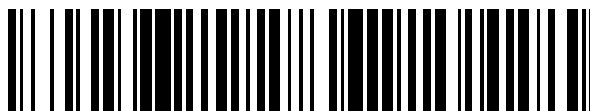


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 668**

51 Int. Cl.:

C23C 8/18	(2006.01) C22C 38/02	(2006.01)
C22C 19/05	(2006.01) C22C 38/04	(2006.01)
C22C 38/00	(2006.01) C22C 38/06	(2006.01)
C22C 38/58	(2006.01) C22C 38/42	(2006.01)
C23C 8/14	(2006.01) C22C 38/50	(2006.01)
G21D 1/00	(2006.01) F22B 37/10	(2006.01)
C21D 1/76	(2006.01)	
C22F 1/00	(2006.01)	
C22F 1/10	(2006.01)	
C21D 6/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2013 PCT/JP2013/059194**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13150947**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2013 E 13772668 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2835443**

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

30 Prioridad:

04.04.2012 JP 2012085137

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

02.08.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 721 668 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 cromo

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una aleación austenítica que contiene cromo y, más particularmente, a una aleación austenítica que contiene cromo con una excelente resistencia a la corrosión general en un entorno de agua a alta temperatura tal como una planta de energía nuclear.

Técnica anterior

- 10 Para un tubo generador de vapor (en lo sucesivo, denominado simplemente "tubo SG") utilizado para una planta de energía nuclear, se han utilizado aleaciones austeníticas que contienen cromo, tales como aleaciones 600 o aleaciones 690. Esto se debe a que estas aleaciones tienen una excelente resistencia a la corrosión en entornos de agua a alta temperatura.

- 15 Estos miembros se utilizan en un entorno de agua a alta temperatura de aproximadamente 300 °C, que es un entorno de agua de reactor nuclear, durante varios años a varias decenas de años. Para la aleación austenítica que contiene cromo utilizada como un tubo SG para una planta nuclear, aunque contiene mucho Ni, y por lo tanto la resistencia a la corrosión es excelente y la tasa de corrosión es baja, se libera una cantidad insignificante de Ni de un metal base por el uso a largo plazo.

- 20 En un procedimiento en el que el agua del reactor circula, el Ni liberado se transporta a una parte del núcleo del reactor y recibe irradiación de neutrones en las proximidades del combustible. Al recibir irradiación de neutrones, el Ni se convierte en cobalto radioactivo por reacción nuclear. Este cobalto radioactivo continúa liberando radiación durante un largo período de tiempo porque la semivida del mismo es muy prolongada. Por lo tanto, si la cantidad de liberación de Ni es grande, la inspección regular no puede iniciarse hasta que la dosis de radiación emitida disminuya a un valor adecuado, por lo que el período de inspección regular se extiende, lo que da como resultado una pérdida económica.

- 25 La reducción de la cantidad de Ni liberado del sustrato es un problema muy importante en el uso de un reactor de agua ligera durante un largo período de tiempo. Hasta ahora, por lo tanto, al mejorar la resistencia a la corrosión en el lado del material y al controlar la calidad del agua del reactor, se han tomado medidas para suprimir la liberación de Ni de la aleación austenítica que contiene Cr.

- 30 El Documento relacionado con Patentes 1 describe un método en el que la tubería de transferencia de calor de aleación basada en Ni se recuece en el intervalo de temperatura de 400 a 750 °C en una atmósfera que tiene un grado de vacío de 10^{-2} a 10^{-4} mmHg (Torr) para formar una película de óxido que consiste principalmente en óxidos de cromo, por medio de lo cual mejora la resistencia general a la corrosión.

- El Documento relacionado con Patentes 2 describe un método para producir un miembro para una planta nuclear, en el que después del tratamiento en solución de una aleación reforzada por precipitación basada en Ni, el tratamiento de calentamiento se realiza como al menos parte del tratamiento de endurecimiento por envejecimiento y el tratamiento de formación de la película de óxido en una atmósfera oxidante de 10^{-3} mmHg (Torr) a presión atmosférica.

- 35 El Documento relacionado con Patentes 3 describe un método para producir un producto de aleación basado en Ni, en el que un producto de aleación basado en Ni se trata térmicamente en una atmósfera de hidrógeno o una atmósfera mixta de hidrógeno y argón, teniendo la atmósfera un punto de rocío de -60 °C a +20 °C.

