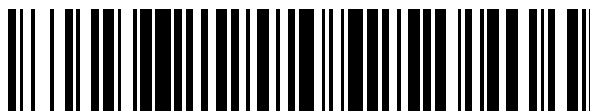


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 874**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05 (2006.01)

G21D 1/00 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2015 PCT/JP2015/077594**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16052551**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2015 E 15847305 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3202932**

54 Título: **Tubo de aleación basada en Ni**

30 Prioridad:

29.09.2014 JP 2014198759

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

10.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MASAKI, YASUHIRO;
KANZAKI, MANABU;
KITAMURA, KAZUYUKI;
KINOMURA, SHOJI;
MOMOZONO, YUMI y
MIYAHARA, OSAMU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 726 874 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 basada en Ni

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un tubo de aleación basada en Ni, que tiene un bajo índice de liberación de Ni, incluso cuando se usa en un medio acuoso, a altas temperaturas, durante un largo período; en particular, se refiere a un tubo de aleación basada en Ni adecuado para una aplicación tal como una pieza destinada a una planta de energía nuclear.

Técnica anterior

- 10 Una aleación basada en Ni es excelente en cuanto a sus propiedades mecánicas y, por lo tanto, se usa para varios tipos de piezas. En particular, una aleación basada en Ni, que es excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión, se usa para las piezas de un reactor nuclear porque están expuestas al agua a altas temperaturas. Por ejemplo, se utiliza una combinación de 60 % de Ni-30 % de Cr-10 % de Fe o similar para las piezas de un generador de vapor de un reactor de agua a presión (PWR, *pressurized water reactor*).

- 15 Estas piezas se emplearán durante varios años o varias decenas de años en un medio con agua a altas temperaturas, a unos 300 °C, el medio acuoso de un reactor nuclear. Una aleación basada en Ni utilizada para un tubo de transferencia de calor para generadores de vapor destinados a plantas nucleares contiene una gran cantidad de Ni y, por lo tanto, es excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión y tiene una baja tasa de corrosión. Sin embargo, cuando se usa una aleación basada en Ni durante mucho tiempo, se libera una cantidad muy pequeña de Ni desde su metal de base.

- 20 El Ni liberado se transporta a una parte del núcleo del reactor en el proceso de circulación del agua del reactor y se irradia con neutrones en las proximidades del combustible. El Ni irradiado con neutrones se convierte en radiocobalto, a través de una reacción nuclear. Este radiocobalto tiene una vida media muy larga y emite radiación continuamente durante un período prolongado. Por lo tanto, cuando se aumenta la cantidad de Ni liberado, la inspección periódica no se puede iniciar hasta que la cantidad de radiación emitida se reduzca a un valor adecuado, que prolongue el período entre inspecciones periódicas, lo que provoca pérdidas económicas.

La reducción en la cantidad liberada de Ni es una cuestión muy importante desde el punto de vista del uso de un reactor de agua ligera durante un largo período. Por este motivo, hasta ahora se han tomado medidas para prevenir la liberación de Ni en una aleación basada en Ni, mejorando la resistencia a la corrosión de un material y controlando la calidad del agua del reactor.

- 30 El documento de patente 1 describe un método en el que un tubo de transferencia de calor de una aleación basada en Ni se somete a recocido, en una atmósfera a un grado de vacío de 10^{-2} a 10^{-4} Torr y dentro de un intervalo de temperaturas de 400 a 750 °C, para formar una película de óxido que contiene principalmente un óxido de cromo, lo que mejora la resistencia general a la corrosión.

- 35 El documento de patente 2 describe un método para fabricar una pieza para una planta de energía nuclear, en el que el tratamiento por calor se realiza en una atmósfera oxidante a 10^{-3} Torr a presión atmosférica, después del tratamiento en solución de una aleación reforzada por precipitación basada en Ni; el tratamiento por calor también sirve, al menos en parte, como tratamiento de endurecimiento por envejecimiento y tratamiento de formación de película de óxido.

- 40 El documento de patente 3 describe un método para fabricar un producto de aleación basado en Ni, en el que un producto de aleación basada en Ni se somete a un tratamiento por calor en una atmósfera de hidrógeno o una atmósfera mixta, constituida por hidrógeno y argón, en donde ambas atmósferas tienen un punto de condensación que varía de -60 °C a +20 °C.

