a 10% de Mn, 0,02% a 0,15% de C, 0,02% a 0,5% de N, con resto de hierro, la composición tiene la capacidad de desarrollar una microestructura diseñada a una temperatura superior a 550 °C. La microestructura diseñada incluye una matriz de austenita que tiene en su interior una dispersión de precipitados de NbC intragranulares en una concentración en el intervalo de  $10^{10}$  a  $10^{17}$  precipitados por  $\text{cm}^3$ .

El documento EP 1 498 508 A1 trata de una tubería de acero inoxidable que incluye un metal base que contiene 20 - 35% en masa de Cr, y se está formando una zona reducida en Cr en la región superficial de la tubería. La concentración de Cr en la zona reducida en Cr es al menos 10% y el espesor de la zona reducida en Cr es como máximo de 20 micrómetros. Una capa de cascarilla de óxido a base de Cr con un contenido de Cr de al menos 50% y un espesor de 0,1 a 15 micrómetros se puede proporcionar en el lado exterior de la zona reducida en Cr. Se puede proporcionar una capa de cascarilla de óxido a base de Si con un contenido de Si de al menos 50% entre la capa de cascarilla de óxido a base de Cr y la zona reducida en Cr. La tubería del documento EP 1 498 508 A1 es particularmente adecuada para usar en refinerías de petróleo o plantas petroquímicas, tal como para usar como una tubería de un horno de craqueo de una planta de etileno.

El documento JP S56-93860 A describe una aleación de acero con resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico que contiene 18,0- 29,0% de Cr, 20,0-45% de Ni, 4,0-9,0% de Mo, 1,5-5,0% de Si, 0,5-3,0% de Cu, 2,0% o menos de Mn, 0,10% o menos de C y un resto de Fe e impurezas inevitables. La aleación del documento JP S56-93860 A muestra una cantidad de corrosión considerablemente más baja que una cantidad límite de corrosión, por ejemplo, incluso contra 98% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 100 °C.

El documento JP S52-42417 A tiene como objetivo mejorar la resistencia a la corrosión por grietas del acero inoxidable en el ambiente donde están presentes agua de mar o diversos productos químicos mediante la combinación de Cu, W, V para mejorar una base austenítica de Cr-Ni-Mo-N.

El documento JP H10 18004 A describe un acero inoxidable austenítico que tiene una composición que contiene, en masa,  $\leq 0,05\%$  C,  $\leq 1,0\%$  Si,  $\leq 2,0\%$  Mn,  $\leq 0,01\%$  S,  $\leq 0,1\%$  Al, 15,0 a 27,0% Ni, 17,0 a 26,0% Cr, 2,0 a 8,0% Cu, 0,1 a 2,0% Mo, y el resto de Fe con impurezas inevitables.

#### Lista de citas

##### Documentos de patente

Documento de patente 1 JP9-78204A

50 Documento de patente 2 JP11-172473A

Documento de patente 3 JP2003-73763A

Documento de patente 4 JP53-66832A

Documento de patente 5 JP53-66835A

Documento de patente 6 JP57-43989A

Documento de patente 7 JP11-29776A

Documento de patente 8 JP2002-256398A

Documento de patente 9 JP2006-291290A

Documento de patente 10 JP2000-509105A

5 Documento de patente 11 JP2005-48284A

Documento de patente 12] WO 2009/107585 A

Documento de patente 13 JP2007-186727A

Documento de patente 14 JP2007-186728A

Documento de patente 15 JP1-21038A

10 Documento de patente 16 JP2-170946A

Documento de patente 17 JP4-346638A

### Compendio de la invención

#### Problema técnico

15 Como se describió anteriormente, se han propuesto convencionalmente varias técnicas para mejorar la resistencia a la pulverización metálica, la resistencia a la carburación y la resistencia a la coquización del material metálico. Sin embargo, todas estas técnicas requieren un tratamiento térmico especial y un tratamiento de superficie, por lo que se necesitan costos y mano de obra. Además, estas técnicas no tienen ninguna función de restauración de cascarilla (reciclaje de cascarillas) después de que la cascarilla preoxidada o la capa de tratamiento de superficie se han exfoliado. Por lo tanto, si la superficie del material se daña una vez, la pulverización metálica subsiguiente no se puede restringir. Además, estas técnicas tienen un problema asociado con la soldabilidad del material metálico, la resistencia a la fluencia y la ductilidad en la fluencia.

20 Además, existe un procedimiento para restringir la pulverización metálica mediante la adición de H<sub>2</sub>S en el gas atmosférico en el tubo de un aparato de reformado y aparato de fabricación para gas sintético como se describió anteriormente, no mediante la mejora del material metálico mismo. Sin embargo, dado que el H<sub>2</sub>S puede disminuir notablemente la actividad de un catalizador utilizado para reformar hidrocarburos, la técnica para restringir la pulverización metálica mediante el ajuste de los componentes del gas atmosférico se aplica meramente de forma limitada.

25 La presente invención se ha realizado a la vista de la presente situación y, por consiguiente, un objeto de la misma es proporcionar un material metálico que tenga resistencia a la pulverización metálica, resistencia a la carburación y resistencia a la coquización, y además tenga propiedades de soldabilidad y fluencia mejoradas debido a la restricción de reacción entre el gas carburante y la superficie metálica en un tubo de horno de craqueo de la planta de etileno, un tubo de horno de reformado catalítico, un horno de reformado de gas sintético y similares.

#### Solución al problema

35 Los inventores analizaron un fenómeno de que el carbono se introduce en un metal en un estado molecular, y revelaron que este fenómeno progresa en un proceso elemental que consiste en los siguientes puntos (a) a (c).

(a) Las moléculas de gas que consisten en compuestos de C tales como hidrocarburo y CO se aproximan a la superficie del metal.

(b) Las moléculas de gas que se aproximan se adsorben disociativamente sobre la superficie del metal.

(c) El carbono atómico disociado se introduce en el metal y se difunde.

40 Como resultado de varios estudios sobre procedimientos para restringir el fenómeno mencionado anteriormente, se encontró que los siguientes procedimientos (d) y (e) son efectivos.

(d) La cascarilla de óxido se forma positivamente en la superficie del metal durante el uso de material metálico, por lo que se rompe el contacto con el metal de las moléculas de gas que consisten en compuestos C.

45 (e) La adsorción disociativa de las moléculas de gas que consisten en compuestos C está restringida en la superficie del metal.

Como resultado de que se llevó a cabo el estudio sobre la cascarilla de óxido que tiene un efecto de ruptura como en el punto (d), se reveló que la cascarilla de óxido que consiste en Cr y Si actúa efectivamente. En particular, en un ambiente de gas carburante tal como un tubo de horno de craqueo de plantas de etileno, un tubo de horno de calentamiento del horno de reformado catalítico y un tubo de horno de reformado de gas sintético, la presión parcial de oxígeno en el gas es baja. Por lo tanto, se reveló que la cascarilla de óxido que consiste principalmente en Cr se puede formar en el lado del gas y la cascarilla de óxido que consiste principalmente en Si se puede formar en el lado del metal al contener cantidades apropiadas de Cr y Si.

Por otro lado, como resultado de que el estudio se realizó desde el punto de vista de la adsorción disociativa como en el punto (e), se reveló que si se añaden cantidades apropiadas de elementos de metales nobles tales como Cu, Ag y Pt y elementos del VA grupo y el grupo VIA de la tabla periódica, se logra un efecto de restricción de la adsorción disociativa de las moléculas de gas que consisten en compuestos C. En particular, el Cu tiene un bajo costo entre los elementos de metal noble, y adicionalmente se producen menos problemas en la fusión y solidificación cuando el Cu está contenido en un material metálico a base de Fe-Ni-Cr. Por lo tanto, el uso de Cu es preferible.

