

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 480**

51 Int. Cl.:  
**C22C 19/05** (2006.01)  
**C22F 1/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03029736 .0**  
96 Fecha de presentación: **23.12.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1433864**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2004**

54 Título: **ALEACIÓN DE NÍQUEL Y PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE LA MISMA.**

30 Prioridad:  
**25.12.2002 JP 2002374145**  
**03.12.2003 JP 2003405037**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.01.2012**

73 Titular/es:  
**SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.**  
**5-33, KITAHAMA 4-CHOME, CHUO-KU OSAKA-**  
**SHI**  
**OSAKA 541-0041, JP**

72 Inventor/es:  
**Kanzaki, Manabu**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

**ES 2 372 480 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

Aleación de níquel y procedimiento de fabricación de la misma

## 5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

## 1. Sector de la invención

10 La presente invención se refiere a una aleación de níquel que tiene excelente resistencia a la corrosión, que se utiliza para tubos, materiales estructurales y elementos estructurales, tales como pernos o similares, en plantas nucleares o en plantas químicas. La presente invención se refiere también a un método de fabricación de dicha aleación de níquel.

## 15 2. Descripción de técnicas relacionadas

Una aleación de níquel que tiene excelente resistencia a la corrosión, tal como la aleación 690 (60Ni - 30Cr) o similar, se utiliza tradicionalmente para tubos, materiales estructurales y elementos estructurales, tales como pernos o similares, en plantas nucleares o en plantas químicas. Un ejemplo típico de corrosión que aparece en aleaciones de níquel es la formación de grietas por corrosión por fatiga intergranular (IGSCC). Para garantizar la seguridad en las aleaciones de níquel, es importante prevenir la aparición de el IGSCC.

20 Como método de medición para mejorar la resistencia a la corrosión de dichas aleaciones de níquel o acero que tiene un elevado contenido de Ni, en vez del método de diseño de una composición en la que uno o varios elementos que tienen una elevada resistencia a la corrosión se añaden a la base del metal, se utiliza convencionalmente un tratamiento térmico, ya sea para suprimir la aparición de agotamiento de capas de cromo en los límites de los granos para reforzar los límites de los granos o para precipitar carburos de Cr en los límites de granos, como medida de preventiva en la tecnología de fabricación.

30 Por ejemplo, en la publicación de patente japonesa No. 2983289 se da a conocer un proceso termomecánico para mejorar la resistencia a la corrosión intergranular a efectos de mejorar la resistencia contra IGSCC para aleaciones de aceros austeníticos, en los que el número de partes límites de granos "especializadas" se aumenta al controlar el proceso de trabajo en frío y de recocido. En el proceso, la resistencia a la corrosión puede ser mejorada al aumentar la tasa de coincidencia de límites de hasta un 60% o más.

35 La coincidencia de límites de granos utilizada en la presente invención, significa un límite de granos en el que varios puntos de la red en uno o dos granos adyacentes, coinciden con puntos de red en el otro de los granos adyacentes, cuando el grano anterior es obligado a girar alrededor de un eje cristalográfico con respecto al último grano. En esta coincidencia de límites de granos, la disposición de la red es altamente coherente y la energía de los límites de los granos es menor en comparación con la de los límites de granos normales. Un ejemplo típico de esta coincidencia de límites de granos es la de los límites gemelos.

40 Un límite de granos que tiene una pequeña diferencia en la orientación cristalográfica entre granos adyacentes se llama un límite de ángulo pequeño (en este caso la diferencia es normalmente de 15 grados o menos). Además, un límite de granos distinto de los límites de granos anteriormente mencionados, es decir, la coincidencia de límite de grano y límite de ángulo pequeño, se llama un límite de orientación al azar.

45 En una aleación de acero austenítico inoxidable que se da a conocer en la publicación de patente japonesa No. 2983289, la casi totalidad de límites de granos coincidentes son límites gemelos. En la estructura de una aleación normal, los granos son rara vez constituidos por límites de granos gemelos, y cada uno de los límites de granos gemelos está rodeado habitualmente por límites de orientación al azar. Con respecto a límites de granos coincidentes, es eficaz para suprimir la corrosión de los límites de granos en la superficie. No obstante, en el caso en el que se desarrollan grietas por corrosión por fatiga, preferentemente en los límites de orientación al azar, los límites de grano con coincidencia son insuficientes para suprimir el desarrollo de las grietas.

50 Por lo tanto, se puede afirmar que el método de proceso propuesto en la publicación de patente japonesa No. 2983289 asegura una resistencia insuficiente contra IGSCC. Además, la publicación de patente japonesa No. 2983289 no se refiere de manera explícita a ningún efecto del límite de ángulo pequeño en la resistencia a la corrosión de la aleación.

60 Por otra parte, centrándose en el límite de ángulo pequeño como índice representativo de la característica del límite de grano, la publicación de patente japonesa a inspección pública No. 5-59473 da a conocer una invención de una super-aleación de base Ni que tiene una propiedad de resistencia de límite de ángulo pequeño y es capaz de ser moldeada como producto de cristal único que es prácticamente útil en su utilización en material estructural a alta temperatura para turbinas de gas para aviación, en particular, para las palas rotativas.

65

No obstante, de acuerdo con los conocimientos sobre los límites de ángulos bajos en la solicitud de patente japonesa publicada No. 5-59473, se observa que el límite con ángulo pequeño tiene una disposición de red de retícula coherente y, por lo tanto, una energía superficial más reducida que un límite de ángulo elevado, y se observa por lo tanto, que el límite de ángulo pequeño tiene una menor magnitud en el efecto de las propiedades mecánicas y químicas, en comparación con el límite de ángulo alto, de manera que es más favorable para su utilización en comparación con el límite de ángulo alto. No obstante, el efecto real y ventajas de los límites de ángulos bajos entre los límites de granos, influyen en las características de una aleación de níquel, es poco clara en la publicación mencionada.

Además, la solicitud de patente japonesa a inspección pública No. No. 2002-1495 trata con un límite de ángulo elevado como índice representativo de la característica del límite de grano y discute la tasa de los límites de ángulos altos. En la publicación, se describe que la calidad de la superficie de un acero inoxidable austenítico en forma de chapa se puede aumentar controlando la tasa de los límites de ángulo grande entre todos los límites de grano en la estructura cristalina, para resultar superior a 85%.

Las chapas de acero inoxidable austenítico que se dan a conocer en la solicitud de patente japonesa publicada No. 2002-1495, se utiliza como material para interiores en un edificio o materia prima para electrodomésticos. Este tipo de acero inoxidable provoca problemas a los consumidores que tienen en cuenta la suavidad de la superficie y/o el brillo de la superficie, de manera que se controla la calidad de la superficie para suprimir la aparición de dichos defectos superficiales, en particular, el llamado "roping". Teniendo en cuenta este hecho, el material al que se refiere la solicitud de patente japonesa a inspección pública No. 2002-1495, no es una aleación que tenga una excelente resistencia a la corrosión, en particular, una aleación que tenga una excelente resistencia contra GSCC, tal como se utiliza en tubos, materiales estructurales y elementos estructurales de una planta nuclear o en una planta química.

Tal como se ha descrito anteriormente, en el proceso propuesto en la solicitud de patente japonesa No. 2983289, la resistencia a la corrosión puede ser mejorada incrementando el número relativo de límites de coincidencia, dado que los límites de coincidencia son eficaces para suprimir la corrosión de los límites de granos en las proximidades de la superficie. No obstante, en el caso en el que se desarrollen grietas por fatiga, preferentemente en los límites de orientación al azar, no se puede asegurar una resistencia suficiente contra IGSCC. Además, no hay descripción alguna de la publicación anterior en cuanto a los límites de ángulos bajos con respecto a la resistencia a la corrosión de los límites de granos de la publicación anterior.

