

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 182**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 8/16</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)
<b>C21D 1/10</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)
<b>C21D 1/76</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)
<b>C22C 19/05</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/40</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/00</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/42</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/50</b>	(2006.01)	<b>C22F 1/08</b>	(2006.01)
<b>C23C 8/18</b>	(2006.01)		
<b>G21D 1/00</b>	(2006.01)		
<b>C22F 1/00</b>	(2006.01)		
<b>C22C 30/00</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2013 PCT/JP2013/055087**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13146034**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2013 E 13768499 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2835442**

54 Título: **Aleación austenítica que contiene Cr**

30 Prioridad:

**28.03.2012 JP 2012074539**

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

**27.03.2019**

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;  
KANZAKI, MANABU;  
HIDAKA, YASUYOSHI;  
UEHIRA, AKIHIRO y  
MIYAHARA, OSAMU**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 706 182 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 austenítica que contiene Cr

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a una aleación austenítica que contiene Cr, en la cual el Ni se eluye en pequeña medida, incluso si la aleación se emplea en un entorno de agua a alta temperatura durante un periodo de tiempo prolongado. Más particularmente, la presente invención se refiere a una aleación austenítica que contiene Cr, que puede utilizarse adecuadamente como miembro de una planta nuclear y similares.

**Antecedentes de la técnica**

- 10 Una aleación austenítica que contiene Cr se ha utilizado en forma de distintos miembros debido a sus excelentes propiedades mecánicas. En particular, debido a que los miembros de un reactor nuclear están expuestos a agua a alta temperatura, una aleación austenítica que contiene Cr, excelente en cuanto a su resistencia a la corrosión, se utilizó como miembro de un reactor nuclear. Por ejemplo, como miembro de un generador de vapor para un reactor de agua a presión (PWR), se ha utilizado una aleación de 60%Ni-30%Cr-10%Fe o similar.

- 15 Estos miembros se utilizan en un entorno de agua a alta temperatura de aproximadamente 300°C, que es un entorno acuoso de un reactor nuclear, durante varios años a varias décadas. En el caso de la aleación austenítica que contiene Cr utilizada como tubería del generador de vapor para una planta nuclear, si bien existe un contenido importante de Ni, y por lo tanto la resistencia a la corrosión es excelente y la velocidad de corrosión es baja, se eluye una pequeña cantidad de Ni a partir de un metal base mediante su uso a largo plazo.

- 20 En un proceso en el que circula agua del reactor, el Ni liberado se transporta a una parte principal del reactor y recibe una irradiación de neutrones en las proximidades del combustible. Cuando recibe la irradiación de neutrones, el Ni se convierte en radiocobalto mediante una reacción nuclear. Dicho radiocobalto continúa emitiendo rayos radioactivos durante un periodo de tiempo prolongado, ya que la vida media de este es muy larga. Por lo tanto, si la cantidad de Ni liberado es grande, la inspección regular no puede comenzar hasta que la dosis de radiación emitida disminuya hasta un valor adecuado, de modo que se extiende el período de inspección regular, lo cual resulta en una pérdida económica.

- 25 Reducir la cantidad de Ni liberado es una cuestión muy importante al usar un reactor de agua ligera durante un periodo de tiempo prolongado. Hasta ahora, por lo tanto, al mejorar la resistencia a la corrosión del lado del material y al controlar la calidad del agua del reactor, se han tomado medidas para suprimir la elución de Ni de la aleación austenítica que contiene Cr.

- 30 El Documento de patente 1 divulga un método en el cual el tubo de transferencia de calor de aleación con base de Ni se recuece en el intervalo de temperatura de 400 a 750°C en una atmósfera que tiene un grado de vacío de 1,33 a 0,013 Pa ( $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  Torr) para formar una película de óxido que consiste principalmente en óxidos de cromo, por medio de la cual se mejora la resistencia general a la corrosión.

- 35 El Documento de patente 2 divulga un método para producir un miembro para una planta nuclear, donde tras el tratamiento de solución de una aleación reforzada por precipitación con base de Ni, se realiza un tratamiento térmico al menos como parte de un tratamiento de envejecimiento y un tratamiento de formación de película de óxido en una atmósfera oxidante de 0,13 Pa ( $10^{-3}$  Torr) a presión atmosférica.

- 40 El Documento de patente 3 divulga un método para producir un producto de aleación con base de Ni, en el que un producto de aleación con base de Ni se trata con calor en una atmósfera de hidrógeno o una atmósfera mixta de hidrógeno y argón, y tal atmósfera tiene un punto de rocío de -60°C a +20°C.

El Documento de patente 4 divulga un método para formar una capa rica en cromo mediante la exposición de una pieza de aleación que contiene níquel y cromo a una mezcla gaseosa de vapor de agua y al menos un tipo de gases no oxidantes.