- 40 El Documento relacionado con Patentes 4 describe un método para formar una capa rica en cromo al exponer una pieza de aleación que contiene níquel y cromo a una mezcla gaseosa de vapor de agua y al menos una clase de gases no oxidantes.

- El Documento relacionado con Patentes 5 describe un método para producir una tubería de aleación con una base de níquel que contiene Cr, en el que la tubería de aleación con una base de níquel que contiene Cr se trata en una atmósfera que consiste en 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 de la tubería.

- 45 El Documento relacionado con Patentes 6 describe que la aleación austenítica que contiene Cr tiene una película de óxido de cromo con un grosor de 0,5 a 1,5 μ m (50 a 1500 nm) y no describe una película de óxido de cromo continua con un grosor de 5 nm o más y menos de 50 nm.

Lista de documentos de la técnica anterior

Documentos relacionados con patentes

- 50 Documento relacionado con Patentes 1: JP64-55366A

Documento relacionado con Patentes 2: JP8-29571A

Documento relacionado con Patentes 3: JP2002-121630A

Documento relacionado con Patentes 4: JP2002-322553A

Documento relacionado con Patentes 5: WO2012/026344

Documento relacionado con Patentes 6: CA 2 807525 A1

5 Documentos no relacionados con Patentes

Documento no relacionado con Patentes 1: Katsuhisa Sugimoto: Pinhole Defect Evaluation of Dry Coating TiN Thin Film, Zairyo-To-Kankyo/Corrosion Engineering of Japan, 44 (1995), pág. 259-261

Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

- 10 Los grosores de las películas de óxido formadas por los métodos descritos en los Documentos relacionados con Patentes 1-5 son los siguientes: de 500 a 5000 Å en el Documento relacionado con Patentes 1, de 1000 a 8000 Å en el Documento relacionado con Patentes 2, de 180 a 1500 nm en el Documento relacionado con Patentes 3, de 250 a 400 nm en Documento relacionado con Patentes 4 y de 50 a 1500 nm en el Documento relacionado con Patentes 5. En general, si la película es delgada, existe una tendencia a que la resistencia a la corrosión disminuya y, por lo tanto,
- 15 en los métodos descritos en los Documentos relacionados con Patentes 1-5, se forma una película relativamente gruesa para mejorar la resistencia a la liberación.

Por otro lado, en un producto de aleación austenítica que contiene cromo que tiene una película de óxido de cromo, si la película es gruesa, se pueden producir agrietamiento, desprendimiento y similares cuando la aleación se somete a un trabajo tal como la flexión, y también se altera la apariencia. Por lo tanto, la película es preferiblemente lo más delgada posible.

20

Los autores de la presente invención estudiaron un método en el que, en relación con una aleación austenítica que contiene cromo que tiene una película de óxido de cromo, el efecto de prevención de liberación de metal no se ve deteriorado incluso si el grosor de la película disminuye, y llegaron a obtener los hallazgos que se describen a continuación.

- 25 Una causa de la disminución de la resistencia a la liberación en el momento en que la película se vuelve fina es que es menos probable que la película se forme de manera continua en la superficie y, por lo tanto, está parcialmente expuesto un metal base.

Incluso si el grosor de la película de óxido de cromo es inferior a 50 nm, la formación de una película continua sobre la superficie puede proporcionar una aleación austenítica que contiene cromo que tiene una alta resistencia a la liberación de metales.

30

Medios para resolver los problemas.

La presente invención se completó sobre la base de los hallazgos anteriores e implica las aleaciones austeníticas que contienen cromo que se describen en los siguientes apartados (1) a (4).

- 35 (1) Una aleación austenítica que contiene cromo en donde al menos una superficie de las superficies de la aleación tiene una película de óxido de cromo continua con un grosor de 5 nm o más y menos de 50 nm, y en donde la composición química del metal base de la aleación austenítica que contiene cromo consiste en, en porcentaje en masa, C: 0,15% o menos, Si: 1,00% o menos, Mn: 0,1% o más y 2,0% o menos, P: 0,030% o menos, S: 0,030% o menos, Cr: de 10,0 a 40,0%, Ni: de 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 (2) La aleación austenítica que contiene cromo de acuerdo con (1), en donde una densidad de corriente máxima determinada por un método de densidad de corriente de pasivación crítica es 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ o menos.