Se reveló que de acuerdo con los procedimientos (d) y (e), la intrusión de carbono en el metal en el proceso elemental descrito anteriormente de los puntos (a) a (c) se puede restringir de manera efectiva y mediante la aplicación de los procedimientos (d) y (e) simultáneamente, la resistencia a la pulverización metálica, la resistencia a la carburación y la resistencia a la coquización se pueden mejorar de manera drástica.

Sin embargo, si se añade un elemento tal como Si y Cu, se puede mejorar la resistencia a la corrosión; peor por otro lado, se deteriora la soldabilidad. En particular, en una región sometida a la influencia del ciclo de calor de calentamiento rápido/enfriamiento rápido causado por la soldadura, es decir en una zona afectada por el calor de soldadura (en lo sucesivo denominada "HAZ"), se pueden desarrollar grietas causadas por la fusión del límite de grano. Específicamente, si el elemento Si, Cu o similar se segrega en el límite del grano de cristal del material base, disminuye el punto de fusión del límite del grano y disminuye la ductilidad. Como resultado, el límite de grano se desprende por la tensión térmica en el momento de la soldadura, lo que desarrolla una grieta. Estas es una grieta HAZ. Por lo tanto, en el caso en que el material metálico se usa para una estructura soldada, se deben restringir las grietas de soldadura de este tipo. En el documento de patente 12, los presentes inventores precipitaron carburos de Cr que tienen un punto de fusión alto al contener mucho C. Como resultado, el área superficial del límite del grano se incrementó restringiendo el engrosamiento del grano, y por lo tanto se redujo la segregación de Si, Cu y similares a los límites de grano, por lo que las grietas HAZ se suprimieron con éxito. Por otro lado, sin embargo, se reveló que C se segrega entre los árboles dendríticos de la estructura de solidificación en el metal de soldadura por contener mucho C, por lo que se aumenta la susceptibilidad al agrietamiento por solidificación. Además, se reveló que resistencia a la fluencia llega a ser demasiado alta por la precipitación de carburos de Cr dentro del grano de metal de base y en los límites de grano, lo que da como resultado una baja ductilidad en fluencia.

Los inventores estudiaron varios procedimientos capaces de restringir las grietas HAZ en el momento de la soldadura mientras que se mejora la resistencia a la corrosión mediante la adición de una cantidad considerable de Si o Cu nuevamente. Como resultado, los presentes inventores obtuvieron hallazgos de que las grietas HAZ se pueden suprimir sin perjudicar la susceptibilidad a las grietas por solidificación y la ductilidad en fluencia mediante los procedimientos descritos en los siguientes puntos (f) a (h).

(f) Debido que contiene mucho C, perjudica notablemente la susceptibilidad a las grietas por solidificación y la ductilidad en fluencia, el contenido de C está restringido.

(g) La susceptibilidad a las grietas HAZ es causada por el desequilibrio en la resistencia entre los granos de metal base y los límites de grano. Por lo tanto, al disminuir la resistencia dentro de los granos, el desequilibrio en la resistencia dentro de los granos se repara relativamente, y mejora la susceptibilidad a las grietas HAZ.

(h) Se revela que la porción dentro de los granos se fortalece por la precipitación de un compuesto intermetálico de Al y Ti o TiC, y es efectivo restringir estos elementos en un intervalo posible.

Sobre la base de estos hallazgos, la soldabilidad (susceptibilidad a grietas HAZ, susceptibilidad a grietas por solidificación) y las propiedades de fluencia se estudiaron mediante el cambio de los contenidos de C, Si, Cu, Ti y Al de diversas maneras en un material metálico que contiene 15,0 a 30,0% de Cr. Como resultado, la soldabilidad y la ductilidad en la fluencia se mejoraron al restringir el contenido de C a 0,075% o menos y al restringir el contenido de Ti y el contenido de Al cada uno a 0,15% o menos. Además, si los contenidos de C, Ti y Al estaban restringidos a 0,07% o menos, 0,05% o menos, y 0,12% o menos, respectivamente, la soldabilidad y la ductilidad en la fluencia mejoraron notablemente.

Sin embargo, recientemente se reveló que la resistencia a la fluencia también se reduce como resultado de la disminución de la resistencia dentro de los granos. Por lo tanto, los presentes inventores intentaron aumentar la resistencia a la fluencia mientras se mantiene la mejora del rendimiento antes mencionada, y, en consecuencia, obtuvieron los hallazgos de que este problema se puede resolver mediante el procedimiento descrito en el siguiente punto (i).

(i) Cr es efectivo para la resistencia a la pulverización metálica y, por otro lado, disminuye la resistencia a la fluencia con mayor contenido. Por lo tanto, para mejorar la resistencia a la fluencia, es efectivo restringir el contenido de Cr. La restricción del contenido de Cr fortalece la microestructura austenítica misma del metal base, y por lo tanto no disminuye la ductilidad en la fluencia a diferencia del fortalecimiento por precipitación.

5 Los presentes inventores examinaron la resistencia a la pulverización metálica y las propiedades de fluencia mediante el cambio del contenido de Cr de diversas maneras y, en consecuencia, obtuvieron los hallazgos de que si el contenido de Cr está restringido a un intervalo mayor de 16.0% y menor de 22.0%, se pueden asegurar las propiedades deseadas.

10 (j) Se reveló que para aumentar aún más la ductilidad en la fluencia y la susceptibilidad al agrietamiento HAZ, es eficaz hacer que el tamaño del grano de cristal de la microestructura austenítica sea fino. Es decir, el área superficial del límite de grano se incrementa al restringir el engrosamiento del grano de cristal, y de ese modo se puede disminuir la segregación de Si, P, Cu o similar en el límite de grano.

La presente invención se ha completado sobre la base del conocimiento descrito anteriormente, y la esencia de la presente invención son como se describen en los siguientes puntos (1) a (4).

15 (1) Un material metálico resistente a la carburación caracterizado porque consiste en, en % en masa, C: 0,03 a 0,075%, Si: 0,6 a 2,0%, Mn: 0,05 a 2,5%, P: 0,04% o menos, S: 0,015% o menos, Cr: mayor de 16,0% a menor de 20,0%, Ni: 20,0% a 28,0%, Cu: 0,5 a 10,0%, Al: 0,15% o menos, Ti: 0,15% o menos, N: 0,005 a 0,20%, y O (oxígeno): 0,02% o menos, opcionalmente, en % en masa, al menos un componente seleccionado de al menos un grupo del primer grupo al quinto grupo descrito a continuación, el resto es Fe e impurezas, el primer grupo al quinto grupo es:

primer grupo: Co: 10% o menos,

segundo grupo: Mo: 5% o menos, W: 5% o menos, y Ta: 5% o menos,

tercer grupo: B: 0,1% o menos, V: 0,5% o menos, Zr: 0,5% o menos, Nb: 2% o menos, y Hf: 0,5% o menos,

cuarto grupo: Mg: 0,1% o menos y Ca: 0,1% o menos,

25 quinto grupo: Y: 0,15% o menos, La: 0,15% o menos, Ce: 0,15% o menos, y Nd: 0,15% o menos.

(2) Un material metálico resistente a la carburación de acuerdo con el punto (1), caracterizado porque tiene, en % en masa, C: 0,04 a 0,07%, Si: 0,8 a 1,5%, Mn: 0,05 a 2,5%, P: 0,04% o menos, S: 0,015% o menos, Cr: 18,0% o mayor y menor de 20,0%, Ni: 22,0 a 28,0%, Cu: 1,5 a 6,0%, Al: 0,12% o menos, Ti: 0,05% o menos, N: 0,005 a 0,20%, y O (oxígeno): 0,02% o menos.

30 (3) El material metálico resistente a la carburación descrito en cualquiera de los puntos (1) a (2), caracterizado porque tiene un grano fino de modo que el tamaño de grano de austenita No. es 6 o mayor.