- 45 Los Documentos de patente 5 y 6 divulgan un método para producir un tubo de aleación con base de níquel y que contiene Cr, donde el tubo de aleación con base de níquel y que contiene Cr se trata en una atmósfera que consiste en un gas no oxidante que contiene gas oxidante, por medio del cual se forma una película de óxido de cromo que tiene un grosor predeterminado en la superficie interior del tubo.

**Lista de documentos de la técnica anterior**

Documento de patente

- 50 Documento de patente 1: JP64-55366A  
Documento de patente 2: JP8-29571A

Documento de patente 3: JP2002-121630A

Documento de patente 4: JP2002-322553A

Documento de patente 5: W02012/026344

Documento de patente 6: JP2007-284704A

## 5 Descripción de la invención

Problemas a resolver por medio de la invención

La película formada mediante el método descrito en el Documento de patente 1 se forma por oxidación empleando oxígeno que tiene un alto potencial de oxidación. Por lo tanto, tal como se describirá más adelante, se forman en la película grandes cantidades de óxido que contienen Mn y, por lo tanto, no se alcanza un suficiente efecto de prevención de la elución. El método descrito en el Documento de patente 2 tiene el problema de que el Ni oxidado se incorpora fácilmente a una película, y dicho Ni se eluye durante el uso.

Como gas oxidante para oxidar un tubo, se pueden mencionar el vapor de agua, el oxígeno, y similares; no obstante, se considera que el vapor de agua es el más adecuado desde el punto de vista de la seguridad, el coste, y similares. En los métodos descritos en los Documentos de patente 3 a 5, se puede lograr un efecto de prevención de la elución relativamente alto formando una película empleando vapor de agua. No obstante, debido a que se forma una película gruesa, se puede producir agrietamiento, descascarillado, y similares.

En el Documento de patente 6, se utiliza dióxido de carbono como gas oxidante para formar una película de óxido de cromo en una aleación con base de Ni. No obstante, el dióxido de carbono genera monóxido de carbono nocivo tras la oxidación del metal. Además, en algunos casos, la aleación con base de Ni se carburiza por el monóxido de carbono producido, dependiendo de la condición. Por lo tanto, no puede decirse que estos métodos proporcionan productos seguros y de alta calidad.

En un producto de aleación austenítica que contiene Cr, que tiene una película de óxido de cromo, si la película es gruesa, se pueden producir problemas de agrietamiento, descascarillado y similares, y el aspecto se ve perjudicado. Por lo tanto, el grosor de la película es preferentemente lo más pequeño posible. No obstante, una película delgada por lo general exhibe una tendencia a la disminución de la resistencia a la corrosión.

Los presentes inventores estudiaron un método en el cual, en la aleación austenítica que contiene Cr y que tiene una película de óxido de cromo, se optimiza el efecto preventivo de la elución del metal mientras que se reduce aun más el grosor de la película, y obtuvieron los hallazgos que se describen a continuación.

Si se trata con calor una aleación austenítica que contiene Cr y Mn, como el Mn se difunde fácilmente, el Mn se difunde en la capa exterior. Debido a que el Mn es un elemento más proclive a ser oxidado que el Cr, el Mn está presente en forma de partículas de óxido, tales como  $MnCr_2O_4$  en la película de óxido de cromo.

Se descubrió que cuando una aleación formada con una película de óxido de cromo se expone a agua a alta temperatura, la cantidad de Ni liberado del sustrato (aleación austenítica) se incrementa con el aumento de la cantidad de partículas de óxido que contienen Mn que se encuentran PCT/JP2013/055087 presentes en la película. Se cree que la causa de esto es que el recorrido de los iones de metal se forma en la interfaz de las partículas de óxido que contienen Mn, y se acelera la cantidad de iones de metal en el metal base de la aleación eluido en la solución.

Si se restringe la cantidad de Mn contenida en el metal base de la aleación austenítica que contiene Cr, disminuye la cantidad de Mn que se difunde en la película durante el tratamiento con calor, y consecuentemente se forma una película de óxido de cromo que tiene una mayor pureza. Por lo tanto, incluso una película delgada consigue un efecto preventivo de la elución alto.

Medio para resolver los problemas

La presente invención se completó sobre la base de los hallazgos precedentes, e implica las aleaciones austeníticas que contienen Cr que se describen en los siguientes ítems (1) a (5).

(1) Una aleación austenítica que contiene Cr que tiene una película de óxido de cromo con un grosor de 5 nm o superior e inferior a 180 nm en la superficie,

donde la composición química del metal base consiste en (porcentaje en masa) C: 0,15% o menos, Si: 1,00% o menos, Mn: menos de 0,1%, 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: 0,6% o menos, Al: 0,5% o menos, y N: 0,20% o menos, siendo el resto Fe e impurezas.

(2) La aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con (1), donde el grosor de la película de óxido de cromo es de 50 nm o inferior.

(3) La aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (2), donde la relación Mn/Cr en la capa superficial de la película de óxido de cromo es, en relación atómica, 0,00001 o superior e inferior a 0,05.