- 45 El documento de patente 4 describe un método en el que una pieza de aleación que contiene níquel y cromo se expone a una mezcla de gases constituida por vapor y al menos un tipo de gases no oxidantes, para formar una capa enriquecida con cromo.

- 50 El documento de patente 5 describe un método de tratamiento por calor, mediante el cual se genera una película de óxido de doble capa en la superficie interna de un tubo de aleación basada en Ni, de forma confiable y con un alto grado de eficiencia, en donde la película de óxido de doble capa suprime la liberación de Ni en un medio acuoso a altas temperaturas; un método de tratamiento por calor en el que se proporcionan al menos dos dispositivos de suministro de gas, del lado del suministro de un horno de tratamiento por calor continuo o un dispositivo de suministro de gas, tanto del lado del suministro como del lado de la entrada del horno de tratamiento por calor continuo; luego, se utiliza un tubo de introducción de gas que penetra en el horno y uno de estos dispositivos de suministro de gas; al interior de un tubo de trabajo que se va a cargar en el horno de tratamiento por calor se le provee un gas atmosférico, constituido por hidrógeno o gas mixto de hidrógeno y argón; el gas atmosférico tiene un punto de condensación que varía de -60 °C a +20 °C, desde el extremo distal en la dirección de desplazamiento del

tubo de trabajo, y el tubo de trabajo se carga en el horno y se conserva entre 650 y 1200 °C, durante 1 a 1200 minutos. En este punto, se repite la operación de conmutar el suministro del gas atmosférico hacia el interior del tubo de trabajo al suministro desde otro dispositivo de suministro de gas, después de que el extremo distal del tubo de trabajo llega al lado de entrega del horno.

- 5 El documento de patente 6 describe un método de fabricación, en el que un tubo de aleación basada en níquel que contiene Cr se trata en una atmósfera constituida por un gas no oxidante, que contiene dióxido de carbono, para formar una película de óxido de cromo que tiene un espesor predeterminado, sobre la superficie interna del tubo.

Lista de documentos de la técnica anterior.

Documentos de patente

- 10 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: JP2003-239060A
 15 Documento de patente 6: JP2007-284704A

Documento no de patente

Documento no de patente 1: Sudesh, Wijesinghe y Blackwood, Photocurrent and capacitance investigations into the nature of the passive films on austenitic stainless steels, *Corrosion Science*, 50 (2008), pág. 23-34

Sumario de la invención

- 20 Problema técnico

En los documentos de patente 1 a 6, en todos ellos, la mejora en la resistencia a la corrosión se logra al proporcionar, en el proceso de fabricación, una película relativamente gruesa, compuesta en su mayor parte por óxido de cromo sobre una superficie de aleación basada en Ni. Mediante estas técnicas, las películas presentan excelentes efectos de prevención contra la liberación de Ni, cuando se mantienen en un buen estado. Sin embargo, cuando la película se desprende con el uso real, la resistencia a la liberación puede reducirse. Además, durante el trabajo, es probable que la película se desprenda al doblarla.

25

En cuanto al mecanismo resistente a la corrosión de una aleación basada en Ni, se considera que se forma espontáneamente una película compuesta en su mayor parte por óxido de cromo, con alta capacidad de protección en la superficie de la aleación basada en Ni en un medio real, por ejemplo, en el medio de agua refrigerante en un reactor, a alta temperatura y presión, suprimiendo la liberación de metales. Para aumentar la resistencia de liberación del metal, es importante que la película protectora se forme con rapidez.

30

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un tubo de aleación basada en Ni, en el que rápidamente se forme una película protectora sobre su superficie, en un medio de uso real, para ejercer una excelente resistencia a la liberación de metales.

- 35 Solución al problema

Los presentes inventores realizaron estudios exhaustivos sobre cómo promover la pasivación y, en consecuencia, encontraron que, con respecto a la formación de la película protectora descrita anteriormente, el hecho de realizar el tratamiento por calor en una etapa de fabricación del tubo de aleación basada en Ni, de antemano, para formar una película apropiada de óxido complejo, con un bajo contenido de Cr, promueve la formación de la película protectora, mejorando la resistencia de liberación de los metales.

40

La presente invención se lleva a cabo basándose en hallazgo descrito anteriormente, y su aspecto principal es el siguiente tubo de aleación basada en Ni.