(4) El uso del material metálico resistente a la carburación de acuerdo en cualquiera de los puntos (1) a (3) en una atmósfera de gas carburante que contiene gas hidrocarburo y gas CO, en particular en un intervalo de temperatura de 400 a 800 °C.

35 (5) El uso del material metálico resistente a la carburación de acuerdo en cualquiera de los puntos (1) a (3) para un elemento de estructura soldada de al menos uno de un horno de craqueo, horno de reformado, horno de calentamiento, intercambiador de calor y tubo de reacción.

Efectos ventajosos de la invención

40 El material metálico de acuerdo con la presente invención tiene un efecto de reacción de restricción entre el gas carburante y la superficie del metal, y tiene una excelente resistencia a la pulverización metálica, resistencia a la carburación y resistencia a la coquización. Además, dado que se mejoran la soldabilidad y la ductilidad en la fluencia, el material metálico se puede usar para elementos de estructuras soldadas de hornos de craqueo, hornos de reformado, hornos de calentamiento, intercambiadores de calor, etc. en refinerías de petróleo, plantas petroquímicas y similares, y puede mejorar significativamente la durabilidad y la eficiencia operativa del aparato.

45 En particular, el material metálico de acuerdo con la presente invención es adecuado como material metálico utilizado para tubos de reacción e intercambiadores de calor utilizados para el intercambio de calor en un intervalo de temperatura de 400 a 800 °C, que es inferior al rango de temperatura convencional, por lo que la pulverización metálica, que plantea un problema en este rango de temperatura, se puede restringir de manera efectiva.

**Descripción de las realizaciones**

(A) Con respecto a la composición química del material metálico

La razón por la que el intervalo de composición del material metálico está restringido de acuerdo con la invención es como se describe a continuación. En la explicación siguiente, la representación "%" del contenido de cada elemento significa "% en masa".

**C: 0,03 a 0,075%**

C (carbono) es uno de los elementos más importantes en la presente invención. El carbono aumenta la resistencia a altas temperaturas en combinación con el cromo para formar carburos. Para este fin, se debe contener 0.03% o mayor de C. Por otro lado, contener C aumenta la susceptibilidad a las grietas por solidificación en el momento de la soldadura, y disminuye la ductilidad en la fluencia a altas temperaturas. Con este fin, el límite superior del contenido de C está restringido a 0.075%. El contenido de C está preferiblemente en el intervalo de 0,03% a 0,07%, más preferiblemente en el intervalo de 0,04% a 0,07%.

**Si: 0,6 a 2,0%**

Si (silicio) es uno de los elementos importantes en la presente invención. Como el silicio tiene una fuerte afinidad con el oxígeno, forma escoria de óxido a base de Si en la capa inferior de una capa protectora de escoria de óxido tal como  $Cr_2O_3$ , y aísla el gas carburante. Esta acción se produce cuando el contenido de Si es 0,6% o mayor. Sin embargo, si el contenido de Si excede el 2,0%, la soldabilidad disminuye notablemente, de modo que el límite superior del contenido de Si se establece en 2,0%. El contenido de Si está preferiblemente en el rango de 0,8 a 1,5%, más preferiblemente en el rango de 0,9 a 1,3%.

**Mn: 0,05 a 2,5%**

Mn (manganeso) tiene capacidad desoxidante y también mejora la trabajabilidad y soldabilidad, por lo que se añade 0.05% o más de Mn. Además, debido a que Mn es un elemento generador de austenita, algo de Ni se puede reemplazar con Mn. Sin embargo, la adición excesiva de Mn perjudica las propiedades aislantes del gas carburante de la capa protectora de escoria de óxido, de modo que el límite superior del contenido de Mn se establece en 2,5%. El contenido de Mn está preferiblemente en el rango de 0,1 a 2,0%, más preferiblemente en el rango de 0,6 a 1,5%.

**P: 0,04% o menos**

P (fósforo) disminuye la trabajabilidad en caliente y la soldabilidad, de modo que el límite superior del contenido de P se establece en 0,04%. En particular, cuando los contenidos de Si y Cu son altos, este efecto es importante. El límite superior del contenido de P es preferiblemente 0,03%, más preferiblemente 0,025%. Sin embargo, dado que el fósforo actúa para restringir la reacción de adsorción disociativa en la superficie metálica del gas carburante, puede estar contenido cuando se puede permitir la disminución de la soldabilidad.

**S: 0,015% o menos**

S (azufre) disminuye la trabajabilidad en caliente y la soldabilidad como el fósforo, por lo que el límite superior del contenido de S se establece en 0,015%. En particular, cuando los contenidos de Si y Cu son altos, este efecto es importante. El límite superior del contenido de S es preferiblemente 0,005%, más preferiblemente 0,002%. Sin embargo, como el fósforo, dado que el azufre actúa para restringir la reacción de adsorción disociativa en la superficie metálica del gas carburante, puede estar contenido cuando se puede permitir la disminución de la soldabilidad.

**Cr: mayor de 16,0% y menor de 20,0%**

Cr (cromo) es uno de los elementos más importantes en la presente invención. Cr forma escorias de óxido tales como  $Cr_2O_3$  en forma estable, y tiene un efecto de aislamiento del gas carburante. Por lo tanto, incluso en un ambiente de gas carburante fuerte, el cromo proporciona suficiente resistencia a la carburación, resistencia a la pulverización metálica y resistencia a la coquización. Para lograr este efecto de manera suficiente, se debe contener más del 16.0% de Cr. Por otro lado, Cr se combina con C para formar carburos, de este modo disminuye la ductilidad en la fluencia. Además, el contenido de Cr disminuye la resistencia a la fluencia de la microestructura austenítica. Especialmente cuando los contenidos de Si y Cu coexistentes son altos, este efecto es grande. Para contrarrestar este efecto adverso, el contenido de Cr se debe restringirse a menos de 20.0%. El intervalo de contenido de Cr es preferiblemente 18,0% o mayor y menor de 20,0%, más preferiblemente 18,0% o mayor y menor de 19,5%.

**Ni: 20,0% a 28,0%**

El Ni (níquel) es un elemento necesario para obtener una microestructura austenítica estable de acuerdo con el contenido de Cr y, por lo tanto, debe contener un 20,0% o más de Ni. Además, cuando el carbono se introduce en el

5 acero, el níquel tiene la función de reducir la tasa de intrusión. Además, el níquel actúa para asegurar la resistencia a alta temperatura de la microestructura metálica. Sin embargo, el contenido de níquel más alto de lo necesario puede conducir a un aumento de los costos y dificultades de fabricación, y también puede acelerar la coquización y la pulverización metálica, especialmente en un ambiente de gas que contiene hidrocarburos. Por lo tanto, el contenido de Ni está restringido a 28.0%. El contenido de Ni está preferiblemente en el intervalo de 22,0 a 28,0%. Más preferiblemente, el contenido de Ni está en el intervalo de 23,0 a 27,0%.

**Cu: 0,5 a 10,0%**

10 Cu (cobre) es uno de los elementos más importantes en la presente invención. El cobre restringe la reacción entre el gas carburante y la superficie del metal, y mejora en gran medida la resistencia a la pulverización metálica y similares. Además, dado que el cobre es un elemento generador de austenita, parte del Ni se puede reemplazar con Cu. Para lograr el efecto de mejora de la resistencia a la pulverización metálica, debe contener 0,5% o más de Cu. Sin embargo, si el contenido de Cu supera el 10.0%, la soldabilidad disminuye, de modo que el límite superior del contenido de Cu se establece en 10.0%. El contenido de Cu es preferiblemente 1,5 a 6,0%, más preferiblemente 2,1 a 4,0%.

