

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 212**

51 Int. Cl.:

C23C 8/18	(2006.01)	C22C 38/04	(2006.01)
C22C 19/05	(2006.01)	C22C 38/42	(2006.01)
C22C 38/00	(2006.01)	C22F 1/00	(2006.01)
C22C 38/58	(2006.01)	C22F 1/10	(2006.01)
G21D 1/00	(2006.01)	F16L 9/02	(2006.01)
C23C 8/16	(2006.01)	G21F 9/28	(2006.01)
C21D 6/00	(2006.01)		
C21D 8/10	(2006.01)		
C21D 9/08	(2006.01)		
C22C 38/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2011 PCT/JP2011/068414**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2012 WO12026344**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2011 E 11819808 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2610362**

54 Título: **Tubo de aleación de austenita que contiene Cr**

30 Prioridad:

26.08.2010 JP 2010189111

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

12.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MASAKI, YASUHIRO;
TASAKA, MASAHITO;
KANZAKI, MANABU;
UEHIRA, AKIHIRO y
KINOMURA, SHOJI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 654 212 T3

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

DESCRIPCIÓN

Tubo de aleación de austenita que contiene Cr

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un tubo de aleación austenítica que contiene Cr, en el que se eluye Ni incluso si el tubo se utiliza en un ambiente de agua a alta temperatura durante un largo periodo de tiempo y un procedimiento para producir el tubo de aleación austenítica que contiene Cr. Más particularmente, la presente invención se refiere a un tubo de aleación austenítica que contiene Cr, que se utiliza en forma adecuada como un elemento para una planta de energía nuclear y similares.

TÉCNICA ANTECEDENTE

15 Se ha utilizado un tubo de aleación austenítica que contiene Cr como diversos elementos debido a que tiene excelentes propiedades mecánicas. En particular, en razón a que los elementos para un reactor nuclear se exponen a agua a alta temperatura, un tubo de aleación austenítica que contiene Cr excelente en resistencia a la corrosión se ha utilizado como un elemento para un reactor nuclear. Por ejemplo, como un elemento de un generador de vapor para un reactor de agua presurizada (PWR), se ha utilizado una aleación de 60% Ni - 30% Cr - 10% Fe o similares.

20 Estos elementos se utilizan en un entorno de agua a alta temperatura de aproximadamente 300°C que es un ambiente de agua de reactor nuclear, durante muchos años hasta varias decenas de años. Para el tubo de austenítica que contiene Cr utilizado como un tubo generador de vapor para una planta de energía nuclear, aunque contiene mucho Ni, y por lo tanto tiene excelente resistencia a la corrosión y el índice de corrosión es bajo, se eluye una cantidad diminuta de Ni a partir de un metal base por el uso a largo plazo.

En un proceso en el que el agua del reactor circula, el Ni es llevado a un núcleo de reactor y recibe irradiación de neutrones en la vecindad del combustible. Cuando recibe irradiación de neutrones el Ni se convierte en un radio cobalto mediante reacción nuclear. Este radio cobalto continúa emitiendo rayos radiactivos durante un largo periodo de tiempo debido a que la vida media del mismo es muy larga. Por lo tanto, si la cantidad de elución de Ni es grande, no se puede empezar la inspección regular hasta que se reduzca la dosis de radiación emitida hasta un nivel adecuado, de tal manera que el periodo de inspección regular se extiende, lo que resulta en pérdidas económicas.

35 Para reducir la dosis de exposición es un problema muy importante en la utilización de un reactor de agua liviana durante un largo periodo de tiempo. Por lo tanto, hasta ahora se han tomado medidas para evitar que eluya Ni en el tubo de aleación austenítica que contiene Cr, al mejorar la resistencia a la corrosión en el lado material y al controlar la calidad del agua del reactor.

40 El documento D1 divulga un método en el que se recose el tubo de transferencia de calor de aleación a base de Ni en un rango de temperatura de 400 a 750°C en una atmósfera que tiene un grado de vacío de 10^{-2} a 10^{-4} Torr para formar una película de óxido que consiste principalmente de óxidos de cromo, con lo cual se mejora la resistencia general a la corrosión.

45 El documento 2 patente divulga un método para producir un elemento para una planta de energía nuclear, en el que después de tratamiento de la solución de una aleación reforzada por precipitación basada en Ni, se realiza tratamiento térmico combinado con por lo menos parte de tratamiento de endurecimiento por envejecimiento y tratamiento de formando de película de óxido en una atmósfera de oxidación de 10^{-3} Torr hasta presión atmosférica.

50 El documento 3 de patente divulga un método para producir un producto de la aleación basado en Ni, en el que el producto de aleación basado en Ni se trata con calor en una atmósfera de hidrógeno o una atmosfera mezclada de hidrógeno y argón, la atmósfera tiene un punto de rocío de -60°C hasta + 20°C.

55 El documento 4 de patente divulga un método para formar una capa rica en cromo al exponer una pieza de trabajo de aleación que contienen Ni y Cr a una mezcla de gas de vapor de agua y por lo menos un tipo de gases no oxidantes.

60 El documento 5 de patente divulga un método de tratamiento térmico en el que se produce una película de óxido de estructura de dos capas para restringir la elución de Ni confiablemente y eficientemente sobre la superficie interna de un tubo de aleación a base Ni en un ambiente de agua a alta temperatura. En este método, se proporcionan por lo menos dos alimentaciones de gas en el lado de salida de un horno de tratamiento de calor continuo, o se proporciona un dispositivo de alimentación de gas en cada lado de salida y el lado de entrada. El tubo se carga en el horno y se mantiene a una temperatura de 650 a 1200°C durante 1 a 1200 minutos mientras se alimenta en un gas atmosférico que consiste de hidrógeno o un gas mezclado de hidrógeno y argón, el gas atmosférico tiene un punto de rocío en el rango de -60°C hasta + 20°C, desde el lado de extremo delantero en la dirección de viaje en un tubo de trabajo antes de ser cargado en el horno de tratamiento de calor al utilizar un dispositivo de los dispositivos de

alimentación de gas y un tubo que introduce gas que penetra en el interior del horno. En el proceso anterior, después que el extremo delantero del tubo ha llegado al lado de salida del horno, se repite una operación de cambio sobre la carga de gas atmosférico dentro del interior del tubo hasta la carga del otro dispositivo de alimentación de gas.