(3) La aleación austenítica que contiene cromo de acuerdo con uno cualquiera de los apartados (1) a (2), en donde la aleación se utiliza como un miembro para una planta nuclear.

- 45 La "película de óxido de cromo" representa una película de óxido que consiste principalmente en Cr_2O_3 , y puede contener otros óxidos que no sean Cr_2O_3 , tales como FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , TiO_2 , Al_2O_3 , y SiO_2 . Además, si se proporciona una película de óxido que consiste en óxidos de cromo sobre la superficie de la aleación austenítica que contiene cromo, se puede formar cualquier otra capa de óxido en la capa superior (capa exterior) y/o la capa inferior (capa interior) de la capa de óxido de cromo.

Efectos ventajosos de la invención

- 50 De acuerdo con la presente invención, se puede formar una película de óxido de cromo sobre la superficie de la

aleación austenítica que contiene cromo a un bajo coste y de manera uniforme. La aleación austenítica que contiene cromo de acuerdo con la presente invención se puede utilizar adecuadamente como un miembro que se utiliza en agua a alta temperatura, tal como un tubo generador de vapor, especialmente como miembro para una planta nuclear porque la cantidad de Ni liberada es muy baja 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 largo período de tiempo.

Modo para llevar a cabo la invención

1. Película de óxido

Para la aleación austenítica que contiene cromo de acuerdo con la presente invención, al menos una superficie de la aleación tiene que estar provista de una película de óxido de cromo continua con un grosor de 5 nm o más y menos de 50 nm. Al hacer que el grosor de la película sea inferior a 50 nm, se puede suprimir la aparición de agrietamiento, desprendimiento y similares de la película. El grosor de la película es preferiblemente de 40 nm o menos. Además, para formar una película de óxido de cromo continua de manera constante, el grosor de la película debe ser de 5 nm o más. El grosor de la película es preferiblemente de 10 nm o más.

El grosor de la película se puede medir directamente utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) o un microscopio electrónico de transmisión (TEM), o se puede medir por análisis de dirección de profundidad, tal como la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), la espectroscopia electrónica Auger (AES), o espectroscopia de emisión óptica de descarga luminiscente (GDS). En este momento, debe observarse que, el grosor promedio de toda la película se determina, por ejemplo, midiendo el grosor de la película en una pluralidad de ubicaciones y calculando el valor medio.

En la presente invención, el hecho de que la película de óxido de cromo formada sobre la superficie de la aleación sea continua indica que el metal base no está expuesto. Como método para evaluar la continuidad de la película de óxido, se puede utilizar un método de densidad de corriente de pasivación crítica. Como se describe en el Documento no relacionado con Patentes 1, el método de densidad de corriente de pasivación crítica es uno de los métodos para examinar defectos físicos, tales como un orificio en un recubrimiento.

Cuando la medición de polarización del ánodo se realiza en una solución a la que se agrega tiosulfato de sodio para mejorar la humectabilidad para diluir ácido sulfúrico, en el caso de una aleación formada con una película continua que no tiene defectos físicos, se determina que la densidad de corriente máxima es un valor pequeño. Por otro lado, en el caso de que la película tenga un defecto físico y el metal base de la aleación esté expuesto, el valor de la densidad de corriente de corrosión máxima aumenta. Por lo tanto, se puede obtener un índice en cuanto a si un defecto físico está presente o no en la película de óxido formada sobre la superficie de la aleación, esto es, con respecto a si la superficie de la aleación está o no cubierta continuamente con una película de óxido y, por lo tanto, el metal base no está expuesto.

Para obtener una película de óxido de cromo continua con un grosor de 5 nm o más y menos de 50 nm, es importante hacer que las condiciones de tratamiento de formación de la película sean adecuadas. Específicamente, es importante hacer que el potencial de oxígeno, la temperatura del tratamiento y el tiempo de tratamiento sean los adecuados. En los intervalos de potencial de oxígeno, temperatura de tratamiento y tiempo de tratamiento en los que se forman los óxidos de cromo, se puede formar una película que tenga el grosor objetivo de manera continua controlando el tiempo de tratamiento, mientras que el crecimiento de los óxidos de cromo se suprime manteniendo el potencial de oxígeno y el tratamiento temperatura bajos.