15 **Al: 0,15% o menos**

20 Al (aluminio) es un elemento efectivo para mejorar la resistencia a la fluencia debido al fortalecimiento de la precipitación; sin embargo, cuando los contenidos de Si y Cu coexistentes son altos, Al aumenta la susceptibilidad a las grietas HAZ y disminuye aún más la ductilidad en la fluencia. Además, para disminuir la susceptibilidad a las grietas HAZ, es efectivo, como se describió anteriormente, restringir el contenido de Al a un posible rango y reducir la precipitación de compuestos metálicos en los granos. Por lo tanto, en la presente invención, el contenido de Al está restringido a 0,15% o menos. El contenido de Al es preferiblemente de 0,12% o menos, más preferiblemente de 0,10% o menos. Dado que Al actúa efectivamente como un elemento desoxidante en el momento de la fusión, en el caso en que se desee lograr este efecto, preferiblemente debe contener 0,005% o más de Al.

**Ti: 0,15% o menos**

25 Ti (titanio) es un elemento efectivo para mejorar la resistencia a la fluencia debido al fortalecimiento de la precipitación; sin embargo, cuando los contenidos de Si y Cu coexistentes son altos, Ti aumenta la susceptibilidad a las grietas HAZ y disminuye aún más la ductilidad en la fluencia. Además, para disminuir la susceptibilidad a las grietas HAZ, es efectivo, como se describió anteriormente, restringir el contenido de Ti a un posible rango y reducir la precipitación de compuestos metálicos y carburos en los granos. Por lo tanto, en la presente invención, el contenido de Ti está restringido a 0,15% o menos. El contenido de Ti es preferiblemente de 0,08% o menos, más preferiblemente de 0,05% o menos. En el caso en que se desee lograr el efecto de mejora de la resistencia a la fluencia provocado por Ti, preferiblemente debe contener 0,005% o más de Ti.

**N: 0,005 a 0,20%**

35 N (nitrógeno) tiene una acción para mejorar la resistencia a altas temperaturas del material metálico. Además, dado que N se combina con elementos tales como Nb y Ta para formar una fase Z, N disminuye la susceptibilidad a las grietas HAZ. Estos efectos se logran al contener 0,005% o más de N. Sin embargo, si el contenido de N excede 0,20%, la trabajabilidad está alterada. Por lo tanto, el límite superior del contenido de N se establece en 0.20%. El rango preferible de contenido de N es de 0,015 a 0,15%. En el caso en que se desee evitar la disminución en la resistencia a la ruptura por fluencia mediante la restricción de los contenidos de Al y Ti, se puede poner en práctica el uso de fortalecimiento de la solución sólida o el fortalecimiento de la precipitación del nitrógeno. El intervalo de contenido de N en este caso es preferiblemente 0,05 a 0,12%, más preferiblemente 0,07 a 0,12%.

**O: 0,02% o menos**

45 O (oxígeno) es un elemento de impureza mezclado proveniente de una materia prima o similar cuando el material metálico se funde. Si el contenido de O excede 0,02%, existen grandes cantidades de inclusiones de óxido en el acero, por lo que la trabajabilidad disminuye, y también puede ocurrir un defecto en la superficie del material metálico. Por lo tanto, el límite superior del contenido de O se establece en 0,02%.

El material metálico de acuerdo con la presente invención contiene los elementos anteriormente mencionados o contiene además un elemento opcional, descrito más adelante, el resto consiste en Fe e impurezas.

50 Las "impurezas" descritas en la presente se refieren a componentes que ingresan de forma mixta debido a diversos factores en el proceso de producción, que incluye las materias primas tales como mineral o chatarra, cuando se produce un material metálico a escala industrial, y se permite que los componentes existan en el intervalo de modo que no tengan una influencia adversa en la presente invención.

Según sea necesario, o para mejorar aún más la resistencia, ductilidad o tenacidad, el material metálico de acuerdo con la presente invención puede contener, además de los elementos de aleación anteriormente mencionados, en %

## ES 2 688 672 T3

en masa, al menos una clase de los componentes seleccionados de al menos un grupo de un primer grupo hasta un quinto grupo que se describe a continuación:

primer grupo: Co: 10% o menos,

segundo grupo: Mo: 5% o menos, W: 5%, y Ta: 5% o menos,

5 tercer grupo: B: 0,1% o menos, V: 0,5% o menos, Zr: 0,5% o menos, Nb: 2% o menos, y Hf: 0,5% o menos,

cuarto grupo: Mg: 0,1% o menos y Ca: 0,1% o menos,

quinto grupo: Y: 0,15% o menos, La: 0,15% o menos, Ce: 0,15% o menos, y Nd: 0,15% o menos.

A continuación, se explican estos elementos opcionalmente contenidos.

Primer grupo (Co: 10% o menos, en % en masa)

10 Co (cobalto) actúa para estabilizar la fase de austenita, de modo que puede reemplazar parte del componente de Ni. Por lo tanto, el cobalto puede estar presente según sea necesario. Sin embargo, si el contenido de Co supera el 10%, el cobalto deteriora la trabajabilidad en caliente. Por lo tanto, cuando se contiene cobalto, el contenido es 10% o menos. Desde el punto de vista de la trabajabilidad en caliente, el contenido de Co es preferiblemente del 5% o menos, más preferiblemente del 3% o menos. En el caso en que se desee lograr el efecto de contener Co,  
15 preferiblemente contiene 0,01% o más de Co.

Segundo grupo (Mo: 5% o menos, W: 5% o menos, Ta: 5% o menos, en % en masa)

El Mo (molibdeno), W (tungsteno) y Ta (tantalio) son elementos de fortalecimiento de solución sólida. Por lo tanto, uno o más clases de estos elementos pueden estar presentes según sea necesario. Sin embargo, si el contenido de estos elementos excede 5%, respectivamente, la trabajabilidad se deteriora y también la estabilidad estructural se obstruye. Por lo tanto, los contenidos de estos elementos son de 5% o menos, respectivamente. Los contenidos de estos elementos son preferiblemente del 3,5% o menos, respectivamente. En el caso en que estén contenidos dos o más tipos de estos elementos, es preferible que el contenido total sea de 10% o menos. En el caso en que se desee lograr el efecto por contener Mo, W o Ta, preferiblemente se contiene 0,01% o más de Mo, W o Ta.

20 Para Mo, W y Ta, solo un tipo de estos elementos se puede contener individualmente, o se pueden contener más clases de estos elementos de forma combinada. El contenido total en el caso en que estos elementos están contenidos de forma combinada es de 15% o menos. El contenido total preferiblemente es de 10% o menos..

Tercer grupo (B: 0,1% o menos, V: 0,5% o menos, Zr: 0,5% o menos, Nb: 2% o menos, y Hf: 0,5% o menos, en % en masa)

30 B (boro), V (vanadio), Zr (circonio), Nb (niobio) y Hf (hafnio) son elementos efectivos para mejorar las características de resistencia a alta temperatura, de modo que pueden estar presentes uno o más clases de estos elementos. Sin embargo, cuando se contiene boro, el boro deteriora la soldabilidad si el contenido excede 0,1%. Por lo tanto, el contenido de B es 0,1% o menos. El contenido de B es preferiblemente de 0,05% o menos. Cuando se contiene vanadio, el vanadio deteriora la soldabilidad si el contenido excede el 0,5%. Por lo tanto, el contenido de V es 0,5% o menos. El contenido de V es preferiblemente 0,1% o menos. Cuando se contiene circonio, el circonio deteriora la soldabilidad si el contenido excede 0,5%. Por lo tanto, el contenido de Zr es 0,5% o menos. El contenido de Zr es preferiblemente 0,1% o menos. Cuando se contiene niobio, el niobio deteriora la soldabilidad si el contenido excede 2%. Por lo tanto, el contenido de Nb es del 2% o menos. El contenido de Nb es preferiblemente 0,8% o menos. Además, cuando se contiene hafnio, el hafnio deteriora la soldabilidad si el contenido excede 0,5%. Por lo tanto, el contenido de Hf es 0,5% o menos. El contenido de Hf es preferiblemente 0,1%. En el caso de que se desee lograr el efecto de contener B, V, Zr, Nb o Hf, es preferible que contenga 0,0005% o más de B o Hf, o que contenga 0,005% o más de V, Zr o Nb.