(4) La aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (3), donde la aleación austenítica que contiene Cr se utiliza como miembro para una planta nuclear.

5 (5) Uso de la aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (4) como miembro para una planta nuclear.

La "película de óxido de cromo" significa una película de óxido que consiste principalmente en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y puede contener óxidos distintos a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , tales como  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{SiO}_2$ . Además, si se proporciona una película de óxido que consiste en óxidos de cromo en la superficie de la aleación austenítica que contiene Cr, se puede formar cualquier otra capa de óxido en la capa superior (capa externa) y/o en la capa inferior (capa interna) de la capa de óxido de cromo.

### Efectos beneficiosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, se puede formar una película de óxido de cromo en la superficie de la aleación austenítica que contiene Cr a bajo coste y de manera uniforme. La aleación austenítica que contiene Cr producida con el método conforme a la presente invención puede utilizarse de forma adecuada como un miembro que se emplea en agua a alta temperatura, como los tubos de un generador de vapor, especialmente como un miembro para una planta nuclear, debido a que el Ni se eluye muy poco, incluso si la aleación austenítica que contiene Cr se utiliza en un entorno de agua a alta temperatura, por ejemplo, en un entorno de agua a alta temperatura en una planta de generación de energía nuclear durante un periodo de tiempo prolongado.

### 20 Modo de llevar a cabo la invención

#### 1. Composición química

El contenido de Mn que se encuentra en el metal base de la aleación austenítica que contiene Cr conforme a la presente invención debe ser, en porcentaje en masa, inferior al 0,1%.

Mn: menos del 0,1%

25 Al suprimir el contenido de Mn (manganeso), se reduce la cantidad de Mn en la película, por lo que se puede lograr un alto efecto preventivo de la elución. Por lo tanto, el contenido de Mn debe ser inferior al 0,1%. El manganeso se mezcla en el metal base a partir de materias primas, y al seleccionar una materia prima que contiene poco Mn, el contenido de Mn en el metal base de la aleación puede ser inferior al 0,1%. El contenido de Mn es preferentemente 0,05% o menos. Además, el límite inferior del contenido de Mn no está sujeto a ninguna restricción especial porque el contenido de Mn debe ser lo más bajo posible. No obstante, para hacer que el contenido de Mn sea inferior al 0,0001%, se necesita un proceso independiente para retirar el Mn que se incluye de forma inevitable, lo cual resulta poco favorable en cuanto a los costes. Por lo tanto, el contenido de Mn es preferentemente 0,0001% o superior, más preferentemente del 0,001% o superior.

35 Además, la composición química del metal base consiste en, porcentaje en masa, C: 0,15% o menos, Si: 1,00% o menos, Mn: menos de 0,1%, 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: 0,6% o menos, Al: 0,5% o menos, y N: 0,20% o menos, siendo el resto Fe e impurezas.

40 En este documento, las "impurezas" son elementos que se mezclan por distintos factores en el proceso de producción, que incluyen materias primas tales como mineral o desechos cuando se produce una aleación a escala industrial, y se permite que estén contenidas dentro de un intervalo tal que los elementos no ejerzan una influencia adversa sobre la presente invención.

El motivo por el cual se restringe el contenido de cada elemento se explica a continuación. En la siguiente explicación, el símbolo "%" del contenido de cada elemento significa "porcentaje en masa".

C: 0,15% o menos

45 El C (carbono) puede estar presente debido a que tiene un efecto potenciador de la resistencia del límite de grano de la aleación. No obstante, si hay presente más del 0,15% de C, se puede deteriorar la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. Si hay presente C, el contenido del mismo es preferentemente 0,15% o inferior. El contenido de C es preferentemente 0,06% o inferior. Con el fin de alcanzar el efecto anteriormente descrito, el contenido de C es preferentemente 0,01% o superior.

Si: 1,00% o menos

50 Se utiliza Si (silicio) como desoxidante en el momento de la fundición, y esta permanece en la aleación como una impureza. Si el contenido de Si es excesivo, la limpieza de la aleación puede disminuir. Por lo tanto, el contenido de Si es preferentemente 1,00% o menos, más preferentemente 0,50% o menos. El efecto del Si como desoxidante es

## ES 2 706 182 T3

notable cuando el contenido de Si es 0,05% o superior.

P: 0,030% o menos

5 El P (fósforo) es un elemento que se encuentra presente en la aleación como una impureza. Si el contenido de P es superior a 0,030%, la resistencia a la corrosión puede verse afectada negativamente. Por lo tanto, el contenido de P es preferentemente 0,030% o menos.

S: 0,030% o menos

El S (azufre) es un elemento que se encuentra presente en la aleación como una impureza. Si el contenido de S es superior a 0,030%, la resistencia a la corrosión puede verse afectada negativamente. Por lo tanto, el contenido de S es preferentemente 0,030% o menos.