En cuanto al método para controlar el potencial de oxígeno, se utiliza preferiblemente un método en el que un gas oxidante está contenido en un gas no oxidante, y el potencial de oxígeno se controla por la concentración de gas oxidante. En el método en el que el potencial de oxígeno se controla por el grado de vacío, es difícil controlar con precisión el potencial de oxígeno porque está contenida una pluralidad de clases de gases oxidantes, tales como el oxígeno y el vapor de agua. En cuanto al gas no oxidante, se ilustran los gases raros, tales como argón, gas hidrógeno y similares. En cuanto al gas oxidante se citan, vapor de agua, dióxido de carbono, gas oxígeno y similares.

El gas oxígeno presenta peligro de explosión cuando se utiliza hidrógeno como gas no oxidante. Además, cuando se utiliza dióxido de carbono como gas oxidante, la capa exterior de la aleación se carburiza con monóxido de carbono producido después de la oxidación del metal, y la resistencia a la corrosión puede disminuir por la mejora en la resistencia del límite de grano. Por lo tanto, como gas oxidante, el vapor de agua es el más favorable.

Si la concentración de vapor de agua es demasiado baja, no se forma una película de óxido y, si es demasiado alta, se oxidan otros componentes distintos del cromo, y es menos probable que se obtenga una película de óxido de cromo puro. Por lo tanto, la concentración de vapor de agua es preferiblemente de 500 a 15.000 ppm. La concentración de vapor de agua es más preferiblemente 1000 ppm o más alta, y adicionalmente preferiblemente 3000 ppm o más alta.

La temperatura del tratamiento de formación de la película solo debe controlarse para formar un grosor de la película adecuado en vista del potencial de oxígeno y el tiempo de tratamiento descritos anteriormente. En el procedimiento de tratamiento térmico ordinario, una aleación se calienta a una temperatura de tratamiento predeterminada, se

mantiene a la temperatura de tratamiento, y a continuación se enfría. El tratamiento de formación de la película se lleva a cabo al exponer una aleación a una atmósfera oxidante durante el momento desde que se inicia el aumento de temperatura y aumenta la temperatura de la superficie de la aleación a 500 °C hasta que se alcanza la temperatura predeterminada (fase de calentamiento), durante el momento en que la aleación se mantiene a la temperatura predeterminada (fase de mantenimiento), y durante el momento en que se inicia el enfriamiento hasta cuando la temperatura de la superficie de la aleación baja a 500 °C (fase de enfriamiento) en el procedimiento de tratamiento descrito anteriormente. La aleación se puede exponer a la atmósfera oxidante de manera continua en todas las fases descritas anteriormente, o, por ejemplo, una cualquiera de la fase de calentamiento, fase de mantenimiento y fase de enfriamiento o se puede seleccionar una pluralidad de estas fases según corresponda, y la película puede formarse exponiéndola a la atmósfera oxidante en estas fases.

Además, la temperatura del tratamiento de formación de la película en la presente invención representa un intervalo de temperatura en el que una aleación se expone a la atmósfera oxidante para formar una película sobre la superficie de la aleación. En el caso de que la aleación esté expuesta a la atmósfera oxidante en todas las fases de la fase de calentamiento, la fase de mantenimiento y la fase de enfriamiento, el intervalo de temperatura de 500 °C, en el cual se puede formar una película con un grosor uniforme, a la temperatura a la que la aleación se calienta y se mantiene, es la temperatura de tratamiento de formación de la película. Por ejemplo, en el caso de que la aleación se exponga a la atmósfera oxidante solo en la fase de mantenimiento, en la que la aleación se mantiene a la temperatura predeterminada, no en todas las fases, la temperatura de tratamiento de formación de la película es la temperatura de mantenimiento. Además, la temperatura de mantenimiento puede cambiarse gradualmente durante el tratamiento.

Si la temperatura de tratamiento para la formación de la película es inferior a 500 °C, la oxidación del cromo es muy lenta y, por lo tanto, esta temperatura de tratamiento no es realista. Por otro lado, si la temperatura de tratamiento es superior a 750 °C, la tasa de oxidación es demasiado alta y es difícil controlar el grosor uniforme de la película. Por lo tanto, la temperatura de tratamiento está preferiblemente en el intervalo de 500 a 750 °C.