(1) Un tubo de aleación basada en Ni, que comprende un metal base que tiene una composición química que consiste, en porcentaje en masa, en lo siguiente:

- 45 C: 0,15 % o menos,
 Si: 1,0 % o menos,
 Mn: 2,0 % o menos,
 P: 0,030 % o menos,

S: 0,030 % o menos,

Cr: 10,0 a 40,0 %,

Ni: 50,0 a 80,0 %,

Ti: 0,50 % o menos,

5 Cu: 0,60 % o menos,

Al: 0,20 % o menos,

N: 0,20 % o menos y

El resto es Fe e impurezas y,

10 una película de óxido complejo, de bajo contenido de Cr, que tiene un espesor de 25 nm o menor, al menos sobre una superficie interna del metal base, en donde:

los contenidos de Al, Ni, Si, Ti y Cr en la película satisfacen las siguientes fórmulas (i) a (iii):

$$\% \text{ de Al} / \% \text{ de Cr} \leq 2,00 \quad \dots \text{ (i)}$$

$$\% \text{ de Ni} / \% \text{ de Cr} \leq 1,40 \quad \dots \text{ (ii)}$$

$$\% \text{ de Si} / \% \text{ de Ti} / \% \text{ de Cr} \geq 0,10 \quad \dots \text{ (iii)}$$

15 en donde cada símbolo en la fórmula anterior denota una relación del contenido (%) de cada elemento, a los componentes contenidos en la película de óxido complejo de bajo contenido de Cr, excepto O, C y N.

(2) El tubo de aleación basada en Ni de acuerdo con el punto (1) anterior, en donde, en los espectros de acción fotoelectroquímica medidos en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, una brecha de banda b (eV) que se encuentra dentro de un intervalo de 3,2 a 3,8 eV, satisface la siguiente fórmula (iv):

20
$$3,60 < b \leq 3,80 \quad \dots \text{ (iv)}$$

(3) El tubo de aleación basada en Ni de acuerdo con el punto (1) o el punto (2) anterior, en donde el tubo de aleación basada en Ni se utiliza como una pieza para una planta de energía nuclear.

25 Cabe destacar que la expresión "película de óxido complejo de bajo contenido de Cr" se refiere a una película que tiene un contenido de Cr que representa menos del 50 % de los componentes, con exclusión de O, C y N, contenidos en la película. La película es una película de óxido, compuesta por óxidos de una pluralidad de componentes metálicos, una película preliminar formada mediante tratamiento por calor en la etapa de fabricación, que es diferente de una película protectora que se forma a alta temperatura y en condiciones de alta presión en un medio real.

30 Además, la frase "espectros de acción fotoelectroquímica" se refiere a un método de medición para irradiar la película de óxido del complejo con bajo contenido de Cr, en la superficie interna del tubo de aleación con base de Ni, con luz proveniente de una fuente de luz como el xenón, para obtener la fotocorriente. Al analizar la dependencia energética de la fotocorriente, es posible inferir la energía de la brecha que posee un óxido contenido en la película como un carácter semiconductor.

Efectos ventajosos de la invención

35 De acuerdo con la presente invención, es posible obtener un tubo de aleación basada en Ni con un índice de liberación de los componente metálicos extremadamente bajo, incluso en un medio acuoso de alta temperatura. El tubo de aleación basada en Ni fabricado por el método de acuerdo con la presente invención tiene un nivel extremadamente bajo de liberación de Ni, incluso cuando se usa en un ambiente acuoso a alta temperatura, por ejemplo, un ambiente acuoso a temperaturas elevadas, en una planta de energía nuclear durante un período prolongado y, por lo tanto, es adecuado para una pieza —tal como un tubo de transferencia de calor para generadores de vapor— utilizada en agua que se encuentra a una temperatura elevada, en particular, para una pieza destinada a una planta de energía nuclear.

Breve descripción de los dibujos

45 Figura 1. La figura 1 es un gráfico que ilustra la dependencia de la energía de irradiación de la fotocorriente de la prueba n.º 2.

Figura 2. La figura 2 es un gráfico que ilustra el resultado de llevar a cabo un análisis de regresión de transformación lineal sobre la relación entre la fotocorriente y la energía de irradiación en la prueba n.º 2.

Descripción de las realizaciones

A continuación, se describirán en detalle los requisitos de la presente invención.