Para B, V, Zr, Nb y Hf, solo un tipo de estos elementos se puede contener individualmente, o dos o más tipos de estos elementos se pueden contener de forma combinada. El contenido total en el caso en que estos elementos están contenidos de forma combinada es de 3,6% o menos. El contenido total es preferiblemente de 1,8% o menos.

45 Cuarto grupo (Mg: 0,1% o menos y Ca: 0,1% o menos, en % en masa)

El Mg (magnesio) y el Ca (calcio) tienen el efecto de mejorar la trabajabilidad en caliente, de modo que una clase o dos tipos de estos elementos pueden estar presentes según sea necesario. Sin embargo, cuando se contiene magnesio, el magnesio deteriora la soldabilidad si el contenido excede el 0,1%. Por lo tanto, el contenido de Mg es 0,1% o menos. Además, cuando se contiene calcio, el calcio deteriora la soldabilidad si el contenido excede el 0,1%. Por lo tanto, el contenido de Ca es 0,1% o menos. En el caso en que se desee lograr el efecto de contener Mg o Ca,  
50 es preferible que contenga 0,0005% o más de Mg o Ca.

Para Mg y Ca, solo un tipo de estos elementos se puede contener individualmente, o dos tipos de estos elementos se pueden contener de forma combinada. El contenido total en el caso en que estos elementos están contenidos de forma combinada es de 0,2% o menos. El contenido total preferiblemente es de 0,1% o menos.

Quinto grupo (Y: 0,15% o menos, La: 0,15% o menos, Ce: 0,15% o menos, y Nd: 0,15% o menos, en % en masa)

- 5 Y (itrio), La (lantano), Ce (cerio) y Nd (neodimio) tienen el efecto de mejorar la resistencia a la oxidación, de modo que pueden estar presentes una clase o más clases de estos elementos según sea necesario. Sin embargo, cuando estos elementos están contenidos, estos elementos deterioran la trabajabilidad si el contenido de cualquiera de estos elementos excede 0,15%. Por lo tanto, el contenido de cualquiera de estos elementos es 0,15% o menos. El contenido es preferiblemente 0,07% o menos. En el caso en que se desee lograr el efecto de contener Y, La, Ce o Nd, es preferible que contenga 0.0005% o más de Y, La, Ce o Nd.

Para Y, La, Ce y Nd, solo un tipo de estos elementos se puede contener individualmente, o dos o más tipos de estos elementos se pueden contener de forma combinada. El contenido total en el caso en que estos elementos están contenidos de forma combinada es 0.6% o menos. El contenido total preferiblemente es de 0.1% o menos.

**(B) Con respecto al tamaño del grano de cristal del material metálico**

- 15 El tamaño de grano de cristal del material metálico se hace preferiblemente tan fino que el tamaño de grano austenítico Núm. es 6 o mayor. El tamaño de grano Núm. es preferiblemente 7 o mayor, más preferiblemente 7,5 o mayor. La razón de esto es que como el tamaño del grano de cristal de la microestructura austenítica, que es el metal base, es más pequeño, la ductilidad en la fluencia es más alta y la susceptibilidad a las grietas HAZ se puede reducir aún más. El Núm. Del tamaño de grano de austenita se basa en la especificación de ASTM (American Society for Testing and Material).

20 Para que el tamaño del grano cristalino sea pequeño, por ejemplo, solo se deben regular adecuadamente las condiciones de tratamiento térmico en el momento del tratamiento térmico intermedio y el tratamiento térmico final, o el tratamiento térmico solo se debe realizar mientras se aplica una tensión por ejemplo, mediante el aumento de la relación de trabajo a altas temperaturas o en el tiempo de trabajo en frío. En este caso, los precipitados se disuelven lo que hace que la temperatura de tratamiento térmico intermedia sea mayor que la temperatura de tratamiento térmico final, y después se aplica una tensión operativa a altas temperaturas o bajas temperaturas, por lo que en el tiempo final de tratamiento térmico, aumenta el sitio de recristalización, y además los compuestos que se han disuelto se precipitan finamente, de modo que se restringe el crecimiento de los granos recristalizados. Como resultado, se puede formar el grano fino deseado.

30 El material metálico de acuerdo con la presente invención se puede formar en una forma requerida tal como una placa gruesa, lámina, tubo sin costura, tubo soldado, producto forjado y alambón mediante fusión, fundición, trabajo en caliente, laminado en frío, soldadura, y similares. Además, el material metálico se puede formar en una forma requerida por medio de pulvimetalurgia, fundición centrífuga y similares. La superficie del material metálico que se ha sometido a un tratamiento térmico final se puede someter a un tratamiento de superficie tal como decapado, granallado, granallado con perdigones, corte mecánico, trituración y electropulido. Además, en la superficie del material metálico de acuerdo con la presente invención, se pueden formar una o más formas irregulares tales como formas sobresalientes. Además, el material metálico de acuerdo con la presente invención se puede combinar con diversas clases de aceros al carbono, aceros inoxidables, aleaciones a base de Ni, aleaciones a base de Co, aleaciones a base de Cu, y similares para formar en una forma requerida. En este caso, el procedimiento de unión del material metálico de acuerdo con la presente invención a las diversas clases de aceros y aleaciones no está sujeto a ninguna restricción. Por ejemplo, se pueden realizar uniones mecánicas tales como la soldadura a presión y el "apilado" y la unión térmica, tales como la soldadura y el tratamiento de difusión.

A continuación, la presente invención se explica con más detalle con referencia a los ejemplos. La presente invención no se limita a estos ejemplos.

45 Ejemplo 1

Un material metálico que tiene una composición química dada en la Tabla 1 se fundió usando un horno de vacío de calentamiento de alta frecuencia, y se fabricó una placa de metal que tenía un espesor de placa de 6 mm por forjado en caliente y laminación en caliente. La placa de metal se sometió a tratamiento térmico en solución sólida en las condiciones en que la temperatura de tratamiento térmico es de 1140 a 1230 °C y el tiempo de tratamiento térmico es de 4 minutos, y se preparó una pieza de prueba cortando una parte de la placa de metal. Para el material metálico del N.º 1 dado en la Tabla 1, el número de tamaño de grano ASTM se cambió de forma variada mediante la regulación de las condiciones de tratamiento térmico (sub Nros a a e). A partir del material metálico descrito en la Tabla 1, se cortó una pieza de prueba que mide 3 mm de espesor de placa, 15 mm de ancho y 20 mm de longitud. Esta pieza de prueba se mantuvo isotérmicamente a 650 °C en una atmósfera de gas de CO 45%-H<sub>2</sub> 42,5%-CO<sub>2</sub> 6,5%-H<sub>2</sub>O 6% (porcentaje en volumen). La pieza de prueba se extrajo después de que habían transcurrido 200 horas, y se examinó la presencia de un hoyo formado en la superficie de la pieza de prueba mediante observación visual y mediante observación con microscopio óptico. Se consideró que el caso en el que no se produce un hoyo cumple el rendimiento de la presente invención. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

ES 2 688 672 T3

5 Con referencia a la Tabla 2, entre los materiales metálicos de los Nros. 25 a 36 en los que la composición química se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, el material metálico del N.º 28 en el que el contenido de Si se desvió de las condiciones definidas en el presente invención, y el material metálico del N.º 33 en el que el contenido de Cu se desvió de las condiciones definidas en la presente invención se formaron con hoyos después de transcurridas 200 horas. Por lo tanto, la resistencia a la pulverización metálica es pobre en un ambiente de gas sintético que contiene CO. Por otro lado, en todos los materiales metálicos (Nros 1 a 24) especificados en la presente invención, no se forma ningún hoyo, y por lo tanto, estos materiales metálicos tienen una excelente resistencia a la pulverización metálica. Los materiales metálicos de los Nros. 24 y 25 en los que el contenido de Cu se desvió de las condiciones definidas en la presente invención se describirán más adelante.