10 Cr: 10,0 a 40,0%

El Cr (cromo) es un elemento necesario para producir una película de óxido que consiste en óxidos de cromo. Con el fin de producir tal capa de óxido en la superficie de la aleación, resulta deseable incluir 10,0% o más de Cr. No obstante, si el contenido de Cr es superior al 40,0%, la trabajabilidad puede deteriorarse. Por lo tanto, el contenido de Cr es preferentemente del 10,0 al 40,0%.

15 Ni: 45,0 a 80,0%

El Ni (níquel) es un elemento necesario para garantizar la resistencia a la corrosión de la aleación austenítica y, por lo tanto, preferentemente se incluye 45,0% o más de Ni. Por otro lado, dado que el Ni es costoso, solo se debe incluir la cantidad mínima de Ni según el uso previsto; y por lo tanto, el contenido de Ni es preferentemente 80,0% o menos.

Ti: 0,5% o menos

20 El Ti (titanio) es un elemento eficaz para mejorar la trabajabilidad de la aleación y suprimir el crecimiento de grano durante la soldadura. No obstante, si el contenido de Ti es superior a 0,5%, la limpieza de la aleación puede disminuir. Por lo tanto, el contenido de Ti es preferentemente 0,5% o menos, más preferentemente 0,4% o menos. Con el fin de alcanzar los efectos anteriormente descritos, el contenido de Ti es preferentemente 0,1% o más.

Cu: 0,6% o menos

25 El Cu (cobre) es un elemento que se encuentra presente en la aleación como una impureza. Si el contenido de Cu es superior a 0,6%, la resistencia a la corrosión de la aleación puede disminuir. Por lo tanto, el contenido de Cu es preferentemente 0,6% o menos.

Al: 0,5% o menos

30 Se utiliza Al (aluminio) como desoxidante en el momento de la fabricación del acero, y permanece en la aleación como una impureza. El Al restante se convierte en una inclusión óxido-base en la aleación, disminuye la limpieza de la aleación, y puede ejercer una influencia adversa sobre la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Al es preferentemente 0,5% o menos.

N: 0,20% o menos

35 No es necesario incluir N (nitrógeno); sin embargo, la aleación austenítica que contiene Cr, la cual es un objeto de la presente invención, a menudo contiene aproximadamente 0,01% de N como impureza. No obstante, si hay un contenido positivo de N, la fuerza puede optimizarse sin deteriorar la resistencia a la corrosión. No obstante, si contiene más de 0,20% de N, disminuye la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el límite superior del contenido de N, si se encuentra presente, es 0,20%.

40 A continuación, se indican dos tipos de aleación austenítica que contienen Cr y que tienen las composiciones químicas típicas:

(a) Una aleación con base de níquel que consiste en C: 0,15% o menos, Si: 1,00% o menos, Mn: menos de 0,1%, 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, siendo el resto Ni e impurezas.

45 (b) Una aleación con base de níquel que consiste en C: 0,06% o menos, Si: 1,00% o menos, Mn: menos de 0,1%, 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, siendo el resto Ni e impurezas.

La aleación del ítem (a) anterior es una aleación excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión en un entorno que contiene cloruros, ya que contiene de 14,0 a 17,0% de Cr y de 70 a 80% de Ni. En esta aleación, el contenido de Fe es preferentemente de 6,0 a 10,0% desde el punto de vista del resto entre el contenido de Ni y el contenido de Cr.

La aleación del ítem (b) anterior es una aleación excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión, no solo en un entorno que contiene cloruros, sino también en un entorno de agua pura y álcali a altas temperaturas, ya que contiene de 27,0 a 31,0% de Cr y de 55 a 65% de Ni. También en esta aleación, el contenido de Fe es preferentemente de 7,0 a 11,0% desde el punto de vista del resto entre el contenido de Ni y el contenido de Cr.

## 5 2. Película de óxido

Con el fin de lograr un efecto preventivo favorable de la elución de Ni, el grosor de la película de óxido debe ser 5 nm o superior. El grosor de la película es preferentemente 10 nm o superior. Por otro lado, considerando los problemas de agrietamiento, descascarillado y similares de la película, se prefiere una película delgada, es decir, que el grosor de película sea de 180 nm o inferior. Esto se debe a que si el grosor de película es demasiado grande, el agrietamiento de la película es notable, y se acelera la elución de los iones de metal a través de la parte agrietada. Además, en la formación de la película de óxido de cromo que se forma por la oxidación del metal base en el proceso de tratamiento por calor, si el grosor de la película es excesivo, es probable que se produzca una deficiencia de cromo en el metal base, y se incrementa la posibilidad de agrietamiento en el límite de grano.