El tiempo de tratamiento de formación de la película solo debe controlarse para formar un grosor de la película adecuado en vista del potencial de oxígeno y la temperatura de tratamiento descritos anteriormente. El tiempo de tratamiento de formación de la película significa el tiempo durante el cual la aleación se expone a la atmósfera oxidante en la fase de calentamiento, fase de mantenimiento y fase de enfriamiento descritas anteriormente. Adicionalmente, el tiempo durante el cual la aleación está expuesta a la atmósfera oxidante en cada una de las fases se denomina "tiempo de calentamiento", "tiempo de mantenimiento" y "tiempo de enfriamiento", y el tiempo total de todas las fases se denomina "tiempo de tratamiento de formación de la película" o simplemente se denomina "tiempo de tratamiento".

Con el fin de formar una película de óxido que consiste principalmente en óxidos de cromo, el tiempo de tratamiento de formación de la película es preferiblemente de 1 minuto o más. Por otro lado, incluso si el tratamiento de calentamiento se realiza durante un período de tiempo superior a tres horas, la película de óxido apenas crece, y el largo tiempo de tratamiento también es desfavorable en términos de coste de producción. Por lo tanto, el tiempo de tratamiento es preferiblemente de tres horas o menos. El tiempo de tratamiento es adicionalmente preferiblemente de cinco minutos o más, y adicionalmente preferiblemente de 100 minutos o menos. Además, si la temperatura del tratamiento de formación de la película es de 600 °C o mayor, el tiempo de tratamiento es preferiblemente de una hora o menos.

Cuando se realiza el tratamiento de formación de la película, para obtener las propiedades mecánicas adecuadas del material, el tratamiento de recocido se puede realizar por adelantado. Además, para mejorar la resistencia a la corrosión del límite de grano cristalino, se puede realizar un tratamiento térmico de 700 a 750 °C durante 5 a 15 horas antes y después del tratamiento de formación de la película o simultáneamente con el mismo.

2. Composición química

La composición química del metal base de la aleación austenítica que contiene cromo de acuerdo con la presente invención consiste en, en porcentaje en masa, C: 0,15% o menos, Si: 1,00% o menos, Mn: 0,1% o más y 2,0% o menos, P: 0,030% o menos, S: 0,030% o menos, Cr: de 10,0 a 40,0%, Ni: de 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.

Las "impurezas" son en la presente memoria elementos que se mezclan por diversos factores en el procedimiento de producción, incluidas las materias primas tales como el mineral o la chatarra cuando se produce una aleación a escala industrial, y se permite que estén dentro del intervalo de tal manera que los elementos no ejerzan una influencia adversa sobre la presente invención.

La razón por la cual el contenido de cada elemento está restringido se explica a continuación. En la siguiente explicación, el símbolo "%" del contenido de cada elemento significa "porcentaje en masa".

C: 0,15% o menos

El C (carbono) puede estar contenido debido a que tiene el efecto de mejorar la resistencia del límite de grano de la aleación. Sin embargo, si está contenido más de 0,15% de C, la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión puede deteriorarse. Si C está contenido, el contenido del mismo es preferiblemente de 0,15% o menos. El contenido de C es adicionalmente preferiblemente de 0,06% o menos. Para lograr el efecto descrito anteriormente, el

contenido de C es preferiblemente de 0,01% o más.

Si: 1,00% o menos

El Si (silicio) se utiliza como desoxidante en el momento de la fundición, y permanece en la aleación como impureza. Si el contenido de Si es excesivo, la limpieza de la aleación puede disminuir. Por lo tanto, el contenido de Si es preferiblemente de 1,00% o menos, adicionalmente preferiblemente 0,50% o menos. El efecto del Si como desoxidante es notable cuando el contenido de Si es de 0,05% o más.

Mn: 0,1% o más y 2,0% o menos

El Mn (manganeso) es un elemento eficaz para inmovilizar S como MnS y para garantizar la trabajabilidad en caliente. Para Mn, la energía libre de formación de óxido es menor que la de Cr. Además, Mn precipita como MnCr_2O_4 por calentamiento. Adicionalmente, dado que la velocidad de difusión es relativamente alta, generalmente, Cr_2O_3 se produce preferentemente cerca del metal base por calentamiento, y MnCr_2O_4 se produce como una capa superior en el exterior del mismo. Si la capa de MnCr_2O_4 está presente, la capa de Cr_2O_3 está protegida en los entornos de uso. Además, incluso si la capa de Cr_2O_3 se rompe por alguna razón, la restauración de Cr_2O_3 se acelera por MnCr_2O_4 . Sin embargo, si Mn está contenido en exceso, la resistencia a la corrosión de la aleación puede disminuir. Por lo tanto, el contenido de Mn es preferiblemente de 2,0% o menos, adicionalmente preferiblemente de 1,0% o menos. Para lograr el efecto descrito anteriormente, el contenido de Mn es de 0,1% o más, y preferiblemente de 0,2% o más.