10 Tabla 1

Tabla 1

No	sub No.	Composición química (% en masa, Resto: Fe e impurezas)													Tamaño de grano ASTM N.º
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	N	O	Otros	
1	a	0,063	0,97	0,81	0,018	0,0004	19,9	24,9	2,99	0,03	0,01	0,012	<0,01	0,005Ca	9,5
1	b	0,063	0,97	0,81	0,012	0,0004	19,9	24,9	2,99	0,03	0,01	0,012	<0,01	0,005Ca	8,4
1	c	0,063	0,97	0,81	0,012	0,0004	19,9	24,9	2,99	0,03	0,01	0,012	<0,01	0,005Ca	7,2
1	d	0,063	0,97	0,81	0,012	0,0004	19,9	24,9	2,99	0,03	0,01	0,012	<0,01	0,005Ca	6,3
1	e	0,063	0,97	0,81	0,012	0,0004	19,9	24,9	2,99	0,03	0,01	0,012	<0,01	0,005Ca	5,5
2	-	0,065	0,97	0,82	0,023	0,0006	19,7	25,2	3,00	0,09	0,01	0,095	<0,01	0,48Nb, 0,002B, 0,018Ce, 0,008La	7,8
3	-	0,063	0,96	0,83	0,016	0,0004	19,9	25,1	3,01	0,03	0,006	0,112	<0,01	0,98Ta	8,5
4	-	0,032	0,91	0,72	0,025	0,0008	19,5	24,2	2,84	0,04	0,02	0,008	0,01	-	8,2
5	-	0,058	0,93	0,83	0,015	0,0009	19,4	25,6	3,05	0,03	0,01	0,092	0,01	1,1Mo	6,4
6	-	0,055	0,95	0,85	0,006	0,0024	19,8	24,3	0,72	0,04	0,02	0,015	0,01	0,002B, 0,06V	8,6
7	-	0,054	1,67	1,05	0,023	0,0007	19,7	24,2	2,97	0,03	0,01	0,024	<0,01	0,003Mg	9,4
8	-	0,062	0,90	1,12	0,024	0,0001	19,1	29,6	2,55	0,02	0,01	0,048	<0,01	0,49Nb	9,2
9	-	0,063	0,92	1,15	0,021	0,0006	16,2	26,3	2,24	0,03	0,01	0,055	0,01	-	8,4
10	-	0,068	1,34	1,32	0,021	0,0004	18,5	25,0	2,68	0,05	0,02	0,090	0,02	0,8Co, 0,41Nb	7,7
11	-	0,064	1,03	0,94	0,018	0,0008	18,2	25,4	4,25	0,04	0,05	0,025	<0,01	3,4W, 0,04Hf, 0,002Mg	7,6
12	-	0,062	1,19	0,83	0,019	0,0005	18,8	21,7	2,98	0,05	0,03	0,019	0,01	-	7,8

ES 2 688 672 T3

No	sub No.	Composición química (% en masa, Resto: Fe e impurezas)													Tamaño de grano ASTM N.º
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	N	O	Otros	
13	-	0,054	1,25	0,80	0,035	0,0002	19,2	24,9	3,11	0,04	0,02	0,140	0,01	1,3Mo, 2,1W	8,5
14	-	0,059	1,12	0,78	0,020	0,0001	19,0	25,3	3,04	0,11	0,12	0,086	<0,01	0,002B, 0,03Nd	8,2
15	-	0,062	0,98	0,75	0,020	0,0005	19,7	25,3	3,05	0,02	0,01	0,102	<0,01	0,48Nb, 0,003B	7,7
16	-	0,062	0,98	0,18	0,022	0,0006	19,6	25,4	2,78	0,07	0,01	0,065	0,01	-	8,4
17	-	0,050	0,95	0,67	0,017	0,0006	19,8	26,8	2,46	0,15	0,02	0,082	0,01	-	9,2
18	-	0,061	1,05	0,60	0,026	0,0004	19,2	24,9	2,52	0,02	0,08	0,072	0,01	0,0015B	8,8
19	-	0,043	0,63	0,85	0,020	0,0002	19,4	25,7	2,95	0,03	0,01	0,075	<0,01	0,004Mg, 0,01La, 0,52Ta, 0,03Zr, 1,2Co	9,0
20	-	0,062	0,82	0,67	0,024	0,0002	19,8	25,0	2,68	0,006	0,01	0,034	<0,01	0,03Y, 0,002B, 1,8Mo, 0,003Ca	8,4
21	-	0,075	0,97	0,84	0,024	0,0006	19,6	25,3	3,22	0,02	0,01	0,088	0,01	0,005Zr, 2,2Mo	7,2
22	-	0,060	1,01	0,68	0,017	0,0120	19,2	24,3	2,87	0,05	0,05	0,075	0,01	2,5Co	7,8
23	-	0,070	1,05	0,70	0,014	0,0001	18,2	24,9	2,99	0,07	0,03	0,017	<0,01	0,04La	8,2
24	-	0,061	1,02	0,78	0,018	0,0004	19,7	25,3	3,01	0,03	0,008	0,016	<0,01	-	8,5
25	-	0,066	1,11	0,85	0,024	0,0007	21,7*	25,2	2,88	0,01	0,03	0,005	0,01	-	9,1
26	-	0,049	0,97	0,82	0,022	0,0006	20,4*	25,2	3,05	0,04	0,01	0,008	0,01	-	8,8
27	-	0,085*	0,92	0,84	0,022	0,0005	18,9	25,8	3,16	0,05	0,01	0,015	<0,01	-	8,4
28	-	0,065	0,45*	0,76	0,019	0,0006	18,7	26,2	3,08	0,04	0,02	0,072	<0,01	-	8,2
30	-	0,054	0,89	0,68	0,024	0,0005	19,2	24,2	2,87	0,18*	0,01	0,010	<0,01	-	7,7
31	-	0,058	0,82	0,95	0,021	0,0002	19,0	24,1	2,88	0,03	0,21*	0,012	<0,01	-	8,1
32	-	0,051	0,83	1,25	0,019	0,0008	22,5*	23,5	2,69	0,03	0,04	0,016	<0,01	1,54Mo	8,5
33	-	0,049	0,95	0,65	0,019	0,0005	19,8	23,9	0,34*	0,04	0,01	0,085	<0,01	0,003Mg, 0,002B	7,6

ES 2 688 672 T3

No	sub No.	Composición química (% en masa, Resto: Fe e impurezas)													Tamaño de grano ASTM N.º
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	N	O	Otros	
34	-	0,012*	1,09	0,78	0,020	0,0006	18,3	22,9	3,22	0,03	0,01	0,072	<0,01	0,005Ca, 0,03Nd	7,8
35	-	0,072	2,14*	0,85	0,021	0,0004	18,6	24,3	3,04	0,02	0,02	0,085	<0,01	0,5Co, 0,35Nb	7,5
36	-	0,17*	0,97	0,50	0,021	0,0007	19,9	24,8	3,00	0,52*	0,54*	0,010	0,01	0,004Ca	8,6

Nota: \* muestra fuera del alcance de la invención.