La solicitud de patente japonesa a inspección pública No. 5-59473 y la solicitud de patente japonesa a inspección pública No. 2002-1495 dan a conocer los conocimientos que se refieren al límite de ángulo grande y al límite de ángulo pequeño como índice representativo de la característica de los límites del grano. No obstante, en la solicitud de patente japonesa a inspección pública No. 5-59473, no se da a conocer qué característica se puede obtener realmente de ello. Además, en la solicitud de patente japonesa a inspección pública No. 2002-1495, no hace referencia a que los tubos, materiales estructurales y elementos estructurales, tengan excelente resistencia contra la corrosión.

El documento EP0109350 da a conocer una aleación cromo-níquel que tiene excelentes características mecánicas y mejora la resistencia a la corrosión por cráteres, resistencia a las grietas por corrosión por fatiga y resistencia al ataque químico de los límites de los cristales y la aleación Ni-Cr es obtenida al llevar a cabo un tratamiento de recocido, teniendo dicha aleación la siguiente composición en % en peso: 25-35 Cr, 40-70 Ni, 1 o menos Mn, 0,03 o menos P, 0,02 o menos S, 0,015 o menos C, 1 o menos Si, resto Fe e impurezas. La aleación puede contener también 0,05-1 Ti, 0,1-0,5 Al, 0,5-5 total de, como mínimo uno de Mo, W, V y 0,2-5 Nb.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

De acuerdo con ello, es un objetivo de la presente invención mejorar las características específicas antes mencionadas de los límites de los granos en una aleación convencional de níquel.

Es otro objetivo de la presente invención dar a conocer una aleación de níquel que tiene excelentes características en cuanto a la resistencia a la corrosión, en particular, una excelente resistencia contra IGSCC, cuya aleación es capaz de ser utilizada en tubos, materiales estructurales y elementos estructurales, tal como pernos y similares, en una central nuclear o en una planta química.

Además, otro objetivo de la presente invención proporciona un método para la fabricación de dicha aleación de níquel.

A efectos de obtener los objetivos antes mencionados, los inventores han llevado a cabo extensas investigaciones sobre la relación entre los resultados en la evaluación de la resistencia a la corrosión mediante una prueba de grietas por corrosión bajo fatiga (SCC) y las mejoras en el comportamiento de los límites de granos por la aleación de níquel. Como resultado, se ha descubierto que había una correlación evidente entre el ángulo límite reducido

para límites de grano y la resistencia a la corrosión por fatiga intergranular, y que la resistencia contra IGSCC se mejoraba al incrementar el valor límite del ángulo pequeño.

5 Los anteriores objetivos de la presente invención se consiguen mediante los siguientes aspectos, la aleación de níquel, y el método para la fabricación de una aleación de níquel, que son la base de la presente invención.

10 La aleación de níquel comprende en % de masa, C: 0,01 - 0,05%; Si: 0,05 - 1%; Mn: 0,05 - 1%; P: 0,02% o menos; S: 0,02% o menos; Cr: 10 - 35%; Ni: 40 - 80%; Al: 2% o menos; Ti: 0,5% o menos; y resto Fe e impurezas, en el que la estructura cristalina tiene un valor de límite de ángulo pequeño del 4% o más en cuanto a los límites de granos.

La aleación de níquel según la invención puede incluir además un mínimo de Co: 2,5% o menos; Cu: 1% o menos; Nb + Ta: 3,15 - 4,15%; Mo: 8 - 10%; y V: 0,035% o menos.

15 Un método para la fabricación de una aleación de níquel incluye en % en masa, C: 0,01 - 0,05%; Si: 0,05 - 1%; Mn: 0,05 - 1%; P: 0,02% o menos; S: 0,02% o menos; Cr: 10 - 35%; Ni: 40 - 80%; Al: 2% o menos; Ti: 0,5% o menos; y el resto Fe e impurezas, comprendiendo las etapas de trabajo en frío de la aleación, y efectuar un tratamiento de solución a la aleación, en cuyo caso, se cumplen las dos siguientes ecuaciones (1) y (2):

20 
$$Rd \geq 40 \quad \dots \quad (1)$$

$$Rd \times (0.1 + 1/\exp(T/500)) \geq 10 \quad \dots \quad (2)$$

25 en las que Rd (%) es el valor de reducción en sección transversal en el trabajo en frío final, y T (°C) es la temperatura en el tratamiento de solución final (al que se refiere a continuación como "segundo método de fabricación").

30 En el método de fabricación según lo anterior, la aleación de níquel puede incluir además como mínimo uno de Co: 2,5% o menos; Cu: 1% o menos; Nb + Ta: 3,15 - 4,15%; Mo: 8 - 10%; y V: 0,035% o menos.

La aleación níquel de acuerdo con la presente invención proporciona una excelente resistencia a la corrosión, en particular una excelente resistencia contra IGSCC al especificar el valor límite de ángulo pequeño como límites de granos en 4% o más, junto con la restricción de la composición química de la aleación.

35 Además, el método de fabricación según la presente invención es capaz de proporcionar una aleación de níquel, que se utiliza de manera muy adecuada para tubos, materiales estructurales y/o elementos estructurales utilizados en centrales nucleares o en una planta química. En el método de fabricación según la presente invención, la laminación en frío se utiliza preferentemente en el trabajo en frío para la aleación de níquel.

#### 40 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una micrografía que muestra la estructura cristalina en la que está determinada la orientación cristalográfica de los granos;

45 La figura 2 es un diagrama que muestra la relación entre las diferencias de orientación de límites de granos y la distribución de la longitud de un grano en la micrografía de la estructura de cristales mostrada en la figura 1;

50 La figura 3 es un diagrama que muestra la relación entre el valor límite de ángulo pequeño (%) determinado a partir del resultado del Ejemplo 1 y la profundidad de grieta máxima (mm) en la prueba SCC;

La figura 4 es un diagrama que muestra la relación entre el valor (%) de límite de ángulo pequeño determinado a partir del resultado del Ejemplo 2 y la profundidad de grieta máxima (mm) en la prueba SCC;

55 La figura 5 es un diagrama que muestra la relación entre el valor de reducción final por el trabajo en frío Rd% determinado a partir del resultado del Ejemplo 1 y del valor límite de ángulo pequeño (%);

La figura 6 es un diagrama que muestra la relación entre el valor de reducción final por trabajo en frío Rd% determinado a partir del resultado del Ejemplo 2 y el valor (%) del límite de ángulo pequeño; y

60 La figura 7 es un diagrama que muestra la relación entre el lado izquierdo de la ecuación (2) especificada en la presente invención y el valor (%) de límite de ángulo pequeño.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERENTES

5 Haciendo referencia a continuación a los dibujos adjuntos, se describirá la característica de la presente invención en los aspectos antes mencionados en cuanto a la composición química, la estructura cristalina y el método de fabricación.

1. Composición química “%” que se utiliza en esta descripción significa “masa %”)

10 C: 0,01 - 0,05%

C es un elemento, que se requiere para asegurar la resistencia mecánica.

15 Un contenido de C menor de 0,01% proporciona una resistencia mecánica insuficiente. Un contenido de carbono superior a 0,05% provoca el aumento de los carburos de Cr, de manera que la resistencia contra las grietas por corrosión a fatiga se reduce.