1. Estructura y composición de la película de óxido complejo, con bajo contenido de Cr

5 El tubo de aleación basada en Ni de acuerdo con la presente invención incluye, al menos en la superficie interna de un metal de base, una película de óxido complejo, con bajo contenido de Cr, que tiene un espesor de 25 nm o menos. Como se describió anteriormente, la película de óxido complejo de bajo contenido de Cr generada en el tratamiento por calor en el proceso de fabricación se convierte espontáneamente en una película protectora, que está compuesta principalmente por un óxido de cromo en un medio de uso. Un espesor de la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, que debe denominarse precursor de la película protectora, y que excede los 25 nm dificulta la formación de dicha película protectora, lo cual da como resultado una reducción en la resistencia a la liberación. Además, un espesor de la película que supera los 25 nm hace que el tubo de aleación parezca descolorido, un aspecto que no resulta preferido. El espesor de la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr es, con preferencia, de 20 nm o menos. Si bien no se especifica en particular el límite inferior del espesor de la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, es preferible que sea de 1 nm o más. La medición y la evaluación del espesor de la película se pueden realizar mediante una observación de sección transversal directa, utilizando un TEM [*Transmission electron microscopy*, microscopía electrónica de transmisión], SEM [*scanning electron microscopy*, microscopía electrónica de barrido] o un método similar, o mediante un análisis de la profundidad empleando, XPS [*X-ray photoelectron spectroscopy*, espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X] AES [*Auger electron spectroscopy*, espectroscopía de electrones auger] o similar.

20 Como se describió anteriormente, la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr está compuesta por óxidos de una pluralidad de componentes metálicos, incluido el Cr. El contenido de Cr debe representar menos del 50 % de los componentes de la película, excepto O, C y N. Esto se debe a que, si la cantidad de Cr llega al 50 % o más, la película carece de continuidad y es proclive a formar islas, incluso cuando el espesor de la película queda comprendido en el intervalo de 25 nm o menos, lo que dificulta la formación espontánea de la película protectora. El contenido de Cr es preferiblemente de 45 % o menos.

El contenido de Al en la película de óxido complejo de bajo contenido de Cr debe satisfacer la siguiente fórmula (i) en relación con el contenido de Cr:

$$\% \text{ de Al} / \% \text{ de Cr} \leq 2,00 \quad \dots (i)$$

30 en donde cada símbolo en la fórmula anterior denota la proporción del contenido (en %) de cada elemento con respecto a los componentes contenidos en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, excepto O, C y N.

Se estima que el Al contenido en la película de óxido complejo de bajo contenido de Cr contribuye a determinar con qué facilidad se transforma la película de óxido complejo de bajo contenido de Cr en una película protectora. Un valor menor de % de Al/% de Cr se traduce en una formación más veloz de la película protectora, lo que resulta en una buena resistencia a la corrosión. Por esta razón, los contenidos de Al y Cr en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr deben satisfacer la fórmula (i) anterior. Con el fin de promover la conversión en la película protectora, el valor de % de Al/% de Cr es preferiblemente de 1,50 o inferior, con mayor preferencia, de 0,90 o inferior.

El contenido de Ni en la película de óxido complejo de bajo contenido de Cr debe satisfacer la siguiente fórmula (ii) en relación con el contenido de Cr:

$$40 \quad \% \text{ de Ni} / \% \text{ de Cr} \leq 1,40 \quad \dots (ii)$$

en donde cada símbolo en la fórmula anterior denota la proporción del contenido (como %) de cada elemento con respecto a los componentes contenidos en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, excepto O, C y N.

45 Un valor de % de Ni/% de Cr en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr que excede de 1,40 hace que no se logre suprimir la liberación de Ni cuando el tubo de aleación basada en Ni se usa en un ambiente acuoso a alta temperatura, durante un largo período. Por esta razón, los contenidos de Ni y Cr en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr deben satisfacer la fórmula (ii) anterior.

Además, el contenido de Si, Ti y Cr en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr debe satisfacer la siguiente fórmula (iii):

$$(\% \text{ de Si} + \% \text{ de Ti}) / \% \text{ de Cr} \geq 1,40 \quad \dots (iii)$$

50 en donde cada símbolo en la fórmula anterior denota la proporción del contenido (en %) de cada elemento con respecto a los componentes contenidos en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, excepto O, C y N.