Tabla 2

Tabla 2

No.	Sub No.	650°C, 200hr gas de CO 45%-H <sub>2</sub> 42,5%-CO <sub>2</sub> 6,5%-H <sub>2</sub> O 6%	800°C, 40MPa Tiempo de ruptura de fluencia	800°C, 40MPa Elongación de ruptura de fluencia	Prueba de restricción de grietas por soldadura	Prueba transvarestrein
		Se observa un hoyo	(hr)	(%)	Número de grietas HAZ observadas/ número de sección transversal observada	Longitud máxima de grietas en metal de soldadura (mm)
1	a	No	1430,7	31,4	0/10	0,6
1	b	No	1530,5	31,0	0/10	0,6
1	c	No	1605,7	29,2	0/10	0,6
1	d	No	1789,7	25,9	0/10	0,6
1	e	No	2001,0	23,4	0/10	0,6
2	-	No	2234,5	24,6	0/10	0,6
3	-	No	2632,5	19,5	0/10	0,6
4	-	No	1340,3	36,8	0/10	0,6
5	-	No	2320,5	24,7	0/10	0,6
6	-	No	1760,0	30,3	0/10	0,6
7	-	No	1630,0	33,5	1/10	1,0
8	-	No	1963,5	27,9	0/10	0,6
9	-	No	1643,8	28,9	0/10	0,6

ES 2 688 672 T3

No.	Sub No.	650°C, 200hr gas de CO 45%-H <sub>2</sub> 42,5%- CO <sub>2</sub> 6,5%-H <sub>2</sub> O 6%	800°C, 40M Pa Tiempo de ruptura de fluencia	800°C, 40MPa Elongación de de ruptura fluencia	Prueba de restricción de grietas por soldadura	Prueba trans- varestrain
		Se observa un hoyo	(hr)	(%)	Número de grietas HAZ observadas/ sección observada	número de transversal de grietas en metal de soldadura (mm)
10	-	No	2309,7	21,5	0/10	0,9
11	-	No	2105,3	17,0	0/10	0,8
12	-	No	1621,0	33,3	0/10	0,6
13	-	No	3250,5	18,7	0/10	0,8
14	-	No	2210,5	16,9	1/10	0,6
15	-	No	2650,4	24,6	0/10	0,6
16	-	No	2001,2	17,5	0/10	0,6
17	-	No	2450,9	16,1	1/10	0,6
18	-	No	2180,8	18,5	0/10	0,6
19	-	No	1980,6	36,7	0/10	0,3
20	-	No	1810,5	34,2	0/10	0,4
21	-	No	2880,5	15,3	0/10	0,9
22	-	No	2450,6	24,6	0/10	0,6
23	-	No	1730,2	33,3	0/10	0,6
24	-	No	1650,3	28,7	0/10	0,6
25	-	No	1130,1	32,5	0/10	0,6
26	-	No	1310,5	27,5	0/10	0,6
27	-	No	3105,8	9,7	0/10	1,4
28	-	Sí	1980,4	21,3	0/10	0,3
30	-	No	2890,0	10,8	5/10	1,3
31	-	No	2760,5	11,1	6/10	1,3
32	-	No	863,0	33,3	0/10	0,5
33	-	Sí	2124,3	30,6	0/10	0,5

No.	Sub No.	650°C, 200hr gas de CO 45%-H <sub>2</sub> 42,5%-CO <sub>2</sub> 6,5%-H <sub>2</sub> O 6%	800°C, 40MPa Tiempo de ruptura de fluencia	800°C, 40MPa Elongación de ruptura de fluencia	Prueba de restricción de grietas por soldadura	Prueba transvarestrein
		Se observa un hoyo	(hr)	(%)	Número de grietas HAZ observadas/ número de sección transversal observada	Longitud máxima de grietas en metal de soldadura (mm)
34	-	No	565,3	35,3	0/10	0,2
35	-	No	2345,2	8,7	10/10	2,3
36	-	No	6922,8	6,7	0/10	1,5

Ejemplo 2

Un material metálico que tiene una composición química dada en la Tabla 1 se fundió usando un horno de vacío de calentamiento de alta frecuencia, y se fabricó una placa de metal que tiene un espesor de placa de 12 mm por forjado en caliente y laminado en frío. La placa de metal se sometió a tratamiento térmico en solución sólida en las condiciones en que la temperatura de tratamiento térmico es de 1140 a 1230 °C y el tiempo de tratamiento térmico es de 5 minutos, y se preparó una pieza de prueba mediante el corte de una parte de la placa de metal. De cada uno de los materiales metálicos dados en la Tabla 1, se cortó una pieza de prueba de barra redonda que tiene un diámetro en una porción paralela de 6 mm y una longitud de 70 mm (porción paralela: 30 mm). Además, a partir de la placa de metal, se cortó una pieza de prueba que mide 12 mm de espesor de placa, 15 mm de ancho y 15 mm de longitud. La pieza de prueba se incrustó en una resina, y se midió el tamaño de grano de metal base de la estructura de la sección transversal perpendicular a la dirección de laminación de la placa, por lo que se determinó el N.º de tamaño de grano de austenita especificado en ASTM. El N.º de tamaño de grano se resume en la Tabla 1. Esta pieza de prueba se mantuvo bajo una tensión de 40 MPa a una temperatura de mantenimiento de 800 °C, por lo que se determinó el tiempo hasta la ruptura (tiempo de ruptura por fluencia). Además, se midió el alargamiento de la pieza de prueba hasta la ruptura (alargamiento de ruptura por fluencia). Se juzgó que el tiempo de ruptura de 1320 horas o más satisface el rendimiento de la presente invención. Además, se juzgó que el alargamiento de ruptura del 15% o más satisface el rendimiento de la presente invención. Estos resultados se resumen en la Tabla 2.

La Tabla 2 revela que entre los materiales metálicos de los Nros. 25 a 36 en los que la composición química se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, los materiales metálicos de los Nros. 25, 26 y 32 en los que el contenido de Cr se desvió de las condiciones definidas en la presente invención y el material metálico del N.º 34 en el que el contenido de C se desvió de las condiciones definidas en la presente invención tuvieron un tiempo de ruptura por fluencia corto y, por lo tanto, tenía una escasa resistencia a la rotura por fluencia. Además, la Tabla 2 revela que el material metálico del N.º 30 en el que el contenido de Al se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, el material metálico del N.º 31 en el que el contenido de Ti se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, el material metálico del N.º 35 en el que el contenido de Si se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, y el material metálico del N.º 36 en el que todos los contenidos de C, Al y Ti se desviaron de las condiciones definidas en la presente invención presentaron una elongación de ruptura por fluencia pequeña y por lo tanto tenía una baja ductilidad en la fluencia. Por otro lado, todos los materiales metálicos de la presente invención (Nros 1 a 24) tenían la resistencia a la ruptura por fluencia y la ductilidad de fluencia que cumplirán las condiciones definidas en la presente invención, y por lo tanto tenían excelentes propiedades de fluencia.