P: 0,030% o menos

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

S: 0,030% o menos

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

Cr: de 10,0 a 40,0%

El Cr (cromo) es un elemento necesario para producir una película de óxido que consiste en óxidos de cromo. Para producir tal 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 es mayor que 40,0%, la capacidad de trabajo puede deteriorarse. Por lo tanto, el contenido de Cr es preferiblemente de 10,0 a 40,0%.

Ni: de 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, el contenido de Ni es preferiblemente de 45,0% o más. Por otro lado, dado que el Ni es costoso, la cantidad mínima necesaria de Ni solo debe estar contenida dependiendo del uso previsto, y por lo tanto el contenido de Ni es preferiblemente de 80,0% o menos.

Ti: 0,5% o menos

El Ti (titanio) es un elemento eficaz para mejorar la trabajabilidad de la aleación y para suprimir el crecimiento de grano durante la soldadura. Sin embargo, 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 preferiblemente de 0,5% o menos, adicionalmente preferiblemente de 0,4% o menos. Con el fin de lograr los efectos descritos anteriormente, el contenido de Ti es preferiblemente de 0,1% o más.

Cu: 0,6% o menos

El Cu (cobre) es un elemento que está 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 preferiblemente de 0,6% o menos.

Al: 0,5% o menos

El Al (aluminio) se utiliza como desoxidante en el momento de la fabricación de acero, y permanece en la aleación como impureza. El Al restante se convierte en una inclusión con una base de óxido 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 preferiblemente de 0,5% o menos.

N: 0,20% o menos

No es necesario incluir N (nitrógeno); sin embargo, en la aleación austenítica que contiene cromo, que es un objeto de la presente invención, aproximadamente 0,01% de N está contenido normalmente como una impureza. Sin embargo, si el contenido de N es positivo, la resistencia puede mejorarse sin deterioro de la resistencia a la corrosión. No obstante, si está contenido más de 0,20% de N, la resistencia a la corrosión disminuye. Por lo tanto, el límite superior del contenido de N, si está contenido, es 0,20%.

Dos clases de aleaciones austeníticas que contienen cromo que tienen las composiciones químicas típicas son las siguientes:

(a) Una aleación con una base de níquel que consiste en C: 0,15% o menos, Si: 1,00% o menos, Mn: 0,1% o más y 2,0% o menos, P: 0,030% o menos, S: 0,030% o menos, Cr: de 14,0 a 17,0%, Fe: de 6,0 a 10,0%, Ti: 0,5% o menos, Cu: 0,5% o menos, y Al: 0,5% o menos, siendo el resto es Ni e impurezas.

5 (b) Una aleación con una base de níquel que consiste en C: 0,06% o menos, Si: 1,00% o menos, Mn: 0,1% o más y 2,0% o menos, P: 0,030% o menos, S: 0,030% o menos, Cr: de 27,0 a 31,0%, Fe: de 7,0 a 11,0%, Ti: 0,5% o menos, Cu: 0,5% o menos, y Al: 0,5% o menos, siendo el resto es Ni e impurezas.

10 La aleación del apartado (a) anterior es una aleación con excelente resistencia a la corrosión en un entorno que contiene cloruros debido a 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 preferiblemente de 6,0 a 10,0% desde el punto de vista del equilibrio entre el contenido de Ni y el contenido de Cr.

La aleación del apartado (b) anterior es una aleación con excelente 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 debido a 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 preferiblemente de 7,0 a 11,0% desde el punto de vista del equilibrio entre el contenido de Ni y el contenido de Cr.

15 A continuación, la presente invención se explica más específicamente con referencia a los ejemplos; sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Ejemplo 1

20 Una aleación (aleación 690) que tenía la composición química dada en la Tabla 1 se reblandeció al vacío y se fundió para obtener un lingote. El lingote así obtenido se forjó en caliente para producir una palanquilla. La palanquilla obtenida se trabajó en caliente y en frío en forma de tubo con un diámetro exterior de 19 mm y un grosor de pared de 1 mm. Después de que el tratamiento térmico de recocido se hubiera realizado a una temperatura de 1100 °C, el tratamiento de formación de la película en la superficie interna del tubo se completo bajo las condiciones indicadas en la Tabla 2.