Se considera que el Si y el Ti contenidos en la película de óxido complejo de bajo contenido de Cr promueven, aunque de manera auxiliar, la formación de la película en una etapa muy temprana en la formación de la película

5 protectora. Por ejemplo, los contenidos de Si, Ti y Cr contenidos en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr satisfacen preferiblemente la fórmula (iii) anterior. El valor de (% de Si + % de Ti)/ % de Cr en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr es preferiblemente de 0,20 o mayor, con mayor preferencia, de 0,35 o mayor. Por otro lado, un valor de (% de Si + % de Ti)/ % de Cr que exceda de 5,0 hace que Cr₂O₃ forme compuestos distintos de Ti y Si, lo que dificulta el desarrollo de la película protectora. Por lo tanto, el valor de (% de Si + % de Ti)/ % de Cr se establece preferiblemente en 5,0 o menos.

La medición de la composición de una película se puede realizar simultáneamente con análisis de la profundidad, mediante XPS, AES o métodos similares. Conviene efectuar la medición de la profundidad y la composición de la película en una pluralidad de puntos y emplear los valores promedio de las mediciones.

10 Además, en el tubo de aleación basada en Ni de acuerdo con la presente invención, en la fotometría de polarización fotoeléctrica en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, un brecha de banda b (eV), comprendida dentro de un intervalo de 3,2 a 3,8 eV satisface convenientemente la siguiente fórmula (iv).

$$3,60 < b \leq 3,80 \quad \dots \text{(iv)}$$

15 La película de óxido complejo de bajo contenido de Cr está compuesta por óxidos, tales como un óxido de cromo y un óxido de níquel, que denotan propiedades semiconductoras. Se sabe que cada uno de estos óxidos tiene una brecha de banda intrínseca y que la irradiación de la luz, cuya una energía es mayor que este brecha de banda en el óxido, hace que se genere la fotocorriente. La respuesta fotoelectroquímica, también llamada espectros de fotoacción, es un método de medición en el que se capta la fotocorriente para cada longitud de onda de irradiación (es decir, energía) mientras se aplica cierta cantidad de electrodo en una muestra. La dependencia energética de la fotocorriente obtenida (es decir, el espectro de fotoacciones) se analiza y se somete a una transformación lineal, y luego se puede inferir la brecha de banda (por ejemplo, véase el documento no de patente 1). Al cotejar esta brecha de banda con la información conocida, es posible asignar un óxido que esté contenido en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr y que tenga propiedades semiconductoras.

25 La instrumentación de la fotocorriente se puede hacer por un método electroquímico usando tres electrodos en una solución. Específicamente, el tubo de aleación basada en Ni se corta en una pieza que tiene un área de aproximadamente 1,0 cm² y se convierte en un electrodo, como electrodo de trabajo. Luego, el electrodo se sumerge en una solución acuosa de sulfato de sodio 1,0 N, junto con un contraelectrodo, como el platino. Como electrodo de referencia, se puede usar un electrodo de calomelanos saturado, un electrodo de cloruro de plata y plata o similares. Además, la solución se somete a burbujeo con un gas inerte, para reducir la cantidad de oxígeno disuelto a menos de 30 ppb.

30 Al electrodo, se le aplica un haz de luz monocromática desde una fuente de luz, que tiene una energía que varía de 3,2 a 3,8 eV (cuya longitud de onda varía de 388 a 326 nm), y se mide la corriente fotoeléctrica. Se establece un potencial fijo en 0 V, con respecto al electrodo de calomelanos saturado. La corriente fotoeléctrica generada a menudo es débil y difícil de distinguir de la corriente de ruido, incluida la pasivación que mantiene la corriente como fondo, y por lo tanto es preferible amplificar la corriente fotoeléctrica utilizando un amplificador adecuado, como un amplificador de bloqueo, para separar la corriente fotoeléctrica de la corriente de ruido. Con respecto a la medición de la fotocorriente, la fotocorriente tiende a aumentar en una etapa muy temprana, inmediatamente después de la aplicación de la luz que tiene una longitud de onda predeterminada, y se establece gradualmente. Como el valor de la fotocorriente, se emplea un valor después de un lapso de al menos 10 segundos o más, desde la aplicación de la luz que tiene la longitud de onda.