El límite superior del contenido de C es permisible hasta un 0,05%. De acuerdo con ello, el contenido de C a especificar en la invención es de 0,01 - 0,05%, preferentemente 0,015 - 0,04%.

20 Si: 0,05 - 1%

25 El Si es un elemento que es utilizado como desoxidante. Además, el Si sirve para reducir el límite inferior de la temperatura de solución de los carburos de Cr y es eficaz para mantener la cantidad de carbón disuelto. Para obtener dicho efecto, se requiere un contenido de Si de 0,05% o superior. No obstante, un contenido de Si superior a 1% provoca el deterioro de la capacidad de soldadura, y además se reduce la limpieza. De acuerdo con ello, el contenido de Si se especifica en 0,05 - 1%. El límite inferior del contenido de Si es preferentemente de 0,07%, y el límite superior del contenido de Si es preferentemente de 0,5%.

30 Mn: 0,05 - 1%

35 El Mn inmoviliza los átomos de impurezas del elemento S para formar MnS, de manera que se asegura la capacidad de trabajo en caliente y, al mismo tiempo, el Mn es un elemento, que es eficaz como desoxidante. Se requiere un contenido de Mn de 0,05% o más para asegurar la capacidad de trabajo en caliente de la aleación. No obstante, un contenido excesivo superior a 1% provoca la reducción de la limpieza de la aleación.

De acuerdo con ello, el contenido de Mn a especificar es de 0,05 - 1%. El límite inferior del contenido de Mn es preferentemente 0,07% y el límite superior del contenido de Mn es preferentemente 0,55%.

40 P y S: 0,02 % o menos

P y S son elementos de impurezas, que inevitablemente aparecen del hierro de alto horno y/o chatarra en el proceso ordinario de fabricación de hierro en el proceso de fabricación de acero. Un contenido de P + S de más 0,02% provoca una influencia negativa en la resistencia a la corrosión.

45 El límite superior de contenido de P y de contenido de S es permisible hasta 0,02%

Cr: 10 - 35%

50 El Cr es un elemento, que es necesario para mantener una excelente resistencia a la corrosión para la aleación. En el caso en el que se utiliza el primer método de fabricación, un contenido de Cr menor de 10% hace imposible asegurar la resistencia a la corrosión requerida. No obstante, un contenido de Cr superior a 35% provoca el deterioro notable de la capacidad de trabajo en caliente.

55 El límite inferior del contenido de Cr es permisible hasta 10%, de manera que el contenido de Cr a especificar es de 10 - 35%, preferentemente 28 - 31%.

Ni: 40 - 80%

60 El Ni es un elemento, útil para asegurar la resistencia a la corrosión de la aleación. En particular, proporciona un efecto notable para aumentar la resistencia al ácido y la resistencia a la corrosión por fatiga intergranular en agua caliente que contiene iones cloro. Un contenido de Ni de 40% o más es necesario para obtener este efecto. El límite superior del contenido de Ni es permisible hasta 80%, de manera que el contenido de Ni a especificar es de 0 - 80%, preferentemente 50 - 70%.

65 Al: 2% o o menos

5 El Al es un elemento, que sirve como desoxidante, de manera similar al Si. En la presente invención, se añade Si a la aleación como desoxidante, y por lo tanto no es necesario añadir siempre Al a la misma. Un contenido de Al superior a 2% provoca el deterioro de la limpieza de la aleación. El límite superior del contenido de Al es permisible hasta 2%. En este caso, por lo tanto, el contenido de Al a especificar es 2% o menos, preferentemente 0,5% o menos.

Ti: 0,5% o menos

10 El Ti aumenta tanto la resistencia mecánica de la aleación como la capacidad de trabajo en caliente. Para obtener este efecto, se puede requerir un contenido de Ti de 0,01% o superior. Un contenido de Ti superior a 0,5% provoca la formación de TiN, de manera que el efecto de aumento del

15 No obstante, no siempre se requiere añadir Ti a la aleación. De acuerdo con ello, en el caso en el que se utiliza el segundo método de fabricación, el contenido de Ti a especificar es 0,5% o menos.

Los siguientes elementos pueden ser añadidos de forma arbitraria a la aleación de níquel de acuerdo con la invención.

20 Co: 0,25% o menos

25 El Co puede ser añadido como elemento sustitutivo del Ni, y contribuye al refuerzo de la solución de una aleación de níquel. No obstante, una adición de Co provoca el deterioro de la capacidad de trabajo en caliente, y resulta de elevado coste, y por lo tanto el contenido de Co a especificar es de 0,25% o menos.

Cu: 0,25% o menos

30 El Cu se puede añadir para aumentar la resistencia a la corrosión, en caso necesario. Por otra parte, una adición de Cu provoca el deterioro de la capacidad de trabajo en caliente, de manera que el contenido de Cu a especificar es de 0,25% o menos.

Nb y Ta: 3,15 - 4,15% en total

35 Cada uno de dichos elementos Nb y Ta es un elemento, que tiene una marcada tendencia a formar carburos, y además, inmoviliza los átomos de C en la aleación y su primera la precipitación de carburos de Cr, junto con un aumento de la resistencia a la corrosión para límites de granos. Como resultado, se puede añadir a la aleación, en caso necesario. En el caso en el que se añade Nb o Ta a la aleación, el contenido de Nb o Ta que se requiere para obtener los efectos mencionados es de 3,15% o más. No obstante, en el caso en el que se añade tanto Nb como Ta a la aleación, se requiere un contenido de Nb + Ta de 3,15% o más.

40 Por otra parte, un contenido Nb o de Ta superior al 4,15% o un contenido de Nb + Ta superior a 4,15% provoca el deterioro tanto de la capacidad de trabajo en caliente como de la capacidad de trabajo en frío, y además provoca un aumento de sensibilidad a la fragilidad térmica. De acuerdo con ello, cuando se añade Nb o Ta, el contenido de Nb o Ta a especificar es de 3,15 - 4,15%. Cuando se añade, tanto Nb ó Ta, el contenido de Nb y Ta es de 3,15 - 4,15%.

Mo: 8 - 10%

50 El Mo tiene un efecto de aumentar la resistencia a la corrosión y, por lo tanto, puede ser añadido, si es necesario. Una adición de Mo en el contenido de 8% o más es necesaria para obtener un efecto notable. No obstante, una adición de Mo en el contenido de 10% o más provoca el efecto de saturación, y la precipitación de compuestos intermetálicos. Esto provoca el deterioro de la resistencia a la corrosión. De acuerdo con ello, el contenido de Mo a especificar es 8 - 10%.

55 V: 0,035% o menos

60 El V es un elemento, que forma carburos y es eficaz para aumentar tanto la resistencia a la corrosión como la resistencia mecánica, de manera que puede ser añadido, si es necesario. Una adición de V en el contenido de 0,035% o más provoca la saturación del efecto indicado y se reduce la capacidad de trabajo. De acuerdo con ello, el contenido de V a especificar es de 0,035% o menos.