25 El tratamiento de formación de la película se realizó haciendo fluir gas oxidante con una concentración predeterminada en cada uno de los tubos de aleación durante el tiempo en que el tubo se calentó a una temperatura predeterminada en un horno, se mantuvo y se enfrió. Como se describió anteriormente, la "temperatura del tratamiento de formación de la película" en la Tabla 2 significa el intervalo de temperatura en el que el tubo de aleación está expuesto a la atmósfera oxidante, el "tiempo de calentamiento", el "tiempo de mantenimiento" y el "tiempo de enfriamiento" significan periodos de tiempo durante los cuales el tubo de aleación está expuesto a la atmósfera oxidante en las fases respectivas, y el "tiempo de tratamiento de formación de la película" significa el tiempo de tratamiento total en todas las fases.

Tabla 1

Composición química (en % en masa, equilibrio: Fe e impurezas)										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Cu	Al	N
0,018	0,32	0,31	0,013	0,001	29,6	59,5	0,25	0,04	0,14	0,007
* indica que las condiciones no satisfacen aquellas definidas por la presente invención.										

Tabla 2

Ensayo Núm.	Concentración de H ₂ O (ppm)	Temperatura del tratamiento de formación de película (°C)	Tiempo de tratamiento de formación de la película.			Grosor de la película (nm)	Densidad de corriente máxima por medición CPCD (µA/cm ²)	Cantidad liberada de Ni (g/m ²)	Resultado del ensayo de flexión	
			Tiempo de calentamiento #1 (h)	Tiempo de mantenimiento #2 (h)	Tiempo de enfriamiento #3 (h)					
1	3000	725	0	0,3	0	40	0,03	0,0003	oo	Ejemplo de la invención
2	12000	725	0	0,2	0	44	0,03	0,0003	o	
3	3000	600	0	0,5	0	32	0,05	0,0005	oo	
4	3000	725	0	0,1	0	25	0,08	0,0007	oo	
5	12000	500	0	3	0	30	0,05	0,0006	oo	
6	12000	500-700	0,1	0,3	0	43	0,03	0,0003	o	Ejemplo comparativo
7	12000	500-700	0	0,3	0,1	44	0,03	0,0003	o	
8	12000	600	0	0,3	0	33	0,03	0,0003	oo	
9	6000	600	0	0,3	0	30	0,03	0,0003	oo	
10	10	725	0	10	0	3 *	110 *	0,0012	oo	
11	500	1100	0	0,03	0	46	8,3 *	0,0010	o	Ejemplo comparativo
12	12000	800	0	0,3	0	70 *	0,03	0,0003	x	
13	3000	725	0	5	0	140 *	<0,01	0,0004	x	
# 1 significa el tiempo desde que se inicia el aumento de temperatura y la temperatura de la superficie de la aleación aumenta a 500 °C hasta que se alcanza la temperatura predeterminada durante la cual la aleación se expone a la atmósfera oxidante.										
# 2 significa tiempo cuando la aleación se mantiene a la temperatura predeterminada durante la cual la aleación está expuesta a la atmósfera oxidante.										
# 3 significa el tiempo desde que se inicia el enfriamiento hasta cuando la temperatura de la superficie de la aleación baja a 500 °C, durante la cual la aleación está expuesta a la atmósfera oxidante.										

Con respecto al grosor de la película, la medición se realizó en cinco ubicaciones opcionales de una imagen SEM (aumento: $\times 100.000$), y el valor medio de cinco valores medidos se representó en el grosor de la película. Además, se preparó un espécimen de ensayo en el que una región de 10 mm x 10 mm sobre la superficie interna representaba la superficie que se iba a medir, la medición de la densidad de corriente de pasivación crítica (CPCD) se realizó con un ácido sulfúrico 0,1 M desgasificado + una solución de tiosulfato de sodio 0,01 M que tenía una temperatura de 30 °C y se determinó la densidad de corriente máxima. El resultado se proporciona también en la Tabla 2.