5 El documento de patente 6 divulga un método para producir una aleación a base Ni, en el que se trata una aleación a base de Ni en una atmosfera de tratamiento de calor que consiste de gas de dióxido de carbono o una atmosfera que consiste de por lo menos uno de 0.0001 % en volumen o más de un gas de dióxido de carbono , 99.9999% vol o menos de gas hidrógeno, y 99.9999% vol o menos de un gas raro, con lo cual se forma una película de óxido que
10 consiste de óxidos de cromo sobre la superficie de la aleación a base de Ni.

Los documentos de patente 7 y 8 divulgan un método para producir un tubo de aleación a base de níquel que contiene Cr, en el que el tubo de aleación a base de níquel que contiene Cr se trata en una atmósfera que consiste de gas mono oxidante que contiene dióxido de carbono, con lo cual se forma una película de óxido de cromo que
15 tiene un espesor pretendido sobre la superficie interna del tubo.

LISTA DE DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Documento de patente

20 Documento de patente 1: JP64-55366A

Documento de patente 2: JP8-29571A

25 Documento de patente 3: JP2002-121630A

Documento de patente 4: JP2002-322553A

30 Documento de patente 5: JP2003-239060A

Documento de patente 6: JP2006-111902A

Documento de patente 7: JP2007-284704A

35 Documento de patente 8: WO2007/119706

El documento US6488783 (B1) divulga un método para formar una capa rica en cromo sobre la superficie de una pieza de trabajo de aleación de níquel que contienen cromo. El método incluye calentar la pieza de trabajo hasta una temperatura estable de aproximadamente 1100°C, y luego exponer la pieza de trabajo hasta una mezcla gaseosa que contiene vapor de agua y uno o más gases no oxidantes durante un corto período de tiempo. Las condiciones de proceso son compatibles con recocción a alta temperatura y se pueden realizar simultáneamente con, o en conjunto con recocción a alta temperatura.

40 El documento EP2009133 A1 divulga un tubo de aleación que contiene Cr para aplicaciones de reactor nuclear que tienen un óxido de Cr en su superficie interna. El tubo contiene 10-40 % en peso de Cr, 0.01-0.15 % en peso de C, 0-15% en peso de Fe, el resto es Ni y tiene un diámetro interno de 14 mm y una longitud de 18 m. El tubo se trata con calor a 1100°C durante 5 min, al hacer fluir un gas no oxidante (Ar o H₂) que contiene 0.9 % vol (9000 ppm) vapor de agua (H₂O) y 5000 ppm de dióxido de carbono (CO₂) a través de la superficie interna del tubo, en un índice de fluidez de 5.6 L/min.

50 DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

PROBLEMAS QUE VA A RESOLVER LA INVENCION

55 La película formada por el método divulgado en el documento de patente 1 tiene un problema de que, si la película se daña por el uso a largo plazo, se pierde el efecto de prevención de elución debido a que el espesor de la película es insuficiente. El método divulgado en el documento de patente 2 tiene un problema de que el Ni oxidado se incorpora fácilmente en la película, y este Ni se eluye durante el uso. Como el gas oxidante para oxidar el tubo, se puede concebir vapor de agua, oxígeno y similares; sin embargo, se considera que el vapor de agua es el más
60 adecuado desde el punto de vista de seguridad, costes y similares. Se requiere que la película proporcionada en el tubo tenga un espesor de película suficientemente grande para alcanzar resistencia a la corrosión y también se requiere que tenga uniformidad en la dirección longitudinal del tubo y en la dirección circunferencial del tubo del espesor de película desde el punto de vista de la calidad. Sin embargo, el procedimiento descrito en los documentos de patente 3 a 5, en los que se forma una película de óxido al controlar la cantidad de vapor de agua (punto de
65 rocío) no puede cumplir estos requerimientos. Esto se debe a que en la entrada en la que se suministra una materia prima de alta concentración, el índice de reacción es alto y la película es gruesa, y la materia prima se consume

cuando se aproxima a la salida y se reduce la concentración del material, de tal manera que la película se hace delgada en la salida. En particular, el vapor de agua tiene una alta reactividad, y la oxidación del tubo de aleación a base de Ni requiere una alta temperatura (1000 a 1200°C), de tal manera que la diferencia en la cantidad de reacción entre la entrada y la salida es grande, y es difícil formar una película de óxido uniforme a través del tubo completo. Si el a la elución de Ni; y, de otra parte, si el espesor de la película de óxido es muy grande, la película es susceptible de desprenderse, y por el contrario se deteriora la resistencia a la elución de Ni. De acuerdo con el estudio realizado por los presentes inventores, el espesor de la película de óxido se debe regular en el rango de orden de submicras.

Para resolver estos problemas, en los documentos de patente 6 a 8, una condición de gas en la que se utiliza un dióxido de carbono que tiene una reactividad menor que aquella del vapor de agua como un gas de oxidación se adopta para dirigirse a la mejora en la uniformidad de la película. Sin embargo, un dióxido de carbono genera monóxido de carbono perjudicial después de la oxidación de metal. También, en algunos casos, la aleación basada en Ni se carburiza mediante el monóxido de carbono producido dependiente de la condición. Por lo tanto, se puede decir que estos métodos proporcionan productos seguros y de alta calidad.

Los presentes inventores realizaron estudios seriamente, y encontraron que el espesor de la película de un tubo de aleación austenítica que contiene Cr puede ser controlado incluso si se utiliza vapor de agua que tiene una alta reactividad al utilizar vapor de agua seguro y económico como un gas de oxidación, al adoptar una condición de gas en la que se une la importación el índice de fluidez, y adicionalmente al restringir la longitud y el diámetro del tubo que se va a tratar. Como resultado, los presentes inventores completaron la presente invención.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un tubo de aleación austenítica que contiene Cr en el que se forman óxidos de cromo sobre la superficie del tubo de aleación austenítica que contiene Cr a bajo coste y uniformidad.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

La presente invención proporciona un tubo de aleación austenítica que contiene Cr como se define en la reivindicación 1.

Se divulgan adicionalmente realizaciones beneficiosas en las reivindicaciones dependientes 2 y 3. Los tubos de aleación austenítica que contiene CR se describen en los siguientes numerales (1 a 4) y los métodos para producir los tubos de aleaciones austenítica que contienen Cr se describen en los siguientes numerales 5 a 10.

(1) un tubo de aleación austenítica que contiene Cr, en el que la película de óxido de cromo con un espesor de 0.05 o 1.5 μm tiene una relación definida mediante la fórmula (i) que se forma sobre la superficie interna del tubo, en el que la concentración promedio de C en el rango de profundidad de 5 a 10 μm desde la superficie interna es menor que la concentración de C en un metal base.

$$0.4 \leq \delta_1/\delta_2 \leq 2.5 \quad \dots(i)$$

en el que δ_1 y δ_2 son espesores (μm) de la película de óxido de cromo en ambos extremos del tubo, respectivamente.