Para la aleación austenítica que contiene Cr en la presente invención, incluso si la película de óxido de cromo formada mediante el tratamiento por calor es delgada, se puede lograr un suficiente efecto preventivo de la elución de Ni al suprimir el contenido de Mn en el metal base. Específicamente, para alcanzar tanto la reducción del agrietamiento de la película como el efecto preventivo de la elución, el grosor de película es inferior a 180 nm, preferentemente 170 nm o inferior. Además, si el grosor de película es 50 nm o inferior, la posibilidad de agrietamiento, descascarillado o deficiencia de cromo en el metal base es baja y, además, el tratamiento por calor en sí mismo puede realizarse en condiciones ligeras. Por lo tanto, el grosor de la película es preferentemente 50 nm o superior. El grosor de película puede medirse directamente utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) o un microscopio electrónico de transmisión (TEM), o puede medirse por análisis de dirección de la profundidad, tal como espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), espectroscopía electrónica Auger (AES), o espectroscopía de emisión óptica por descarga iónica (GDS).

La película de óxido de cromo formada en la superficie de la aleación austenítica que contiene Cr conforme a la presente invención exhibe un efecto preventivo de la elución de Ni más notable cuando tiene una determinada composición (de óxido). Cuando la película de óxido de cromo se produce por oxidación de la aleación austenítica que contiene Cr, el grosor de la película cambia según las condiciones del tratamiento por calor y, de forma similar, también cambia la cantidad de Mn que se difunde en la capa exterior del metal base y que se produce como un óxido en la película de óxido de cromo. Una cantidad más pequeña de Mn en la película es preferible porque, cuando la relación Mn/Cr en la película de óxido de cromo es, por relación atómica, 0,00001 o superior e inferior a 0,05, se puede alcanzar un mayor efecto preventivo de la elución de Ni. La medida de la relación Mn/Cr se hace en la capa superficial de la película, específicamente, en el intervalo a una profundidad de 50 nm con respecto a la superficie de la película. Las cantidades de Cr y Mn en la película de óxido en el intervalo de los 50 nm se miden por análisis de dirección de la profundidad, por ejemplo XPS, AES, o GDS, y entonces se determina la relación Mn/Cr. En el caso en que el grosor de la propia película de óxido de cromo es menor a 50 nm, la relación Mn/Cr se determina en toda la profundidad de la película.

## 3. Método de producción

Para la aleación austenítica que contiene Cr conforme a la presente invención, un metal base que tiene el contenido definido de Mn se trata con calor en la atmósfera de mezcla gaseosa que incluye una cierta cantidad de vapor de agua en un gas no oxidante como oxidante, por la que se forma una película de óxido de cromo.

<Gas atmosférico>

Si se encuentra incluso en una pequeña cantidad, el vapor de agua forma la película de óxido de cromo. Por lo tanto, el límite inferior de la concentración de vapor de agua no se define especialmente. No obstante, si se incluyen 5 ppm o más de vapor de agua, el efecto de este se vuelve notable. Si la concentración del vapor de agua excede 15.000 ppm, la película se vuelve demasiado gruesa y, además, una concentración excesiva de vapor de agua resulta poco económica. Por lo tanto, la concentración del vapor de agua es preferentemente 15.000 ppm o inferior, más preferentemente 10.000 ppm o inferior y, más preferentemente aun, 1000 ppm o inferior. Si la concentración de vapor de agua es 1000 ppm o inferior, bajo una condición de temperatura de tratamiento con calor en el intervalo de temperatura de 600 a 1200°C, el grosor de película puede hacerse fácilmente inferior a 180 nm y puede alcanzarse fácilmente el efecto preventivo de la elución de Ni que se produce por la disminución en la cantidad de Mn.

Además, en la presente invención, se puede añadir oxígeno como oxidante además de vapor de agua, o bien puede usarse el oxígeno solo. Al igual que el vapor de agua, el oxígeno puede formar los óxidos de cromo. Cuando se utiliza gas de oxígeno, el contenido del gas de oxígeno es preferentemente 10.000 ppm o menos. Esto se debe a que, si el oxígeno se encuentra en gran cantidad, se acelera la formación de la película de óxido de cromo, y la concentración de Cr en el metal base disminuye, de modo tal que la resistencia a la corrosión se ve deteriorada. Si se encuentra incluso en una pequeña cantidad, con el oxígeno se alcanza el efecto anteriormente descrito. Por lo tanto, el límite inferior del mismo no se define de forma especial; no obstante, el efecto de este se vuelve notable cuando se incluye

1 ppm o más de oxígeno.

Como gas no oxidante se citan, por ejemplo, gas hidrógeno, gases raros (Ar, He, etc.), gas monóxido de carbono, gas nitrógeno, hidrocarburos gaseosos, y similares. Cuando se utiliza gas monóxido de carbono, gas nitrógeno, o hidrocarburos gaseosos de estos gases no oxidantes, existe el riesgo de carburación y nitruración. Por lo tanto, preferentemente se incluirán uno o más tipos de gases seleccionados entre gas hidrógeno y gases raros.

El gas hidrógeno a menudo se utiliza como gas atmosférico para el tratamiento con calor a escala industrial. Si este gas se utiliza para diluir el gas de vapor de agua, se puede reducir el coste de producción. Por lo tanto, es más favorable que el tratamiento con calor se lleve a cabo con el gas atmosférico siendo una atmósfera gaseosa que consista en gas de vapor de agua y gas hidrógeno.