Además, la resistencia a la liberación de Ni del material de ensayo se evaluó como se describe a continuación utilizando los especímenes descritos anteriormente. Después de llenarse con una cantidad fija de solución que simulaba un sistema primario de reactor nuclear, el tubo de ensayo se selló en ambos extremos utilizando un seguro de titanio, y se realizó un ensayo de liberación en un autoclave. La solución de simulación fue agua destilada que contenía 500 ppm de B y 2 ppm de Li. Después de realizar la desgasificación mediante burbujeo de la solución con gas argón de alta pureza, se presurizó una mezcla gaseosa de hidrógeno y argón, por lo cual se elaboró la solución de manera que correspondiera a hidrógeno disuelto 30 cc - STP/kgH₂O. La temperatura de ensayo se fijó a 325 °C, y el tiempo de ensayo se fijó a 500 horas. Inmediatamente después de finalizar el ensayo, la solución se analizó utilizando un espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), y se examinó la cantidad de ion Ni liberada por unidad de área de superficie (g/m²) del espécimen de ensayo. El resultado del examen se proporciona también en la Tabla 2.

La adherencia de la película se examinó mediante la observación de agrietamiento después de un ensayo de flexión. El espécimen tratado en la superficie se cortó en formas divididas longitudinalmente, cada una con una longitud de 80 mm, y posteriormente cada una de los especímenes divididos en dos partes se apoyó en ambos extremos con soportes con la superficie interna del tubo dirigida hacia el lado inferior para que estuvieran en paralelo entre sí. El intervalo entre los soportes fue de 50 mm. Posteriormente, se presionó una plantilla de 8 mm-R contra una parte cercana al centro en la dirección longitudinal desde la parte superior, y se realizó una flexión en forma de U inversa. Con respecto a las longitudes de presión, la longitud de presión de uno de los especímenes divididos en dos partes era de aproximadamente 20 mm, y la de la otra era de aproximadamente 30 mm. Posteriormente, se observó la superficie interna utilizando un SEM con un aumento de $\times 2000$. En ambos ensayos de flexión en los que las longitudes de presión eran 20 mm y 30 mm, el espécimen de tubo en la que no se observó grieta se evaluó como $\circ\circ$, el espécimen de tubo en la que se reconoció una grieta en el ensayo de flexión de 30 mm pero no se observó una grieta en el ensayo de flexión de 20 mm, se evaluó como $\circ$, y el espécimen de tubo en la que se observó una grieta en ambos ensayos de flexión de 20 mm y 30 mm se evaluó como x.

Como se puede observar en la Tabla 2, en los ensayos núm. 10 y 11, que eran ejemplos comparativos, la resistencia a la liberación de Ni era escasa porque la película no era continua. Además, en los ensayos núm. 12 y 13, aunque el grosor de la película era grueso y la resistencia a la liberación de Ni en el ensayo de liberación era buena, se reconoció una grieta en el ensayo de flexión. Por el contrario, en los ensayos núm. 1 a 9, que eran un ejemplo de la invención, la resistencia a la liberación de Ni fue excelente, y no se produjo agrietamiento porque la película se formó uniformemente aunque el grosor de la misma era delgado.

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la presente invención, se puede formar una película de óxido de cromo sobre la superficie de la aleación austenítica que contiene cromo a un bajo coste y de manera uniforme. La aleación austenítica que contiene cromo de acuerdo con la presente invención se puede utilizar adecuadamente como un miembro que se utiliza en agua a alta temperatura, tal como un tubo generador de vapor, especialmente como un miembro para una planta nuclear porque la cantidad liberada de Ni es muy baja 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 largo período de tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Una aleación austenítica que contiene cromo en donde al menos una superficie de las superficies de la aleación tiene una película de óxido de cromo continua con un grosor de 5 nm o más y menos de 50 nm y
- 5 en donde la composición química del metal base de la aleación austenítica que contiene cromo consiste, en porcentaje en masa, C: 0,15% o menos, Si: 1,00% o menos, Mn: 0,1% o más y 2,0% o menos, P: 0,030% o menos, S: 0,030% o menos, Cr: de 10,0 a 40,0%, Ni: de 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 cromo según la reivindicación 1, en donde una densidad de corriente máxima determinada por un método de densidad de corriente de pasivación crítica es de 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ o menos.
- 10 3. La utilización de la aleación austenítica que contiene cromo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 como un miembro de una planta nuclear.