Ejemplo 3

Cada uno de los materiales metálicos que tienen las composiciones químicas dadas en la Tabla 1 se fundió utilizando un horno de calentamiento de vacío de alta frecuencia, y se forjó en caliente y se laminó en frío para preparar una placa de metal que tiene un espesor de placa de 14 mm. La placa de metal se sometió a tratamiento térmico en solución sólida en las condiciones en que la temperatura de tratamiento térmico es de 1140 a 1230 °C y el tiempo de tratamiento térmico es de cinco minutos, y se preparó una pieza de prueba mediante el corte de una parte de la placa de metal. De cada uno de los materiales metálicos dados en la Tabla 1, se prepararon dos piezas de prueba, cada una de las cuales mide 12 mm de espesor de placa, 50 mm de ancho y 100 mm de longitud. A continuación, se formó una ranura de tipo V que tiene un ángulo de 30 ° y un grosor de raíz de 1,0 mm en un lado en la dirección longitudinal de la pieza de prueba. Posteriormente, los alrededores de las piezas de prueba se soldaron con restricción sobre una placa de metal comercialmente disponible de "SM400C" especificada en JIS G3106 (2004), que mide 25 mm de espesor, 150 mm de ancho y 150 mm de longitud, utilizando un electrodo cubierto de

"DNIcRmo-3" especificado en JIS Z3224 (1999). Sucesivamente, la soldadura multicapa se realizó en el bisel mediante soldadura TIG utilizando un cable de soldadura TIG de "YNIcRmo-3" especificado en JIS Z3334 (1999) bajo la condición de entrada de calor de 6 kJ/cm. Después de la operación de soldadura mencionada anteriormente, de cada una de las piezas de prueba soldadas, se tomaron muestras de diez piezas de prueba para observar la microestructura transversal de la unión. La sección transversal se pulió de espejo y se grabó, y se observó la presencia de grietas en la HAZ bajo un microscopio óptico que tiene un aumento de  $\times 500$ . Se juzgó que el caso en el que el número de secciones transversales en el que se producen grietas HAZ es uno o menos de las diez secciones transversales observadas se cumple el rendimiento de la presente invención. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

La Tabla 2 revela que entre los materiales metálicos de los Nros. 25 a 36 en los que la composición química se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, el material metálico del N.º 30 en el que el contenido de Al se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, el material metálico del N.º 31 en el que el contenido de Ti se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, y el material metálico del N.º 35 en el que el contenido de Si se desvió de las condiciones definidas en la presente invención se formaron con grietas HAZ y tenía una susceptibilidad a las grietas HAZ elevada. Por otra parte, entre los materiales metálicos de la presente invención (Nros 1 a 24), el material metálico del N.º 7 en el que el contenido de Si es alto, el material metálico del N.º 14 en el que el contenido de Ti es alto, y el material metálico del N.º 17 en el que el contenido de Al es alto cumplieron el rendimiento definido de la presente invención, aunque se produjeron grietas de HAZ en una sección transversal de las diez secciones transversales observadas. En los materiales metálicos de la presente invención que excluyen los materiales metálicos mencionados anteriormente, no se produjeron grietas HAZ, y la soldabilidad relacionada con la susceptibilidad a las grietas HAZ fue excelente.

#### Ejemplo 4

Un material metálico que tiene una composición química dada en la Tabla 1 se fundió usando un horno de vacío de calentamiento de alta frecuencia, y se fabricó una placa de metal que tenía un espesor de placa de 6 mm por forjado en caliente y laminado en caliente. La placa de metal se sometió a tratamiento térmico en solución sólida en las condiciones en que la temperatura de tratamiento térmico es de 1140 a 1230 °C y el tiempo de tratamiento térmico es de 4 minutos, y se preparó una pieza de prueba mediante el corte de una parte de la placa de metal. De cada uno de los materiales metálicos dados en la Tabla 1, se preparó una pieza de prueba de trans-varestrain que mide 4 mm de espesor, 100 mm de ancho y 100 mm de longitud. Posteriormente, la soldadura de cordón sobre platina se realizó por GTAW en las condiciones en que la corriente de soldadura es de 100 A, la longitud del arco es de 2 mm y la velocidad de soldadura de 15 cm/min, y cuando la mezcla fundida llega a la porción central en la dirección longitudinal de la pieza de prueba, se aplica deformación de flexión en la pieza de prueba y se aplica una tensión adicional al metal de soldadura para producir una grieta. La tensión adicional se realizó al 2% de la saturación de la longitud máxima de grieta. En la evaluación, se midió la longitud máxima de la grieta que se produce en el metal de soldadura, y se usó como un índice de evaluación de la susceptibilidad al agrietamiento por solidificación que tenía el material de soldadura. Se juzgó que la longitud máxima de grieta de 1 mm o menor cumple el rendimiento de la presente invención. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

La Tabla 2 revela que entre los materiales metálicos de los Nros. 25 a 36 en que la composición química se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, el material metálico del N.º 27 en el que el contenido de C se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, el material metálico del N.º 30 en el que el contenido de Al se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, el material metálico del N.º 31 en el que el contenido de Ti se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, el material metálico del N.º 35 en el que el contenido de Si se desvió de las condiciones definidas en la presente invención, y el material metálico del N.º 36 en que el total de los contenidos de C, Al y Ti se desvió de las condiciones definidas en la presente invención mostró que la longitud máxima de grieta en el metal de soldadura excedía 1 mm, y por lo tanto tenía una susceptibilidad a las grietas de solidificación por soldadura elevada. Por otro lado, se revela que los materiales metálicos de la presente invención (Nros 1 a 24) mostraron que la longitud máxima de grieta en el metal de soldadura era 1 mm o más corta, y son excelentes en soldabilidad en relación con la susceptibilidad a las grietas de solidificación por soldadura.

#### 50 Aplicabilidad industrial

Se proporciona un material metálico que tiene un efecto de reacción de restricción entre el gas carburante y la superficie metálica, tiene una excelente resistencia a la pulverización metálica, resistencia a la carburación y resistencia a la coquización y además tiene mejor soldabilidad y ductilidad en la fluencia. Este material metálico se puede usar para elementos de estructuras soldadas de hornos de craqueo, hornos de reformado, hornos de calentamiento, intercambiadores de calor, etc., en refinerías de petróleo, plantas petroquímicas y similares, y puede mejorar significativamente la durabilidad y la eficiencia operativa del aparato.

**REIVINDICACIONES**

- 5 **1.** Un material metálico resistente a la carburación **caracterizado porque** consiste en, en % en masa, C: 0,03 a 0,075%, Si: 0,6 a 2,0%, Mn: 0,05 a 2,5%, P: 0,04% o menos, S: 0,015% o menos, Cr: mayor de 16,0% a menor de 20,0%, Ni: 20,0% a 28,0%, Cu: 0,5 a 10,0%, Al: 0,15% o menos, Ti: 0,15% o menos, N: 0,005 a 0,20%, y O (oxígeno): 0,02% o menos,
- opcionalmente, en % en masa, al menos un componente seleccionado de al menos un grupo del primer grupo al quinto grupo descrito a continuación,
- el resto es Fe e impurezas,
- el primer grupo al quinto grupo es:
- 10 primer grupo: Co: 10% o menos,
- segundo grupo: Mo: 5% o menos, W: 5% o menos, y Ta: 5% o menos,
- tercer grupo: B: 0,1% o menos, V: 0,5% o menos, Zr: 0,5% o menos, Nb: 2% o menos, y Hf: 0,5% o menos,
- cuarto grupo: Mg: 0,1% o menos y Ca: 0,1% o menos,
- 15 quinto grupo: Y: 0,15% o menos, La: 0,15% o menos, Ce: 0,15% o menos, y Nd: 0,15% o menos.
- 2.** Un material metálico resistente a la carburación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** tiene, en % en masa, C: 0,04 a 0,07%, Si: 0,8 a 1,5%, Mn: 0,05 a 2,5%, P: 0,04% o menos, S: 0,015% o menos, Cr: 18,0% o mayor a menor de 20,0%, Ni: 22,0 a 28,0%, Cu: 1,5 a 6,0%, Al: 0,12% o menos, Ti: 0,05% o menos, N: 0,005 a 0,20%, y O (oxígeno): 0,02% o menos.
- 20 **3.** El material metálico resistente a la carburación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** tienen un grano fino de modo que el tamaño de grano de austenita No. es 6 o mayor
- 4.** Uso del material metálico resistente a la carburación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en una atmósfera de gas atmósfera de gas carburante que contiene gas hidrocarburo y gas CO, en particular en un intervalo de temperatura de 400 a 800 °C.
- 25 **5.** Uso del material metálico resistente a la carburación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para un elemento de estructura soldada de al menos uno de horno de craqueo, horno de reformado, horno de calentamiento, intercambiador de calor y tubo de reacción.