Cuando se utiliza gas hidrógeno al menos parcialmente, al suministrar oxígeno como gas oxidante, se hace que el hidrógeno y el oxígeno reaccionen entre sí para producir agua, y el agua puede usarse para la oxidación. En este caso, se debe prestar atención a explosiones.

La concentración de gas atmosférico en el caso en el que se incluye vapor de agua puede controlarse regulando la concentración de vapor de agua mediante el control del punto de rocío. Además, tras emplear el gas no oxidante para regular el punto de rocío, puede añadirse gas de vapor de agua o más gas oxígeno.

<Caudal del gas atmosférico suministrado>

En el caso en el que la aleación sobre la cual se forma una película de óxido de cromo es un tubo, el gas atmosférico suministrado sobre la superficie interna del tubo solo debe estar en contacto con la superficie interna del tubo, pero el flujo del gas atmosférico a un caudal fijo resulta preferible porque se forma una película de manera uniforme en la superficie interna del tubo. El caudal es preferentemente de 1,0 a 50 L/min. Esto se debe a que, si el caudal es inferior a 1,0 L/min, a los fines de formar la película uniformemente en toda la longitud del tubo, resulta difícil regular la concentración de vapor de agua, las condiciones de calentamiento y similares. Por otro lado, si el caudal es superior a 50 L/min, la película de óxido se vuelve excesivamente gruesa.

<Temperatura del tratamiento con calor y tiempo del tratamiento con calor>

La temperatura del tratamiento con calor puede encontrarse dentro de un intervalo tal que se pueda alcanzar el grosor y la composición adecuados de la película de óxido de cromo y las características de fuerza de la aleación. La temperatura del tratamiento con calor se encuentra preferentemente en el intervalo de temperatura de 600 a 1200°C.

Cuando la temperatura de calentamiento es inferior a 600°C, la oxidación del cromo puede ser insuficiente. Para obtener una película que tenga un grosor adecuado dentro de un periodo de tiempo adecuado, la temperatura de calentamiento es preferentemente 600°C o superior. La temperatura de calentamiento es más preferentemente 700°C o superior. Por otro lado, si la temperatura de calentamiento excede los 1200°C, no puede garantizarse la fuerza de la aleación austenítica que contiene Cr. Por lo tanto, la temperatura de calentamiento es preferentemente 1200°C o superior.

El tiempo de calentamiento puede establecerse en un intervalo tal que se pueda alcanzar un grosor y composición adecuados de la película de óxido de cromo. Esto es, con el fin de formar una película de óxido que consista principalmente en óxidos de cromo, resulta deseable calentar el tubo durante un minuto o más tiempo. El límite superior del tiempo de calentamiento no se define de forma especial. No obstante, al menos en el intervalo preferente de temperatura de 600 a 1200°C de la presente invención, incluso si se calienta el tubo durante un periodo de tiempo que exceda las 24 horas, una película de óxido apenas crece, y dicho tiempo de calentamiento es desventajoso también en cuanto al coste de producción. Por lo tanto, el tiempo de calentamiento debe estar en el intervalo de un minuto a 24 horas.

<Método para producir material para la aleación austenítica que contiene Cr>

La aleación austenítica que contiene Cr, la cual es un objeto de la presente invención, puede utilizarse en distintas formas. Tras derretir una materia prima que tiene una composición química predeterminada para producir un lingote, por lo general se produce una aleación austenítica que contiene Cr a través de los pasos de trabajo en caliente y recocido o los pasos de trabajo en caliente, trabajo en frío y recocido. Además, con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión del metal base, a veces se realiza un tratamiento especial con calor conocido como tratamiento térmico.

El tratamiento con calor puede llevarse a cabo tras el tratamiento de recocido, o el tratamiento de recocido puede realizarse como el tratamiento con calor de la presente invención. Si el tratamiento de recocido puede realizarse como el tratamiento con calor, no es necesario añadir un paso del tratamiento con calor al proceso de producción convencional, de modo que el coste de producción no se incremente. Además, en el caso en el que se realiza el tratamiento térmico tras el recocido tal como se describió anteriormente, el tratamiento térmico puede realizarse como el tratamiento con calor para formar la película de óxido. Además, tanto el tratamiento de recocido como el tratamiento térmico pueden realizarse como un tratamiento para formar la película de óxido.