## 2. Estructura cristalina

En la presente invención, se utiliza una proporción límite de ángulo pequeño como índice representativo de la característica de límite de grano, enfocando los límites de ángulos bajos en la estructura cristalina. La proporción (%) de límite de ángulo pequeño se determina por la siguiente ecuación (a):

5                    Proporción de límite de ángulo pequeño = (longitud del límite de ángulo pequeño) / (longitud de todos los límites de los granos - longitud de límite de coincidencia) x 100 ... (a)

10                    En la anterior ecuación (a), el límite de ángulo pequeño se especifica como un límite de grano, que tiene una diferencia de orientación de límite de grano entre 5 grados o más y 15 grados o menos, en cuyo caso, la diferencia de orientación del límite de granos se define como diferencia en la orientación de dos granos adyacentes, encarados entre sí a través de un límite. En la presente invención, el límite inferior del grado de ángulo medible para el límite de ángulo pequeño se especifica en 5 grados, teniendo en cuenta el error de medición en la diferencia de orientación.

15                    Además, tal como se ha descrito en lo anterior, el límite de coincidencia es un límite de grano, en el que, cuando uno de los granos adyacentes dirigido a otro a través del límite de grano se hace girar alrededor de un eje cristalográfico, varios puntos de la retícula de un grano coinciden con puntos de la retícula de otro grano, de manera que existen sub-retículas comunes en los puntos de retícula, en ambos granos. El inverso del número de átomos que forman las sub-retículas comunes se indica por un valor  $\Sigma$ . Una pequeña magnitud del valor E significa una pequeña cantidad de energía almacenada en el límite del grano. En la ecuación (a), el límite de coincidencia tiene un valor E de 29 o menos.

25                    El proceso de cálculo de la longitud del límite de ángulo pequeño, la longitud de límite de coincidencia y la longitud de todos los límites de granos se describirá a continuación. En primer lugar, una muestra de pruebas se irradia con un haz de electrones, de manera que incide sobre la superficie de la muestra de pruebas y un modelo de Kikuchi resulta de la dispersión inelástica en la interacción mutua entre el haz de electrones y el cristal. La orientación cristalográfica del grano irradiado por el haz de electrones se determina analizando el modelo de Kikuchi obtenido.

30                    La figura 1 es una micrografía que muestra la estructura cristalina, en la que está determinada la orientación cristalográfica de los granos. La superficie de la muestra de prueba es escaneada o barrida por un punto enfocado de un haz de electrones, y la micrografía de la estructura cristalina, tal como se ha mostrado en la figura 1, puede ser obtenida por acumulación de los resultados de escaneado.

35                    A continuación, se determina la diferencia de orientación de límites de granos de los granos adyacentes encarados entre sí a través de los límites de los granos. En el resultado de medición obtenido, límites de ángulo pequeño que tienen una diferencia de orientación de límite de granos de 15 grados o menos son identificados, y a continuación se determina la longitud de cada límite de ángulo pequeño identificado de este modo. En este caso, la longitud de los límites de ángulo pequeño se determina a partir del resultado obtenido convirtiendo la longitud de barrido del punto del haz de electrones. A partir de la micrografía mostrada en la figura 1, se observa que existen límites de ángulos pequeños en un grano grosero.

45                    La figura 2 es un diagrama que muestra la relación entre la diferencia de orientación de límites de granos y la distribución para la longitud del grano, por ejemplo, en la micrografía de la estructura cristalina mostrada en la figura 1. En la figura 2, teniendo en cuenta el error de medición en la orientación cristalográfica, no se lleva a cabo la evaluación en cuanto a si o no puede ser identificado para la orientación de límite de granos de menos de 5 grados. En este caso, la diferencia de orientación de límite de granos de 15 grados o menos es reconocida como longitud del límite de ángulo pequeño y la suma de la totalidad de diferencias de orientación se reconoce como longitud de todos los granos.

50                    A continuación, se determina la longitud del límite de coincidencia de manera similar al caso de límite de ángulo pequeño. Tal como se ha descrito en lo anterior, el valor de  $\Sigma$  es el inverso del número de átomos que forman las sub-retículas comunes, de manera que el límite de coincidencia es identificado, basándose en el valor de  $\Sigma$  de 29 o menos, y a continuación se determina la longitud del límite de coincidencia.

55                    Utilizando los datos determinados de este modo en cuanto a la longitud del límite de ángulo pequeño, se determina la longitud del límite de coincidencia y la longitud de todos los límites de granos, la proporción del límite de ángulo pequeño (%) es determinado por la ecuación (a).

60                    La figura 3 es un diagrama que muestra la relación entre el porcentaje de límite de ángulo pequeño (%) y la profundidad máxima de la grieta (mm) en la prueba SCC en base al resultado del Ejemplo de Referencia 1 (que se describirá más adelante). De modo similar, la figura 4 es un diagrama que muestra la relación entre la proporción de límite de ángulo pequeño (%) y la profundidad máxima de la grieta (mm) en la prueba SCC en base a los resultados del ejemplo 2 (que se describirán más adelante).

Tal como se ha mostrado en las figuras 3 y 4, se observa una excelente resistencia a la formación intergranular de grietas en situación de fatiga en una proporción de límite de ángulo pequeño de 4% o más. No obstante, se observa una resistencia a la corrosión intergranular en fatiga, deteriorada en un porcentaje de límite de ángulo pequeño menor de 4%. De acuerdo con ello, se requiere una proporción de límite de ángulo pequeño menor de 4% entre los límites de los granos para la estructura cristalina recomendada en la presente invención.

Junto con lo anterior, el límite superior de la proporción límite de ángulo pequeño, no está restringida dentro del rango antes especificado en la presente invención, porque un aumento del límite de ángulo pequeño aumenta la resistencia a la corrosión intergranular en situación de fatiga.

### 3. Método de fabricación

La figura 5 es un diagrama que muestra la relación entre la proporción de reducción final por trabajo en frío (Rd%) y la relación de límite de ángulo pequeño (%), basado en el resultado del Ejemplo de Referencia 1 (que se describirá más adelante). Tal como se ha mostrado en la figura 5, una proporción de reducción Rd de 60% o más en el trabajo en frío final satisface que la proporción de límite de ángulo pequeño de los límites de grano en el cristal sea de 4% o superior. No obstante, una proporción de reducción menor de 60% en el trabajo en frío proporciona una proporción del límite de ángulo pequeño menor de 4%. Del resultado mostrado en la figura 5, se deduce que se requiere para el trabajo en frío final en un método de fabricación de referencia una proporción de reducción Rd de 60% o más.

El tipo de trabajo en frío utilizando en la presente invención es el proceso de laminación en frío en el caso de materiales laminares, y el laminado en frío y embutición en frío en el caso de materiales de tubo. Dado que el trabajo en frío normalmente provoca la reducción de la ductibilidad del material, el tratamiento de solución se aplica apropiadamente en el curso del proceso de trabajo en frío. Una aplicación del tratamiento en solución después del trabajo en frío, provoca la eliminación de las capas con agotamiento de Cr en los límites de granos, haciendo posible de este modo obtener una aleación de níquel que tiene una resistencia a la corrosión más elevada.

En una aleación de níquel, tal como Alloy 690, se puede llevar a cabo un tratamiento térmico para precipitar carburos en los límites de los granos después de aplicar un tratamiento de solución. La precipitación de carburos tiene lugar con mayor probabilidad en límites de granos al azar, que tienen gran energía en los límites de los granos, y el tratamiento térmico para precipitación en este caso, es llevado a cabo normalmente a unos 700°C. Como consecuencia, el tratamiento térmico para precipitación no proporciona cambios en la estructura cristalina de la aleación de níquel, posibilitando de esta manera, la conservación de las propiedades del límite de ángulo pequeño en los límites de los granos.