(2) el tubo de aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con el numeral (1), en el que el tubo tiene una longitud de 5 a 50 m y un diámetro interno de 10 a 30 mm.

(3) El tubo de aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con el numeral (1) o (2), en el que el tubo de aleación austenítica que contiene Cr consiste de, en porcentaje en masa, C: 0.15% o menos, Si: 1.00% o menos, Mn: 2.0% o menos, P: 0.030% o menos, S: 0.030% o menos, Cr: 10.0 a 40.0%, Ni: 8.0 a 80.0%, Ti: 0.5% o menos, Cu: 0.6% o menos, Al: 0.5% o menos y N: 0.20% o menos, el resto es Fe e impurezas.

(4) El tubo de aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con una cualquiera de los numerales (1) a (3), en el que el tubo de aleación austenítica que contiene Cr se utiliza como un elemento para una planta de energía nuclear.

(5) Un método para producir un tubo de aleación austenítica que contiene Cr, en el que el tubo de aleación austenítica que contiene Cr se calienta con flujo de un gas no oxidante que contiene vapor de agua a través de la superficie interna del tubo, con el cual se forma una película de óxido de cromo con un espesor de 0.05 a 1.5 μm que tiene una relación definida por la formula (i) en su superficie interna del tubo

$$0.4 \leq \delta_1/\delta_2 \leq 2.5 \quad \dots(i)$$

en el que δ_1 y δ_2 son el espesor (μm) de la película de óxido de cromo en ambos extremos del tubo, respectivamente.

(6) El método para producir un tubo de aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con el numeral (5), en el que el tubo de aleación austenítica que contiene Cr se calienta bajo la condición de que el tubo se mantenga en el rango de temperaturas de 800 a 1200°C por más de un minuto o más con el flujo de un gas no oxidante que contiene vapor de agua con una concentración de 250 a 25.000 ppm a través del tubo en un índice de fluidez en el rango de 6.0 a 50 L/min.

(7) El método para producir un tubo de aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con el numeral (5) o (6), en el que el tubo de aleación austenítica que contiene Cr se configura de tal manera que la concentración promedio de C en el rango de profundidad de 5 a 10 µm de la superficie interna es menor que la concentración de C en un metal base.

(8) El método para producir un tubo de aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con uno cualquiera de los numerales 5 a 7, en el que el tubo de aleación austenítica que contiene Cr tiene una longitud de 5 a 50 y un diámetro interno de 10 a 30 mm.

(9) El método para producir un tubo de aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con uno cualquiera de los numerales (5) a (8), en el que el tubo de aleación austenítica que contiene Cr consiste de, el porcentaje en masa, C: 0.15% o menos, Si: 1.00% o menos, Mn: 2.0% o menos, P: 0.030% o menos, S: 0.030% o menos, Cr: 10.0 a 40.0%, Ni: 8.0 a 80.0%, Ti: 0.5% o menos, Cu: 0,6% o menos, Al: 0.5% o menos y N: 0.20% o menos, el resto es Fe e impurezas.

(10) El método para producir un tubo de aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con uno o cualquiera de los numerales (5) a (9), en el que el tubo de aleación austenítica que contiene Cr se utiliza como un elemento para una planta de energía nuclear.

“Película de óxido de cromo” significa una película de óxido que consiste principalmente de Cr₂O₃ y puede contener óxidos diferentes a Cr₂O₃, tal como MnCr₂O₄, TiO₂, Al₂O₃ y SiO₂. También, si se proporciona una película de óxido que consiste de óxidos de cromo sobre la superficie del tubo de aleación austenítica que contiene Cr, se puede formar cualquiera otra capa de óxido sobre la capa superior (capa externa) y/o la capa inferior (capa interna) de la capa de óxido de cromo.

EFFECTOS VENTAJOSOS DE LA INVENCION

Se puede formar una película de óxido de cromo sobre la superficie interna del tubo de aleación austenítica que contiene Cr a un bajo coste y uniformidad. El tubo de aleación austenítica que contiene Cr de la presente invención se puede utilizar en forma más adecuada como un elemento que se utiliza en agua a alta temperatura, tal como una tubería de generador de vapor, especialmente como un elemento de una planta nuclear, debido a que el Ni se eluye muy poco incluso si se utiliza el tubo de aleación que contiene Cr en un ambiente de agua a alta temperatura, por ejemplo, en un ambiente de agua a alta temperatura en una planta de energía nuclear en un largo periodo de tiempo.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

[Figura 1] La figura 1 es una gráfica que muestra concentraciones de C en la parte de la capa externa sobre el lado de la superficie interna del tubo.

MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

1. Espesor de la película formada sobre la superficie interna del tubo

En razón a que la resistencia a la elución del Ni depende del espesor de la película de óxido de cromo, el espesor de la película se debe controlar. Si el espesor es menor que 0.05 µm, es insuficiente la resistencia a la elución del Ni. Aunque la resistencia a la corrosión se alcanza al formar una película con un espesor de 0.05 µm o más, el espesor de la película es preferiblemente de 0.1 µm o más. De otra parte, para una aleación rica en Ni en la que el contenido Ni excede el 40%, el espesor de la película es preferiblemente de 0.2 µm o más, más preferiblemente 0.3 µm o más.

Sin embargo, el aumento de espesor de la película probablemente conduzca a la abrasión de la película y la abrasión ocurre principalmente si el espesor excede 1.5 µm. Por lo tanto, el espesor de la película se hace de 1.5 µm o menos. El límite superior del espesor de la película es preferiblemente 0.95 µm, más preferiblemente 0.85 µm.

2. Variaciones en el espesor de la película

Si las variaciones en el espesor de la película en la dirección longitudinal del tubo son grandes, y una película tiene un espesor pequeño se forma localmente, aumenta la cantidad de elución de Ni en esa área. Por lo tanto, las variaciones en el espesor de película preferiblemente se minimizan. Es decir, el espesor de la película de óxido de cromo satisface la relación definida por la fórmula (i).

$$0.4 \leq \delta_1/\delta_2 \leq 2.5$$

...(i)

en el que δ_1 y δ_2 son el espesor (μm) de la película de óxido de cromo en ambos extremos del tubo, respectivamente.

5

La fórmula (i) es preferiblemente

$$0.5 \leq \delta_1/\delta_2 \leq 2.0$$

10

Adicionalmente preferiblemente

$$0.70 \leq \delta_1/\delta_2 \leq 1.55$$

15

En el tratamiento que forma la del tubo de aleación austenítica que contiene Cr, en razón a que el tubo se trata con calor en la longitud del producto que se va a embarcar, después del tratamiento de calor, se cortan ejemplares de ambas porciones de extremo del tubo de producto, y se determina el espesor de la película.