A continuación, la presente invención se explica más específicamente en referencia a ejemplos; no obstante, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Ejemplo 1

(1) Formación de la película de óxido en la aleación austenítica que contiene Cr

- 5 Se produjo un material de inicio utilizado para un experimento mediante el método que se describe a continuación. Inicialmente, las aleaciones que tienen las composiciones químicas que se indican en la Tabla 1 se fundieron a vacío para obtener lingotes. Cada uno de estos lingotes se convirtió en un material de placa mediante el proceso que se describe a continuación. En primer lugar, se forjó en caliente un lingote, y este posteriormente se calentó a 1250°C y se laminó a un grosor de 10 mm. Luego, el material de placa laminado se trató con calor a 1100°C en el aire atmosférico, y se retiró mecánicamente una película de óxido en la superficie. Posteriormente, el material de placa tratado se laminó nuevamente en frío para formar un material de plancha que tiene un grosor de 2,5 mm.
- 10

[Tabla 1]

Tabla 1

Aleación	Composición química (en % en masa, resto: Fe e impurezas)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Cu	Al	N
A	0,021	0,37	0,010	0,001	<0,001	29,71	59,80	0,26	0,25	0,16	0,0042
B	0,020	0,36	0,095	0,001	<0,001	29,74	59,62	0,26	0,24	0,16	0,0042
C	0,021	0,37	0,122 *	0,002	<0,001	29,75	59,74	0,26	0,25	0,16	0,0044
D	0,021	0,35	0,330 *	0,001	<0,001	29,75	59,63	0,26	0,25	0,16	0,0044

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

- 15 Tras cortarse a la longitud necesaria, el material de placa se trató con calor (recocido) en una atmósfera que incluye una pequeña cantidad de vapor en el hidrógeno. La temperatura de calentamiento se cambió en el intervalo de 600 a 1250°C, el tiempo de calentamiento se cambió en el intervalo de 0,5 a 60 minutos, y la concentración de vapor de agua se cambió en el intervalo de 17 a 6000 ppm. Además, algunos especímenes se sometieron a tratamiento TT a 725°C (10 horas). Las condiciones del tratamiento se incluyen en la Tabla 2. En cuanto al grosor de la película, se llevó a cabo una medida en cinco ubicaciones opcionales de una imagen SEM (aumento: x100.000), y el valor fue el valor medio de cinco valores medidos del grosor de película.
- 20

[Tabla 2]

Tabla 2

Ensayo No.	Aleación	Concentración de vapor de agua (ppm)	Temperatura de calentamiento (°C)	Tiempo de calentamiento (min)	Tratamiento térmico (TT)	Grosor de película (nm)	Cantidad de Ni liberado (g/m <sup>2</sup> )	Mn/Cr	
1	A	1000	725	60	No	48	0,0003	0,0074	Ej. de la invención
2	B	1000	725	60	No	54	0,0021	0,0132	Ej. de la invención
3	C *	1000	725	60	No	56	0,0066	0,0265	Ej.
4	A	1000	725	60	Realizado	70	0,0004	0,0125	Ej. de la invención
5	A	17	600	5	Realizado	5	0,0060	0,0203	Ej. de la invención
6	A	1000	700	20	Realizado	35	0,0005	0,0073	Ej. de la invención
7	A	1000	900	20	Realizado	170	0,0019	0,0103	Ej. de la invención
8	A	500	1100	10	Realizado	178	0,0035	0,0145	Ej. de la invención
9	A	1000	1100	5	No	454	0,0056	0,0055	Ej. de la invención
10	A	1000	1100	5	Realizado	465	0,0045	0,0090	Ej. de la invención

11	B	1000	1100	5	Realizado	480	0,0055	0,0240	Ej. de la invención
12	D *	1000	1100	5	No	477	0,0102	0,1080	Ej.
13	B	3000	1200	20	Realizado	1450	0,0050	0,0680	Ej. de la invención
14	A	0	1100	2	No	4 *	0,06	0,012	Ej.

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

La superficie externa del espécimen obtenido tal como se describió anteriormente se lavó con un líquido desengrasante alcalino y agua de enjuague, y luego se lavó nuevamente con acetona. El espécimen lavado se utilizó como espécimen de ensayo.

#### 5 (2) Evaluación de la propiedad de elución de Ni

La propiedad de elución de Ni del material de ensayo se evaluó tal como se describió anteriormente. El espécimen de ensayo se colocó dentro de un tubo de titanio. Tras llenarse con cierta cantidad de solución que simula un sistema primario de un reactor nuclear, el tubo se selló empleando un cierre hecho de titanio, y se realizó un ensayo de elución en un autoclave. La solución de simulación era agua destilada que contiene 500 ppm de B y 2 ppm de Li.

10 Tras llevar a cabo la desgasificación de modo suficiente, se presurizó una mezcla gaseosa de hidrógeno y argón, mediante lo cual la solución se hizo de modo tal que correspondiera con hidrógeno disuelto 30 cc - STP/kgH<sub>2</sub>O. La temperatura del ensayo se estableció a 325°C y el tiempo del ensayo se estableció en 500 horas. Inmediatamente después de terminar el ensayo, la solución se analizó utilizando un espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), y se examinó la cantidad de iones de Ni liberados por unidad de superficie de área (g/m<sup>2</sup>) del espécimen de ensayo. El resultado del examen se indica también en la Tabla 2.