En el método de fabricación según la presente invención, el trabajo en frío final es llevado a cabo con una proporción de reducción Rd de 40% o más, en vez de 60% o más (es decir, cumple con la siguiente ecuación (1)), y además si se cumple la siguiente ecuación (2) en la proporción de reducción de área Rd (%) en el trabajo en frío final y el tratamiento en solución final T (°C), con una proporción límite de ángulo pequeño de 4% o más se puede conseguir en la estructura del cristal después del trabajo en frío:

$$Rd \geq 40 \quad \dots \quad (1)$$

$$Rd \times (0.1 + 1/\exp(T/500)) \geq 10 \quad \dots \quad (2)$$

Esto, es debido al hecho de que el tratamiento en solución suprime la aparición de límites con orientación al azar después del trabajo en frío y además es capaz de proporcionar una proporción de límite de ángulo pequeño de 4% o más para la estructura del cristal después del trabajo en frío.

En el método de fabricación según la presente invención, la proporción de reducción en el trabajo en frío final se puede especificar también. Esto es debido al hecho de que no se puede encontrar explícitamente correlación entre la relación de reducción en la etapa intermedia del trabajo en frío y la proporción de límite ángulo pequeño en la estructura cristalina después del trabajo en frío.

A continuación, haciendo referencia a las figuras 6 y 7, se describe que el método de fabricación, según la presente invención proporciona una proporción de límite de ángulo pequeño de 4% o más después del trabajo en frío al aplicar el trabajo en frío final y ajustar la temperatura en el tratamiento en solución aplicado posteriormente.



La figura 6 es un diagrama que muestra la relación entre la proporción de reducción (Rd%) en el trabajo en frío final y la proporción de límite de ángulo pequeño (%) en base al resultado del ejemplo de referencia 1 (que se describirá más adelante). El resultado de la figura 5 es distinto del de la figura 5, y se puede reconocer que una proporción de reducción Rd de 40% más en el tratamiento en frío final proporciona una proporción de límite de ángulo pequeño de 4% o más en el cristal.

Tal como se ha descrito en lo anterior, el límite de ángulo pequeño se define como un límite de grano en el que dos granos adyacentes tienen una pequeña diferencia de orientación del límite de los granos. En el trabajo en frío final, la orientación de los granos se alinea en una dirección paralela a la dirección de laminación, y el grado de alineación es favorecido con el incremento de la proporción de reducción, de manera que los límites de ángulo pequeño se presentan de manera creciente.

El tratamiento en solución es llevado a cabo después del trabajo en frío final. Normalmente, este tratamiento puede ser utilizado también para el tratamiento térmico en la recristalización. Los nuevos cristalitas que han crecido en la recristalización son, en general, granos, cada uno de los cuales tiene límites de orientación al azar, así como una orientación cristalográfica distinta con respecto a aquellos del cristal original.

A efectos de que la estructura después del trabajo en frío final se conserve incluso en la recristalización, es eficaz suprimir el crecimiento de granos recristalizados. Además, la energía de deformación almacenada en el trabajo en frío antes de la recristalización, así como la temperatura de recristalización, son un factor esencial para la fuerza de activación de la recristalización.

En vista de este hecho, se ha descubierto que la proporción de límite de ángulo pequeño de 4% o más se puede obtener enfocando la relación entre la energía de deformación (porcentaje de reducción de la sección transversal Rd (%)) y la temperatura de recristalización (temperatura de tratamiento en solución T (°C)), cuando se satisfacen simultáneamente las dos ecuaciones siguientes (1) y (2):

$$Rd \geq 40 \quad \dots \quad (1)$$

$$Rd \times (0.1 + 1/\exp(T/500)) \geq 10 \quad \dots \quad (2)$$

La figura 7 es un diagrama que muestra la relación entre el lado izquierdo de la ecuación (2) y la proporción (%) de límite de ángulo pequeño. De los diagramas de las figuras 6 y 7, se deduce que una proporción de límite de ángulo pequeño de 4% o más en el cristal puede ser obtenida, si la proporción de reducción Rd es 40% o más y, al mismo tiempo, si la magnitud del lado izquierdo de la ecuación (2) es de 10 o más.

(Ejemplo de Referencia 1)

Los resultados del método de fabricación de referencia según la presente invención se describirán en base al Ejemplo de Referencia 1. Tres aleaciones de níquel, cada una de ellas con un componente químico distinto (aleaciones No. A, B, C) mostradas en la tabla 1 fueron preparadas por fusión en vacío, y cada una de las aleaciones fue forjada y a continuación laminada para formar una chapa con un grosor de 40 mm.

Tabla 1

Aleación No.	Composición química (% masa) resto Fe e impurezas								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al
A	0.018	0.20	0.30	0.010	≤0.001	59.75	29.30	0.35	0.14
B	0.020	0.47	0.19	0.010	0.001	62.90	26.20	0.20	-
C	0.019	0.15	0.53	0.010	0.001	55.30	34.50	0.10	0.15

A continuación, las chapas formadas de este modo fueron sometidas a trabajo en frío una vez-tres veces (laminación en frío CR) y un tratamiento en solución (MA) fue aplicado a las chapas sometidas a este trabajo en frío. La tabla 2 muestra la relación entre la proporción de reducción Rd (%) en el trabajo en frío y la temperatura de calentamiento (°C) en el tratamiento en solución.

Después del trabajo en frío final, se llevó a cabo la evaluación de la resistencia a la corrosión y la medición de la proporción de límite de ángulo pequeño.

5 En primer lugar, se prepararon piezas de muestra dobladas en U a partir de un material laminar y se llevó a cabo la evaluación de la resistencia a la corrosión con el método de esfuerzo constante en una prueba SCC. Las condiciones de la prueba fueron las siguientes: se añadió 10% de  $Fe_3O_4$  a una solución de 10% de NaOH; y se desgastó a presión Ar; siendo la temperatura de 350°C; y el tiempo de prueba 500 horas. Después de la prueba SCC, la sección de la muestra de pruebas fue unida, y observada con un microscopio óptico después de ataque químico, y a continuación se midió la profundidad máxima de las grietas.

10 Los resultados se muestran en la tabla 2.

15 Además, se midió la proporción de límite de ángulo pequeño para cada muestra de pruebas. La medición fue llevada a cabo utilizando un aparato SEM-EBSP (Secondary Electron Microscopy-Electron Back Scattering Pattern), en cuyo caso la sección de la aleación de níquel paralela a la dirección de laminación se observó con un aumento de 150, aproximadamente.

20 La proporción de límite de ángulo pequeño (%) fue determinada a partir de la siguiente ecuación (a) en la situación de que el límite de ángulo pequeño tenía una falta de orientación del límite del grano entre 5 grados o más y 15 grados o menos, y el valor  $\Sigma$  del límite de coincidencia era de 29 o menos.

$$\text{Proporción de límite de ángulo pequeño} = (\text{longitud del límite de ángulo pequeño}) / (\text{longitud de todos los límites de los granos} - \text{longitud de límite de coincidencia}) \times 100 \dots (a)$$

25 La figura 3 es un diagrama que muestra la relación entre la proporción del límite de ángulo pequeño (%) y la profundidad máxima de la grieta (mm) en la prueba SCC en base a los resultados del Ejemplo de Referencia 1. Tal como se ha mostrado en la figura 3, la profundidad máxima de la grieta de 0,200 mm o menos en la prueba SCC se obtiene para una proporción de límite de ángulo pequeño de 4% o más, y por lo tanto se observa una excelente resistencia a la corrosión intergranular por fatiga, mientras que la resistencia a la corrosión intergranular por fatiga se deteriora para una proporción de ángulo límite pequeño menor de 4%. De acuerdo con ello, se puede asegurar que una proporción de ángulo límite pequeño de 4% o más es necesaria para obtener una aleación de níquel que tiene una excelente resistencia a la corrosión.