3. Carga de gas atmosférico dentro del tubo

20

En el método para producir el tubo de aleación austenítica que contiene Cr, se forma una película de óxido de cromo sobre la superficie interna del tubo de aleación austenítica que contiene Cr al calentar el tubo de aleación austenítica que contiene Cr a utilizar un gas atmosférico que contiene vapor de agua y gas no oxidante.

25

Con el fin de oximizar solamente el cromo presente sobre la superficie interna del tubo, es necesario fabricar el interior del tubo en un ambiente potencial bajo en oxígeno. Se busca que, en dicho ambiente, la carga de gas de oxidación determina el índice de reacción de oxidación. De otra parte, cuando el gas atmosférico se carga en el tubo, ocurre un gradiente de concentración, y se considera que la difusibilidad del gas en este momento depende de la concentración del gas de oxidación y el índice de flujo del gas atmosférico. La carga de gas de oxidación depende de la difusibilidad del gas, y por lo tanto se puede considerar que la carga de gas de oxidación también depende de la concentración de gas de oxidación y el índice de flujo de gas atmosférico.

30

35

Por ejemplo, en el caso en que se utiliza gas de dióxido de carbono como el gas de oxidación o en el caso en el que una sustancia orgánica tal como aceite se adhiere a la pared interna del tubo, si un gas que tiene una fuente de C entra en contacto y reacciona con la superficie de aleación, la concentración de C en la capa externa de la aleación es en ocasiones ligeramente menor que la concentración de C en el metal base. Si la concentración de C aumenta, la resistencia de límite de grano de la parte de capa externa mejora, de tal manera que puede ocurrir agrietamiento por corrosión bajo tensión. En la presente invención, se define que la concentración promedio de C en el rango de profundidad de 5 a 10 μm desde la superficie interna es menor que la concentración de C en el metal base. La concentración promedio de C en el rango de profundidad de 5 a 10 μm de la superficie interna es un valor obtenido al calcular las concentraciones en el rango de 5 a 10 μm en alturas de 0.1 μm o más pequeñas en el análisis de profundidad convencional (GDS XPS, SIMS), y al promediar estas concentraciones calculadas. También, para obtener la concentración de C en el metal base, se utiliza un valor de análisis obtenido mediante el procedimiento de absorción infrarrojo de pues de combustión de alta frecuencia utilizando un ejemplar de chip muestreado desde la parte central del espesor de la pared del tubo. Con el fin de obtener la porción de capa externa de aleación que tiene dicha concentración de C, es preferible que un gas atmosférico que contenga vapor de agua se utiliza como la carga de gas atmosférico dentro del tubo, y adicionalmente se limpia el interior del tubo (se desgrasa) por adelantado.

40

45

50

La concentración de gas de dióxido de carbono en el gas atmosférico se restringe preferiblemente a un bajo nivel. Cuando se mezcla el dióxido de carbono en tal impureza, la cantidad del mismo es preferiblemente de 50 ppm o menos.

Al hacer que la concentración de vapor de agua en el gas atmosférico y el índice de fluidez en el gas atmosférico en un rango adecuado, se puede formar una película de óxido que tiene un espesor de película uniforme.

55

Gas atmosférico

Si está contenido incluso en una cantidad diminuta, el vapor de agua forma la película de óxido de cromo. Por lo tanto, el límite inferior del mismo es 250 ppm.

60

Si 250 ppm o más de vapor de agua este contenido, el efecto del mismo se hace destacable. El límite superior de la concentración de vapor de agua es 25.000 ppm; la concentración de vapor de agua es 25.000 ppm o menos desde el punto de vista de reducción de los costes de producción.

65

Adicionalmente, como el gas oxidante, se puede cargar parcialmente oxígeno en adición al vapor de agua. Al igual que el vapor de agua, el oxígeno puede formar óxidos de cromo. El contenido de gas de oxígeno es preferiblemente 10.000 ppm o menos. Esto es porque, si el oxígeno está contenido en una gran cantidad, se incrementa la formación

de película de óxido de cromo y la concentración de Cr en el metal base se reduce, de tal manera que se deteriora la resistencia a la corrosión. Si está contenida incluso en una cantidad diminuta, el oxígeno alcanza el efecto descrito anteriormente. Por lo tanto, el límite inferior del mismo no se define especialmente; sin embargo, el efecto del mismo se hace destacable cuando se contiene 0.0001% vol o más de oxígeno.

5 Como el gas no oxidante, por ejemplo, se mencionan gas de hidrógeno, gases raros (Ar, He, etcétera), gas monóxido de carbono, gas de nitrógeno, gas de hidrocarburos, y similares. Cuando se utiliza el gas monóxido de carbono, gas nitrógeno o gas de hidrocarburos de estos gases no oxidantes, existe un temor de carburización y nitruración. Por lo tanto, por lo menos un tipo de gas de hidrogeno y gas raro esta preferiblemente contenido

10 El gas de hidrógeno se utiliza frecuentemente como un gas atmosférico para tratamiento de calor a una escala industrial. Si se utiliza este gas para dilución de gas de vapor de agua, se pueden reducir los costes de producción. Por lo tanto, es más favorable que se realice tratamiento de calor con gas atmosférico que es un gas de atmósfera que consiste de gas de vapor de agua y gas de hidrógeno.

15 Cuando se utiliza gas de hidrógeno por lo menos parcialmente, al cargar oxígeno como un gas oxidante, se provoca que el hidrógeno y oxígeno reaccionen entre sí y para producir agua, y el agua se puede utilizar para oxidación del tubo. En este caso, se debe prestar atención a la explosión.

20 La concentración de gas atmosférico en el caso en el que el vapor de agua este contenido se puede controlar al regular la concentración de vapor de agua mediante el control de punto de rocío después de las concentraciones de gas de vapor de agua y gas no oxidante o adicionalmente haberse regulado el gas de oxígeno. También, después que se ha regulado el punto de rocío al utilizar el gas no oxidante, se puede agregar gas de vapor de agua o gas de oxígeno adicional.

25 Índice de fluidez de carga de gas atmosférico en superficie interna de tubo

El índice de fluidez de la carga de gas atmosférico en la superficie interna del tubo es 6.0 a 50 L/min. Si el índice de fluidez del mismo es menor de 6.0 L/min, incluso si la concentración de vapor de agua y la condición de calentamiento se regulan, no se puede formar una película de óxido que tenga un espesor deseado. De otra parte, si el índice de fluidez del mismo excede 50 L/min, por el contrario, la película de óxido se hace excesivamente gruesa.