15 Se puede observar que si bien en los ensayos No. 1 a 3 la película se formó de modo tal que el grosor promedio de película era de aproximadamente 50 nm, en los ensayos No. 1 y 2, donde el contenido de Mn en el metal base se encontraba dentro del intervalo definido en la presente invención, la cantidad de Ni liberada era pequeña en comparación con el ensayo No. 3. Se pudo observar una tendencia en la cantidad de Ni liberado a reducirse con la disminución del contenido de Mn en el metal base. Además, en el ensayo No. 4, si bien se llevó a cabo el tratamiento TT para mejorar la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión, en cuanto a la propiedad de elución de Ni, apenas se detectó alguna influencia.

20 En los ensayos No. 5 a 14, el grosor de la película se reguló cambiando las condiciones de calentamiento, y se examinó la influencia sobre la propiedad de elución del Ni. En los ensayos No. 9 a 12, se formó la película de modo tal que el grosor de película promedio fue aproximadamente 500 nm. Asimismo, para el grosor de película de este grado, en los ensayos No.9 a 11, donde el contenido de Mn en el metal base se encontraba dentro del intervalo definido en la presente invención, la cantidad de Ni liberado era pequeña en comparación con el ensayo No. 12.

25 Además, al comparar los ensayos No. 1, 4, y 6 a 10, donde se utilizó la misma aleación A, en el intervalo del grosor de película inferior a 180 nm, se reconoció una tendencia en la cantidad de Ni liberado a reducirse con la disminución del grosor de película. En particular, en el caso en el que el grosor de película era de 170 nm o inferior, esta tendencia fue notable. Incluso si el grosor de película era de 50 nm o inferior, un grosor que presentaba una baja probabilidad de agrietamiento, descascarillado y similares de la película, y que era un producto deseable, el efecto preventivo de la elución se mantuvo. La aleación que tiene una película así de delgada puede producirse con relativa facilidad haciendo que la concentración de vapor de agua de la condición de calentamiento sea de 1000 ppm o inferior.

30 En cuanto a la relación Mn/Cr en la película de óxido que se indica en la Tabla 2, se midió la concentración a cada profundidad en el intervalo hasta una profundidad respecto de la superficie de la película de 50 nm por análisis GDS, el valor se integró, y la relación Mn/Cr se calculó como una relación atómica. En el caso en donde el grosor de película era inferior a 50 nm, la relación Mn/Cr se calculó de forma similar en el intervalo de todo el grosor.

35 A partir de la Tabla 2 se puede observar que incluso si el grosor de película tiene el mismo grado, se puede lograr un alto efecto preventivo de la elución manteniendo baja la relación Mn/Cr. Al hacer que el contenido de Mn en el metal base sea menor al 0,1%, y al regular las condiciones de calentamiento, se puede hacer que la relación Mn/Cr en la película de óxido sea de 0,00001 o superior, e inferior a 0,05. Por lo tanto, se puede producir la aleación austenítica que contiene Cr conforme a la presente invención, que resulta excelente en cuanto a su resistencia a la elución de Ni.

#### Aplicabilidad industrial

45 Conforme a la presente invención, al suprimir el contenido de Mn en el metal base, la cantidad de Mn presente en la película de óxido de cromo puede disminuir cuando se realiza el calentamiento, mediante lo cual se puede obtener una aleación austenítica que contiene Cr excelente en cuanto a su resistencia a la elución metálica. Además, al regular las condiciones de calentamiento y al mantener la relación Mn/Cr en la película dentro de un intervalo predeterminado, el efecto puede lograrse de forma confiable. Incluso si la aleación austenítica que contiene Cr se emplea en un entorno de agua a alta temperatura que resulta hostil para los materiales metálicos, por ejemplo, en un entorno de agua a alta

temperatura de una planta de energía nuclear durante un periodo de tiempo prolongado, la elución del Ni es muy escasa. Por lo tanto, la aleación austenítica que contiene Cr conforme a la presente invención resulta adecuada como miembro utilizado en agua a alta temperatura, tal como un tubo del generador de vapor, especialmente como miembro de una planta nuclear.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una aleación austenítica que contiene Cr que tiene una película de óxido de cromo con un grosor de 5 nm o superior, e inferior a 180 nm en la superficie, donde la composición química del metal base consiste en ,porcentaje en masa, C: 0,15% o menos, Si: 1,00% o menos, Mn: menos de 0,1%, 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: 0,6% o menos, Al: 0,5% o menos, y N: 0,20% o menos, siendo el resto Fe e impurezas.
2. La aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con la reivindicación 1, donde el grosor de la película de óxido de cromo es de 50 nm o inferior.
- 10 3. La aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde la relación Mn/Cr en la capa superficial de la película de óxido de cromo es, en relación atómica, de 0,00001 o superior e inferior a 0,05.
4. La aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la aleación austenítica que contiene Cr se usa como miembro para una planta nuclear.
- 15 5. Uso de la aleación austenítica que contiene Cr de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como miembro para una planta nuclear.