35 La figura 5 es un diagrama que muestra la relación entre la proporción de reducción (Rd%) en el trabajo final en frío y la proporción de límite de ángulo pequeño (%) en base al resultado del Ejemplo de Referencia 1. Tal como se ha mostrado en la figura 5, se ha descubierto que una proporción de reducción Rd de 60% o más en el trabajo en frío proporciona una proporción de límite de ángulo pequeño del 4% o más, mientras que una proporción de reducción de menos de 60% en el trabajo en frío, proporciona una proporción del límite de ángulo pequeño menor de 4%.

40

Tabla 2

No. de proceso	No. aleación	Trabajo en frío (CR) · tratamiento en solución (MA)						Resultado Medición		Casificación	
		Primer proceso		Proceso intermedio		Proceso final		Número de procesos (veces)	máxima profundidad de la grieta (mm)		Proporción de límite de ángulo pequeño (%)
		CR (Rd%)	MA (°C)	CR (Rd%)	MA (°C)	CR (Rd%)	MA (°C)				
1	A	-	-	-	-	90	1100	1	0.000	7.0	Ejemplo de Referencia
2	B	20	900	20	900	80	900	3	0.009	7.2	
3	C	50	900	-	-	90	1200	2	0.085	7.6	
4	A	50	1100	-	-	90	1100	2	0.138	10.4	
5	B	50	1100	-	-	90	1100	2	0.150	9.6	
6	C	50	1100	-	-	90	1100	2	0.093	10.0	
7	A	50	1200	-	-	90	1100	2	0.054	8.4	
8	B	50	1200	-	-	90	1100	2	0.110	9.3	
9	C	50	1200	-	-	90	1100	2	0.020	8.5	
10	A	50	1100	-	-	60	1100	2	0.035	6.0	
11	A	50	1100	-	-	70	1100	2	0.066	4.7	
12	A	50	1100	-	-	80	1100	2	0.010	6.9	
13	A	50	900	-	-	*50	1200	2	0.500	*1.0	Ejemplo Comparativo
14	B	50	1100	-	-	*30	1100	2	1.300	*0.0	
15	C	50	1100	-	-	*30	900	2	0.380	*1.4	
16	A	50	1200	-	-	*10	1100	2	1.220	*0.0	

Nota) la marca \* en la tabla significa por fuera del rango especificado por la presente invención

5 (Ejemplo 2)

La ventaja resultante del método de fabricación, según la presente invención, se describirá en base al Ejemplo 2. Se prepararon aleaciones de níquel, cada una de las cuales tenía un componente químico distinto (Aleación No. D - O) tal como se muestra en la Tabla 3 por el método de fusión en vacío, y cada una de las aleaciones fue forjada y a continuación laminada en caliente para formar una chapa con un grosor de 40 mm.

10

Tabla 3

No. aleación	Composición química (%masa) Resto Fe e impurezas									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al	otros
D	0.018	0.25	0.60	0.008	≤0.001	52.00	30.50	-	-	-
E	0.023	0.30	0.43	0.009	0.002	58.35	29.85	0.30	-	-
F	0.021	0.38	0.32	0.010	0.001	70.01	26.80	0.35	0.30	Co: 0.5
G	0.020	0.35	0.33	0.011	≤0.001	59.50	31.05	0.25	0.13	Cu: 0.2
H	0.032	0.25	0.25	0.005	0.006	58.20	28.00	0.33	0.50	Nb: 3.50
I	0.020	0.33	0.54	0.010	0.005	55.35	30.05	0.15	0.20	Ta: 3.50
J	0.030	0.18	0.35	0.008	0.003	49.85	32.00	0.18	0.15	Nb: 2.50 Ta: 1.20
K	0.022	0.28	0.40	0.010	0.005	50.05	29.95	0.40	0.30	Mo: 9.5
L	0.025	0.35	0.55	0.008	≤0.001	55.58	30.80	0.35	0.18	V: 0.020
M	0.040	0.32	0.31	0.009	0.002	65.30	20.01	0.43	0.75	Co: 0.8 Nb: 3.20 Mo: 8.1
N	0.019	0.40	0.50	0.010	0.003	58.50	28.50	0.30	0.45	Co: 0.5 V: 0.010
O	0.022	0.45	0.35	0.008	0.002	60.05	29.50	0.40	0.55	Co: 0.6 Cu: 0.5 V: 0.015

5 A continuación, las chapas formadas de este modo fueron sometidas a trabajo en frío una vez- tres veces (Trabajo en Frío CR) y se aplicó un tratamiento en solución (MA) a las chapas trabajadas en frío de este modo. La Tabla 4 muestra la relación entre la proporción de reducción Rd(%) en el trabajo en frío y la temperatura de calentamiento (°C) en el tratamiento en solución.

10 Después del trabajo en frío final, se llevó a cabo la evaluación de la resistencia a la corrosión y la medición de la proporción de límite de ángulo pequeño utilizando el mismo método que en el Ejemplo 1. El resultado se ha mostrado en la Tabla 4.

Tabla 4

No. de proceso	No. de aleación	Trabajo en frío (CR) · tratamiento en solución (MA)								Resultado Medición		Clasificación
		Primer proceso		Proceso intermedio		Proceso final		Número de procesos (veces)	*Rd	Máxima profundidad de la grieta (mm)	Proporción de límite de ángulo pequeño (%)	
		CR (Rd%)	MA (°C)	CR (Rd%)	MA (°C)	CR (Rd%)	MA (°C)					
17	D	50	1200	-	-	60	1200	2	11.4	0.088	5.5	Ejemplo inventivo
18	E	50	1100	-	-	50	1100	2	10.5	0.110	4.5	
19	F	50	1000	-	-	60	1100	2	12.6	0.090	6.0	
20	G	50	1100	-	-	70	1100	2	14.8	0.066	5.0	
21	H	50	1100	-	-	70	1100	2	14.8	0.100	5.2	
22	I	50	1200	-	-	40	900	2	10.6	0.070	4.5	
23	J	50	1100	-	-	80	1100	2	16.9	0.050	6.5	
24	K	50	1100	-	-	80	1100	2	16.9	0.120	6.0	
25	L	50	1100	-	-	80	1000	2	18.8	0.085	5.5	
26	M	50	1200	-	-	90	1200	2	17.2	0.096	6.3	
27	N	50	1100	-	-	90	1100	2	19.0	0.055	9.2	
28	O	50	1200	-	-	90	1100	2	19.0	0.073	7.6	
29	D	50	1100	-	-	*30	1100	2	*6.3	0.800	0.8	
30	E	50	1100	-	-	*40	1200	2	*7.6	1.050	0.5	
31	F	50	1200	-	-	*50	1200	2	*9.5	0.660	1.2	
32	G	50	1200	-	-	*20	1100	2	*4.2	0.330	1.3	

Nota 1) la marca \*en la tabla significa por fuera del rango especificado por la presente invención