4. Longitud y diámetro interno del tubo

35 El tubo de aleación austenítica que contiene Cr producido en la concentración de vapor de agua y bajo condiciones de tratamiento de calor definidas en la descripción es adecuado como un tubo generador de vapor para planta de energía nuclear que tiene una longitud de tubo de 5 a 50 m y un diámetro interno de tubo de 10 a 30 mm.

40 En el caso en el que el gas atmosférico sea una mezcla gaseosa altamente difusible de vapor de agua y gas no oxidante, el espesor de la película tiende a variar en gran medida. Incluso si el gas atmosférico es una mezcla de gas de vapor de agua y gas no oxidante, las variaciones del espesor de película sobre la superficie interna de tubo se pueden reducir al regular adecuadamente la concentración de vapor de agua y el índice de fluidez del gas de acuerdo con la longitud y el diámetro interno del tubo.

45 5. Temperatura de tratamiento de calor y tiempo de tratamiento de calor

La temperatura de calentamiento está en el rango de 800 a 1200°C y el tiempo de calentamiento está en el rango de un minuto o más. Las razones para las restricciones son como se describe adelante.

50 Temperatura de calentamiento

La temperatura de calentamiento puede estar en tal rango que la composición y espesor adecuados de la película de óxido y las características de resistencia de la aleación se pueden lograr. Específicamente, cuando la temperatura de calentamiento es menor de 800°C, la oxidación del cromo puede ser insuficiente. Con el fin de obtener una película que tenga un espesor adecuado en un período de tiempo adecuado, la temperatura de calentamiento es preferiblemente 900°C o, preferiblemente adicionalmente 1000°C o más.

60 De otra, el límite superior de la temperatura de calentamiento 1200°C. Si la temperatura de calentamiento excede 1200°C, existe el riesgo de que no se puede asegurar la resistencia del material del tubo de aleación austenítica que contiene Cr. Por lo tanto, la temperatura de calentamiento debe estar en el rango de 800 a 1200°C.

Tiempo de calentamiento

65 El tiempo de calentamiento se puede fijar en tal rango que el espesor adecuado y la composición de la película de óxido se pueden lograr. Es decir, con el fin de formar una película de óxido que consiste principalmente de óxidos de cromo, el tubo se calienta durante un minuto o más. El límite superior del tiempo de calentamiento no se define

especialmente. Sin embargo, por lo menos en el rango de temperatura de calentamiento de 800 a 1200°C, incluso si el tubo se calienta durante un período de tiempo que excede 24 horas, se produce escasamente una película de óxido y dicho tiempo de calentamiento es ventajoso en términos de costes de producción también. Por lo tanto, el tiempo de calentamiento debe estar en el rango de un minuto a 24 horas.

5 En el caso en el que el tratamiento de formación de película se realiza en un horno de tratamiento de calor continuo, es necesario que se acorte el tiempo de calentamiento para mejorar la productividad. Entre mayor es la temperatura de calentamiento, más corto puede ser el tiempo de calentamiento. Por lo tanto, con el fin de formar una película que tenga un espesor de la invención presente, la temperatura de calefacción está en el rango de 1000 a 1200 °C y el tiempo de calentamiento esta preferiblemente en el rango de uno a 60 minutos, preferiblemente adicionalmente en el rango de uno a 20 minutos.

6. Composición química del tubo de material para tubos de aleación austenítica que contienen Cr

15 La composición química de un tubo de material para el tubo de aleación austenítica que contiene Cr de la presente invención debe ser, por ejemplo, en porcentaje en masa, C: 0.15% o menos, Si: 1.00% o menos, Mn: 2.0% o menos, P: 0.030% o menos, S: 0.030% o menos, Cr : 10.0 a 40.0%, Ni: 8.0 a 80.0%, Ti: 0.5% o menos, Cu: 0,6% o menos, Al: 0.5% o menos y N: 0.20% o menos, el resto es Fe e impurezas.

20 Las "impurezas" son elementos aquí que ingresan en forma mezclada debido a diversos factores en los procesos de producción que incluyen materia prima tal como mineral o chatarra cuando se produce a escala industrial y se les permite estar dentro del rango de tal manera que los elementos no ejercen influencia adversa en sobre la presente invención.

25 La razón del por qué el contenido de cada elemento se restringe se explica adelante. En la explicación adelante, el símbolo "%" del contenido de cada elemento significa "porcentaje en masa".

C: 0.15% o menos

30 El C (carbono) puede deteriorar la resistencia del agrietamiento por corrosión bajo tensión si el contenido excede 0.15 %, por lo tanto, si contiene C el contenido del mismo es preferiblemente 0.15% o menos, preferiblemente adicionalmente 0.06% o menos. De otra parte, el C tiene un efecto de mejorar la resistencia del límite de grano de la aleación. Con el fin de alcanzar este efecto, es preferible que el contenido de C sea 0.01% o más.

35 Si: 1.00% o menos

Se utiliza Si (silicio) como un desoxidante al momento de fundición y permanece en la aleación como una impureza. En este momento, el contenido de Si se debe restringir a 1.00% o menos. Si el contenido de Si excede 0.50%, se puede reducir la limpieza de aleación. Por lo tanto, el contenido de Si se restringe preferiblemente a 0.50% o menos.

40 MN: 2,0% o menos

45 El Mn (manganeso) reduce la resistencia a la corrosión de la aleación si e contenido excede 2.0%. Por lo tanto, se prefiere que el contenido de Mn sea 2.0% o menos, preferiblemente adicionalmente 1.0% o menos. Cuando se compara con Cr, el Mn tiene una baja energía libre para la formación de óxidos y se precipita como $MnCr_2O_4$ debido al calentamiento. También, en razón a que la velocidad de difusión es relativamente alta, usualmente, Cr_2O_3 se produce preferiblemente en la vecindad del metal base al calentar, y en el exterior del mismo, se forma $MnCr_2O_4$ como una capa superior. Si la capa de $MnCr_2O_4$ está presente, se protege la capa de Cr_2O_3 en el ambiente de servicio, e incluso si se rompe la capa de Cr_2O_3 por cualquier razón, se acelera la restauración de Cr_2O_3 mediante $MnCr_2O_4$. Tal un efecto se hace destacable cuando contiene 0.1% o más de Mn.

50 P: 0.030% o menos

55 El P (fósforo) es un elemento que está presente en la aleación como una impureza. Si el contenido de P excede 0.030%, se puede afectar adversamente la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el contenido de P se restringe preferiblemente a 0.030% o menos.