Nota 2) la marca \*Rd de la tabla indica el lado izquierdo de la ecuación (2):

$$Rd \times (0,1 + 1/\exp(T/500))$$

- 5 La figura 4 es un diagrama que muestra la relación entre la proporción del límite de ángulo pequeño (%) y la profundidad máxima de la grieta (mm) en la prueba SCC en base a los resultados del Ejemplo 2. Tal como se ha mostrado en la figura 4, la profundidad máxima de la grieta es de 0,200 mm o menos en la prueba SCC para una proporción de límite de ángulo pequeño de 4% o más, y por lo tanto, se observa una excelente resistencia a la corrosión intergranular en fatiga, mientras que resistencia a la corrosión intergranular en fatiga se deteriora con una proporción de límite de ángulo pequeño menor de 4%. De acuerdo con ello, se puede determinar, en este caso, que se requiere una proporción límite de ángulo pequeño de 4% o más para obtener una aleación de níquel que tiene una excelente resistencia a la corrosión.
- 10
- 15 La figura 6 es un diagrama que muestra la relación entre la proporción de reducción (Rd %) en el trabajo en frío final y la proporción de límite de ángulo pequeño (%) en base al resultado del ejemplo 2. Tal como se ha mostrado en la figura 6, también se ha descubierto en este caso que una proporción de reducción Rd de 60% o más en el trabajo en frío final proporciona una proporción de límite de ángulo pequeño de 4% o más, mientras que una proporción de reducción menor de 60% en el trabajo en frío proporciona una proporción de límite de ángulo pequeño menor de 4%.
- 20 La figura 7 es un diagrama que muestra la relación entre el lado izquierdo de la ecuación (2) y la proporción de límite de ángulo pequeño (%). Tal como se ha mostrado en la figura 7, se puede comprobar que la proporción de límite de ángulo pequeño en el cristal es de 4% o más cuando el valor del lado izquierdo de la ecuación (2) es de 10 o más.
- 25 Como resultado, se deduce de los diagramas de las figuras 6 y 7 que la proporción de límite de ángulo pequeño se puede incrementar al ajustar la temperatura de tratamiento en solución, aunque la proporción de reducción Rd de 60% o más en el trabajo en frío final no puede ser conseguida. En otras palabras, la proporción de límite de ángulo pequeño de 4% o más se puede conseguir llevando a cabo el trabajo en frío final y el tratamiento en solución posterior para cumplir las ecuaciones (1) y (2).

**REIVINDICACIONES**

5 1. Aleación de níquel que tiene excelente resistencia contra la formación de grietas intergranular es por corrosión en fatiga, que consiste, en % en masa: 0,01 - 0,05 %; Si: 0,05 - 1 %; Mn: 0,05 - 1 %; P: 0,02 % o menos; S: 0,02 % o menos; Cr: 10 - 35 %; Ni: 40 - 80 %; Al: 2 % o menos; Ti: 0,5 % o menos; y resto Fe e impurezas, incluyendo opcionalmente además % en masa como mínimo uno de: Co: 2,5 % o menos; Cu: 1 % o menos; Nb + Ta: 3,15 - 4,15 %; Mo: 8 - 10 %; y V: 0.035 % o menos

10 caracterizado porque  
la estructura cristalina tiene una proporción de límite de ángulo pequeño de 4% o más en cuanto a límites de granos.

15 2. Método para la fabricación de una aleación de níquel que tiene excelente resistencia a la formación de grietas por corrosión intergranular en fatiga,

caracterizado porque  
20 se aplica trabajo en frío a la aleación de níquel que tiene la composición química definida en la reivindicación 1, de manera que se cumplen las dos siguientes ecuaciones (1) y (2):

$$R_d \geq 40 \tag{1}$$

$$R_d \times (0.1 + 1/\exp(T/500)) \geq 10 \tag{2}$$

25 en la que  $R_d$  (%) es una proporción de reducción de área en el trabajo en frío final, y  $T$  (°C) es la temperatura en el tratamiento de solución final.

3. Método para la fabricación de una aleación de níquel que tiene excelente resistencia a la formación de grietas intergranulares por corrosión en fatiga,

30 Caracterizado porque  
El trabajo en frío aplicado a la aleación de níquel en la reivindicación 2 es laminación en frío.

FIG. 1

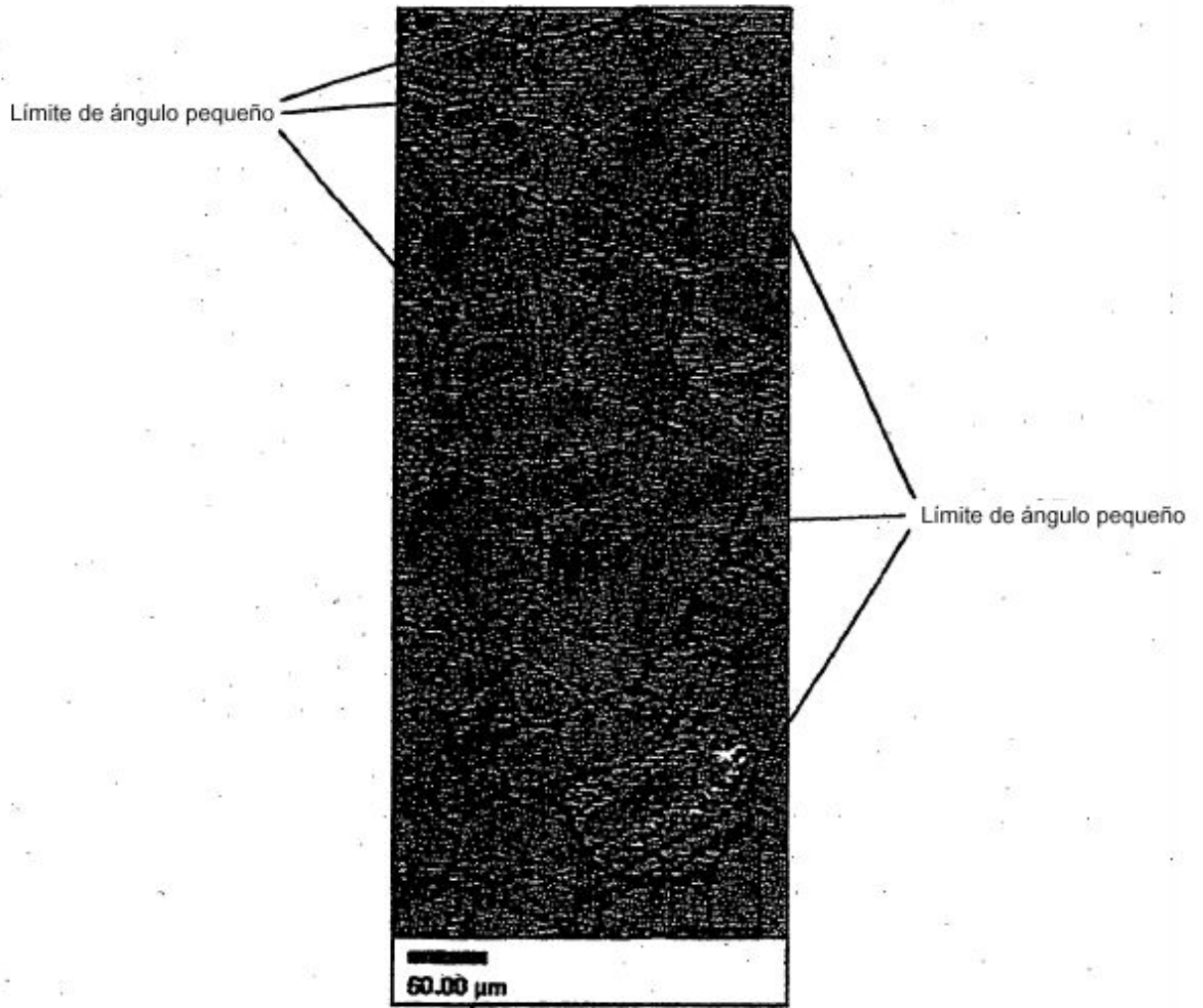


FIG. 2

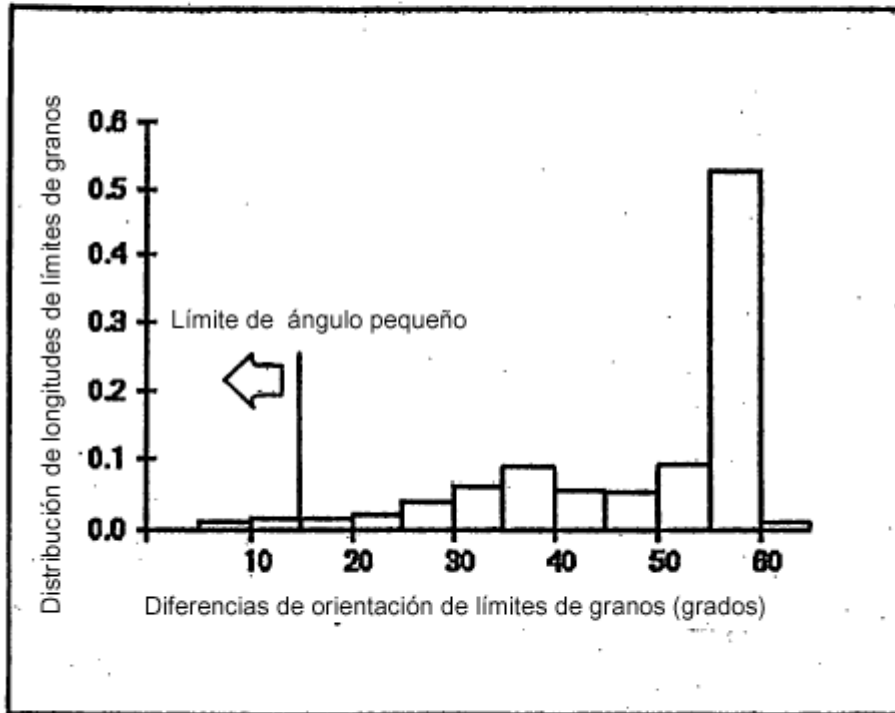




FIG. 3

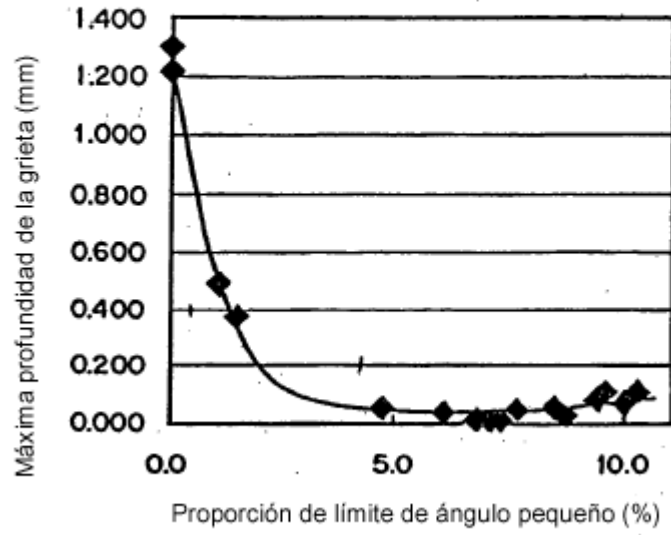


FIG. 4

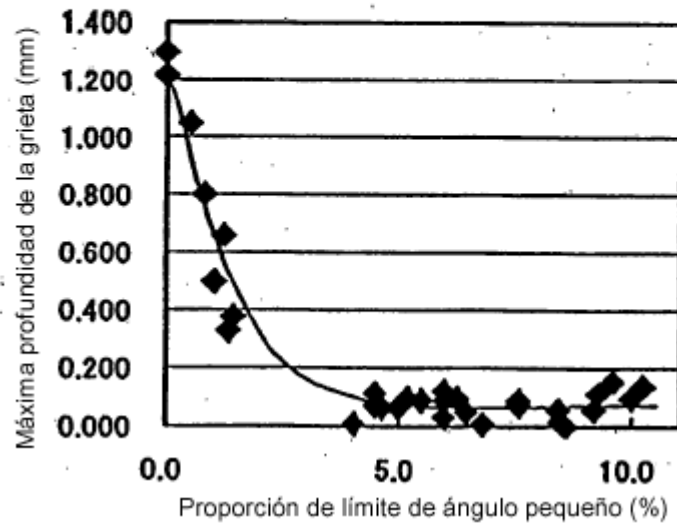


FIG. 5

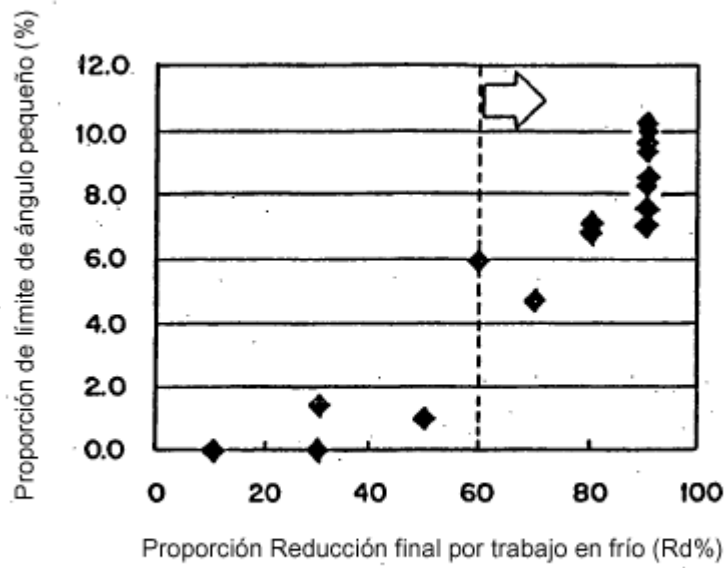


FIG. 6

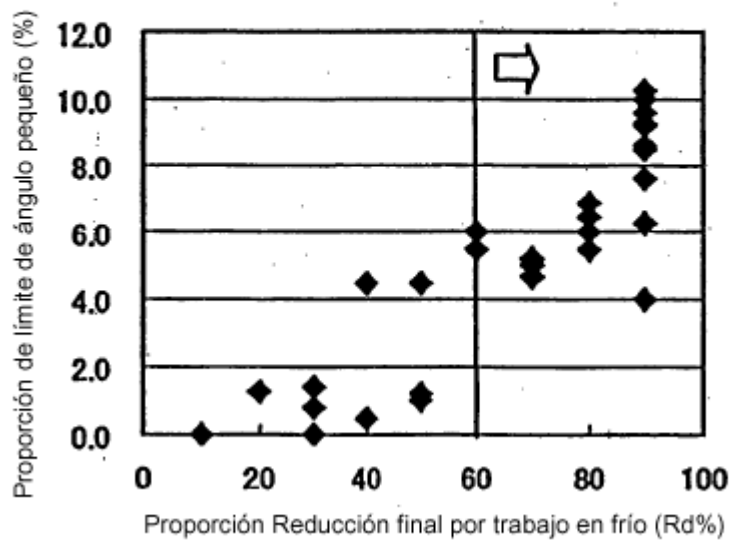


FIG. 7