S: 0.030% o menos

60 El S (azufre) es un elemento que está presente en la aleación como una impureza. Si el contenido de S excede el 0.030%, se puede afectar adversamente la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el contenido de S se restringe a preferiblemente a 0.030% o menos.

ES 2 654 212 T3

CR: 10.0 a 40.0%

5 El Cr (cromo) es un elemento necesario para producir una película de óxido que consiste de óxidos de cromo. Con el fin de producir dicha película de óxido sobre la superficie de la aleación, es deseable contener 10.0% o más de Cr. Sin embargo, si el contenido de Cr excede 40,0%, se puede deteriorar la trabajabilidad. Por lo tanto, el contenido de Cr es preferiblemente 10.0 a 40.0%.

Ni: 8.0 a 80.0%

10 El Ni (níquel) es un elemento necesario para asegurar la resistencia a la corrosión de la aleación austenítica que contiene Cr, y preferiblemente contiene 8.0% o más de Ni. De otra parte, en razón a que el Ni es costoso, la cantidad mínima necesaria de Ni solamente está contenida dependiendo del uso pretendido, y el contenido de Ni es preferiblemente 80.0% o menos.

15 Ti: 0.5% o menos

20 El Ti (titanio) puede reducir la limpieza de la aleación si el contenido del mismo excede 0.5%. Por lo tanto, el contenido de Ti es preferiblemente 0.5% o menos, preferiblemente adicionalmente 0.4% o menos. Sin embargo, es deseable contener 0.1% o más de Ti desde dos puntos de vista de la mejora en la trabajabilidad de la aleación y la resistencia de crecimiento de grano al momento de soldar.

Cu: 0.6% o menos

25 El Cu (cobre) es un elemento que está presente en la aleación como una impureza. Si el contenido de Cu excede 0.6%, se puede reducir la resistencia a la corrosión de la aleación. Por lo tanto, es deseable restringir el contenido de Cu al 0.6% o menos.

Al: 0.5% o menos

30 Se utiliza Al (aluminio) como un desoxidante al momento de fabricar acero y permanece en la aleación como una impureza. El resto de Al se convierte en una inclusión de base de óxido en la aleación reduce la limpieza de la aleación, y puede ejercer una influencia adversa sobre la resistencia a la corrosión de las propiedades mecánicas de la aleación. Por lo tanto, es deseable restringir el contenido de Al al 0.5% o menos.

35 N: 0.20% o menos

40 El N (nitrógeno) necesario no está contenido, pero aproximadamente 0.01% del N está usualmente contenido como una impureza en la aleación austenítica que contiene Cr, que es un objeto de la presente invención. Sin embargo, si el N se agrega positivamente, se puede mejorar la resistencia sin deteriorar la resistencia a la corrosión. De otra parte, si el contenido de N excede el 0.20%, se reduce la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el límite superior del contenido de N, si está contenido, es 0.20%.

45 Entre las aleaciones austeníticas que contienen Cr anteriores, especialmente, una aleación a base de níquel que tiene una composición química de C: 0.15% o menos, Si: 1.00% o menos, Mn: 2.0% o menos, P: 0.030% o menos, S: 0.030% o menos, Cr: 10.0 a 40.0%, Ni: 45.0 a 80.0%, Ti: 0.5% o menos, Cu: 0,5% o menos y Al: 0.5% o menos, el resto es Fe e impurezas, preferiblemente. Esto se debe a que esta aleación es además excelente en resistencia a la corrosión.

50 Dos tipos de tubos de aleación a base de níquel que contienen Cr tienen las composiciones químicas típicas como sigue:

55 (a) un tubo de aleación a base de níquel que contiene Cr que consiste de C: 0.15% o menos, Si: 1.00% o menos, Mn: 2.0% o menos, P: 0.030% o menos, S: 0.030% o menos, Cr: 14.0 a 17.0%, Fe: 6.0 a 10.0%, Ti: 0.5% o menos, Cu: 0.5% o menos y Al: 0,5% o menos, el saldo es Ni e impurezas.

(b) un tubo de aleación a base de níquel que contiene Cr que consiste de C: 0.06% o menos, Si: 1.00% o menos, Mn: 2.0% o menos, P: 0.030% o menos, S: 0.030% o menos, Cr: 27.0 a 31.0%, Fe: 7.0 a 11.0%, Ti: 0.5% o menos, Cu: 0.5% o menos y Al: 0.5% o menos, el resto es Ni e impurezas.

60 La aleación del elemento (a) es una aleación excelente en resistencia a la corrosión en un ambiente que contiene cloruros debido a que contiene de 14.0 a 17.0% de Cr y 70 a 80% de Ni. En esta aleación, el contenido de Fe es preferiblemente 6.0 a 10.0% desde el punto de vista del resto entre el contenido de Ni y el contenido de Cr.

65 La aleación del elemento (b) es una aleación excelente en resistencia a la corrosión no solamente en un ambiente que contiene cloruros, sino también en un ambiente de agua pura y álcali a altas temperaturas debido a que

contiene 27.0 a 31.0% de Cr y 55 a 65% de Ni. En esta aleación también, el contenido de Fe es preferiblemente 7.0 a 11.0% desde el punto de vista del resto entre el contenido de Ni y el contenido de Cr.

7. Método para producir tubos de material para tubos de aleación austenítica que contiene Cr

El método para producir un tubo de material para el tubo de aleación austenítica que contiene Cr de la invención se lleva a cabo como se describe adelante. Después que una materia prima que tiene una composición química predeterminada se ha fundido para producir un lingote, el tubo de aleación austenítica que contiene Cr se produce habitualmente a través de las etapas de trabajar en caliente y recoser o las etapas de trabajar en caliente, trabajar en frío, y recoser. Adicionalmente, para mejorar la resistencia a la corrosión del metal base, se realiza en ocasiones un tratamiento en calor llamado tratamiento térmico.

El tratamiento de calor se puede realizar después del tratamiento de recocción, o se puede realizar en forma combinada con el tratamiento de recocción. Si el tratamiento de calor se realiza en forma combinada con el tratamiento de recocción, una etapa de tratamiento de calor para formar la película de óxido no se necesita agregar a los procesos de producción convencionales, de tal manera que los costes de reducción no se aumentan. También, en el caso en el que se realiza un tratamiento térmico después de recocción como se describió anteriormente, se puede realizar el tratamiento térmico en forma combinada con el tratamiento de calor para formar la película de óxido. Adicionalmente, tanto del tratamiento de recocción como el tratamiento térmico se pueden realizar como un tratamiento para formar la película de óxido.

Ejemplo 1

Un tubo de material utilizado para un experimento se produce mediante el procedimiento de producción descrito adelante. En primer lugar, se funde una aleación que tiene la composición química mostrada en la tabla 1 y se moldea para para obtener un lingote. Este lingote se forja en caliente para producir una palanquilla, y después de esto se forma un tubo mediante un proceso de fabricación de tubo por extrusión en caliente. El tubo obtenido de esta manera se lamina en frío al utilizar un laminador en frío con el fin de tener un diámetro externo de 25.0 mm y un espesor de pared de 1.65 mm. A continuación, este tubo laminado en frío se recose en una atmósfera de hidrógeno de 1100°C y se termina posteriormente, mediante el procedimiento de extracción en frío, a un tubo que tiene un tamaño de producto de 19.0 mm en el diámetro externo, 1.0 mm en el espesor de pared y 20.000 mm de longitud (reducción de área = 53 %). Posteriormente, se corta el tubo acabado hasta una longitud necesaria, y después de eso las superficies internas y externas del tubo se lavan con un líquido desengrasante alcalino y se enjuagan con agua, y la superficie interna se lava adicionalmente con acetona.

[Tabla 1]

Tabla 1

Aleación	Composición química (% en masa, el resto: Fe e impurezas)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Cu	Al	N
A	0.019	0.22	0.26	0.008	0.001	29.4	59.2	0.25	0.25	0.24	0.01

Aunque un gas atmosférico que tiene un índice de fluidez predeterminado se carga en el tubo obtenido a través de un cabeza, el tubo se calienta en un horno de calentamiento mientras se mueve, con lo cual se forma una película de óxido de cromo sobre la superficie interna del tubo.

Se cortan ambos extremos del tubo tratado con calor y se examina la composición de la película al utilizar un microanalizador de rayos X de energía dispersa (EDX). Como resultado, se encuentra que la película de óxido que consiste de óxidos de cromo se ha formado. La película se analiza al utilizar espectroscopia de emisión óptica de descarga luminiscente (GDS), y el espesor desde la superficie más externa hasta una posición en la que la intensidad del pico del oxígeno observado reducido a la mitad se define como un espesor de película. Tomando el espesor en la entrada del gas y la salida del gas como δ_1 y δ_2 , respectivamente y tomando una variación en el espesor en ambos extremos como δ_1/δ_2 , se lleva a cabo la evaluación. Los resultados de la evaluación se proporcionan en la tabla 2

[Tabla 2]

Tabla 2

Prueba No.	Concentración (ppm)	Índice de fluidez (L/min)	Longitud de tubo (m)	Diámetro de tubo (mm)	Temperatura de calentamiento (°C)	Tiempo de retención 1000°C (min)	Resultados			
							Espesor de película		Distribución de espesor δ 1/52	Concentración C (% en masa) superficie **
							Lado de entrada (µm)	Lado de salida (µm)		
1	3000	10	20	17	1100	5	0.70	0.60	1.2	0.013
2	6000	10	20	17	1100	5	1.03	0.68	1.5	0.012
3	9000	10	20	17	1100	5	1.05	0.98	1.1	0.013
4	3660	18	20	17	1100	5	0.74	0.61	1.2	0.011
5	3660	12	20	17	1100	5	0.74	0.54	1.4	0.013
6	3660	6.0	20	17	1100	5	0.74	0.30	2.5	0.017
7 †	3660	4.5*	20	17	1100	5	0.74	0.10	7.4*	0.015
8 †	240*	10	20	17	1100	5	0.07	0.02*	3.5*	0.014
9	16800	6.0	20	17	1100	5	1.40	1.14	1.2	0.009
10 †	9000	5.6*	20	17	1100	5	1.10	0.40	2.8*	0.009
11	1000	10	20	17	1100	5	0.31	0.13	2.4	0.015
12	500	30	20	17	1100	5	0.18	0.13	1.4	0.015
13	24800	10	20	17	1100	5	1.50	1.32	1.1	0.009
14	2240	9.8	20	17	1100	5	0.53	0.29	1.8	0.012
15	4560	6.0	20	17	1100	5	0.80	0.36	2.2	0.013

† Indica ejemplos comparativos

* Indica que las condiciones no producen el tubo de aleación austenítica que contiene Cr de la invención

** Indica la concentración promedio de C en el rango de profundidad de 5 a 10µ desde la capa de superficie en el lado de superficie interna del tubo

De la tabla 2, es evidente que el espesor de película promedio de la realización de ejemplo de la presente invención está en el rango de 0.05 a 1.5 μm , y la distribución del espesor de película cae en un rango pretendido. También, es evidente que, al regular el índice de fluidez y la concentración de vapor de agua del gas atmosférico hasta el rango definido en la descripción, se puede obtener la distribución y rango de espesor de película adecuado incluso mediante tratamiento de vapor de agua. En particular, si el índice de fluidez del gas atmosférico es 6.0 L/min o más, una película de óxido que tiene un espesor de película pretendido y distribución de espesor se pueden formar en un amplio rango de concentración de vapor de agua.

La figura 1 muestra los resultados de distribución de concentración de C obtenido al utilizar GDS en los experimentos número 1 y 3 y ejemplos comparativos.

En un experimento comparativo en el tubo de aleación austenítica se trata en un tiempo de calentamiento de 1100°C durante un tiempo de retención de cinco minutos con flujo de hidrógeno que contengan 5.600 ppm de gas dióxido de carbono en índice de fluidez de 9.0 L/min y se forma una película de óxido de cromo sobre la superficie del mismo.

En ambos experimentos No. 1 y 3 de la presente invención, es evidente que cada una de la concentración C promedio es 0.013% en el rango de profundidad de 5 a 10 μm desde la superficie interna y menor que la concentración de metal base de 0.019%. En contraste, si el gas de dióxido de carbono se utiliza como un gas de oxidación, el resultado es tal que la concentración de C promedio en la capa de superficie es 0.027%, que es mayor que la concentración de C del metal base de 0.019%. Si C está presente excediendo la concentración de metal base de C contenida para mejorar la resistencia límite de grano, una posibilidad de ocurrencia de agrietamiento por corrosión bajo tensión se hace alta. En el tratamiento de vapor de agua la concentración de C se reduce adecuadamente en la vecindad de la superficie, de tal manera que se puede utilizar el tubo en forma más segura como un material de producto.

Ejemplo 2

A continuación, para examinar la influencia del parámetro, se preparan los tubos de aleación austenítica que contiene Cr que tienen diámetro de tubo cambiado y longitud de tubo, y se forma la película de óxido de cromo bajo condiciones dadas en la tabla 3 al utilizar el mismo método que aquel del ejemplo 1. Los resultados se dan en la tabla 3.

[Tabla 3]

Tabla 3

Prueba No.	Concentración (ppm)	Índice de fluidez (L/min)	Longitud de tubo (m)	Diámetro de tubo (mm)	Temperatura de calentamiento (°C)	Tiempo de retención 1000 °C (min)	Resultados				
							Espesor de película		Distribución de espesor $\delta l/\delta z$	Concentración C (% en masa) superficie **	
							Lado de entrada (μm)	Lado de salida (μm)			
16	2750	18	20	10	1100	5	0.60	0.51	1.2	0.012	
17	2750	18	20	17	1100	5	0.60	0.43	1.	0.014	
18	2750	18	20	25.4	1100	5	0.60	0.33	1.8	0.016	
19	2750	18	20	30	1100	5	0.60	0.28	2.1	0.016	
20	1980	12	20	12.5	1100	5	0.49	0.29	1.7	0.016	
21	7500	10.0	20	14.5	1100	5	1.06	0.84	1.3	0.010	
22	3960	12.0	10	17	1100	5	0.78	0.64	1.2	0.018	
23	3960	12	20	17	1100	5	0.74	0.54	1.4	0.013	
24	3960	12.0	30	17	1100	5	0.74	0.50	1.5	0.014	

** Indica la concentración promedio de C en el rango de profundidad de 5 a 10 μ desde la capa de superficie en el lado de superficie interna del tubo

La tabla 3 indica que, si las condiciones de tratamiento de calor definidas en la descripción se satisfacen, el espesor promedio de película de la película de óxido de cromo obtenida está dentro del rango de 0.05 a 1.5 μm , y la distribución de espesor de película también cae dentro del rango pretendido. Si el diámetro interno del tubo está dentro del rango de 10 a 30 mm, se puede preparar un tubo de aleación austenítico que contiene Cr con una película de óxido de cromo que tiene distribución y rango de espesor de película adecuados. Adicionalmente, con relación a la influencia de la longitud del tubo, al regular adecuadamente la concentración de vapor de agua y el índice de fluidez del gas atmosférico, incluso si el tubo es tan largo como 30 m, se puede formar en el tubo una película de óxido de cromo de tal manera que ambos rangos de espesor de película y distribución caen dentro del rango definido de la presente invención.

Ejemplo 3

Un tubo de aleación (longitud del tubo: 20 m, diámetro de tubo: 17 mm) que tiene la composición química mostrada en la tabla 4 se oxida con vapor de agua, y por lo tanto se forma una película de óxido de cromo. Las condiciones de formación de película se fijan en la misma forma que el experimento número 5. Es decir, hidrógeno que contiene 3,960 ppm de vapor de agua seguido en un índice de fluidez de 12 L/min como un gas atmosférico y la temperatura de tratamiento de calor se fija en 1100°C y el tiempo de tratamiento se fija en cinco minutos. Los resultados de la medición de espesor de película y concentración de C de una muestra después del tratamiento se proporcionan en la tabla 5.

[Tabla 4]

Tabla 4

Aleación	Composición química (% en masa, el resto: Fe e impurezas)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Cu	Al	N
B	0.031	0.29	0.30	0.008	<0.001	16.1	72.5	0.21	0.02	0.11	0.02
C	0.020	0.47	0.60	0.007	<0.001	21.3	34.3	-	0.02	-	0.01
D	0.061	0.39	1.54	0.022	0.001	18.5	10.0	-	0.02	-	0.02

[Tabla 5]

Tabla 5

Aleación	Resultados			
	Espesor de película		Distribución de espesor (δ_1/δ_2)	Concentración C (% en masa) Superficie *
	Lado de entrada (μm)	Lado de salida (μm)		
A	0.74	0.54	1.4	0.013
B	0.70	0.44	1.6	0.019
C	0.80	0.50	1.6	0.015
D	0.75	0.47	1.6	0.042

** Indica la concentración promedio de C en el rango de profundidad de 5 a 10 μm desde la capa de superficie en el lado de superficie interna del tubo

En comparación con el resultado para la aleación A en los ejemplos 1 a 3, para las aleaciones B, C y D, se obtienen resultados sustancialmente equivalentes en espesor de película y distribución. También, para aleaciones que tienen cualquier composición química, se confirma que la concentración C promedio en la capa de superficie fue menor que la concentración C del metal base.

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la presente invención, se puede obtener un tubo de aleación austenítica que contiene Cr en el que se forma una película de óxido de cromo a un bajo costo y uniformemente en la superficie interna del tubo. Incluso si se utiliza el tubo de aleación austenítica que contiene Cr en un ambiente de agua a alta temperatura, por ejemplo, en una planta de energía nuclear durante un largo periodo de tiempo, la elución de Ni es muy poca. Por lo tanto, el tubo

de aleación austenítica que contiene Cr es más adecuado como un elemento utilizado en agua a alta temperatura, tal como tuberías de generador de vapor, especialmente como un elemento para una planta de energía nuclear.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un tubo de aleación austenítica que contiene Cr, en el que la película de óxido de cromo con un espesor de 0.05 a 1.5 μm se forma sobre la superficie interna del tubo, en el que el tubo de aleación austenítica que comprende Cr tiene un diámetro interno de 10 a 30 mm y en el que el tubo de aleación austenítica que contiene Cr se caracteriza porque
- el tubo tiene una longitud de 5 a 50 m,
- 10 la película de óxido de cromo satisface la relación definida por la fórmula (i)
- la concentración promedio de C en el rango de profundidad de 5 a 10 μm desde la superficie interna es menor que la concentración de C en un metal base.
- 15 $0.4 \leq \delta_1/\delta_2 \leq 2.5$... (i)
- en el que δ_1 y δ_2 son espesores (μm) de la película de óxido de cromo en ambos extremos del tubo, respectivamente.
- 20 2. Tubo de aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tubo de aleación austenítica que contiene Cr consiste de, en % en masa, C: 0.01% o más y 0.15% o menos, Si: 1.00% o menos, Mn: 2.0% o menos, P: 0.030% o menos, S: 0.030% o menos, Cr: 10.0 a 40.0%, Ni: 8.0 a 80.0%, Ti: 0.5% o menos, Cu: 0.6% o menos, Al: 0.5% o menos, y N: 0.20% o menos, el resto es Fe e impurezas
- 25 3. El tubo de aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con una reivindicación 1 o 2, en el que el tubo de aleación austenítica que contiene Cr se utiliza como un elemento para una planta de energía nuclear.

FIGURA 1