35 Como fuente de luz, se puede utilizar cualquier fuente de luz, como una lámpara de xenón, siempre y cuando la fuente de luz pueda aplicar una luz que varíe al menos de 3,2 a 3,8 eV, como un espectro de emisión continuo. Además, la aplicación del haz de luz monocromática se realiza preferiblemente a intervalos de longitud de onda de 5 nm o más cortos, teniendo en cuenta la precisión de los datos. La extracción del haz de luz monocromática se realiza utilizando un monocromador, un filtro de espectros o similar y, preferiblemente, se realiza con un ancho medio de longitud de onda de 10 nm o menos.

40 La fotocorriente se obtiene sometiendo una densidad de fotocorriente (A/cm²) obtenida mediante la aplicación de un haz de luz en cada longitud de onda, a la compensación de energía. Es decir, la densidad de fotocorriente (A/cm²) obtenida en cada longitud de onda se divide por una energía aplicada (W/cm²) en la longitud de onda a normalizar (AW). La cantidad de energía (mW/cm²) de la luz aplicada en cada longitud de onda se mide utilizando un instrumento de medición como un medidor de potencia. Existen casos en los que las fotocorrientes tienen una dependencia de la intensidad energética sobre la fotoirradiación. Por lo tanto, en caso de utilizar una fuente de luz de xenón, suponiendo que la energía de la fuente de luz de xenón es de 3,8 eV (una longitud de onda de 326 nm), la intensidad de energía aplicada en la presente invención debe estar dentro de un intervalo de 0,2 a 2,0 mW/cm², con un ancho medio de 10 nm. Con la intensidad de energía aplicada en dicho intervalo, la fotocorriente es sustancialmente constante.

45 Los componentes concebibles en la película de óxido complejo de bajo contenido de Cr que genera fotocorriente en respuesta a la luz que tiene 3.8 eV (longitud de onda de 326 nm), especificada en la presente invención, incluyen un

5 óxido de cromo (por ejemplo, Cr_2O_3), un óxido de níquel (por ejemplo, NiO), un hidróxido de níquel (por ejemplo, $\text{Ni}(\text{OH})_2$), y similares. La fotocorriente sometida a la instrumentación muestra el valor sumado de las fotocorrientes a partir de estos componentes. Sin embargo, en la eficiencia de generación de fotocorriente, un óxido de cromo es mucho más alto que un óxido de níquel o un hidróxido de níquel, y por lo tanto, se considera que la mayor parte de la fotocorriente proviene del óxido de cromo.

10 Además, las brechas de banda pueden calcularse analizando la dependencia energética de la fotocorriente en función de la relación entre el valor de la fotocorriente y la energía aplicada y realizando la conversión lineal. En la presente invención, en cuanto a las brechas de banda, se emplea un valor comprendido dentro de un intervalo de 3,2 a 3,8 eV. Dentro de un intervalo que exceda los 3,8 eV, los componentes distintos al óxido de cromo pueden reaccionar, lo cual no resulta preferible. Además, considerando que la brecha de banda del Cr_2O_3 en forma de un solo componente puro es de 3,2 eV, se estima que un óxido de cromo que reacciona a 3,2 eV o más es una partícula fina de óxido de cromo que tiene el efecto de tamaño cuántico, lo cual es preferible para la formación de una película protectora. En contraste, una partícula de óxido de cromo que reacciona a menos de 3,2 eV se engrosa y dificulta la formación de una película protectora uniforme, lo que no resulta preferible.

15 En el caso en que una pluralidad de brechas de banda quede comprendida dentro del intervalo de 3,2 a 3,8 eV, se emplea un valor de brecha de banda cuya energía de las brechas de banda sea mayor. Los componentes semiconductores que tienen brechas de banda dentro comprendidas en este intervalo son los óxidos de cromo.

2. Composición química

20 Las razones para limitar el contenido de cada elemento son las siguientes. Debe tenerse en cuenta que la unidad “%” que acompaña a cada contenido en la siguiente descripción representa “% en masa”.

C: 0,15 % o menos

25 El C (carbono) es un elemento que tiene el efecto de aumentar la resistencia del límite intergranular de la aleación. Sin embargo, un contenido que supere el 0,15 % de C conduce a una degradación en la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión. En consecuencia, el contenido de C se establece en 0,15 % o menos. Es conveniente fijar el contenido de C en 0,06 % o menos. Para obtener el efecto descrito con anterioridad, el contenido de C se establece, convenientemente, en 0,01 % o más.

Si: 1,0 % o menos

30 El Si (silicio) se usa como desoxidante en la fundición y permanece en la aleación en forma de impureza. Un contenido excesivamente alto conduce a una reducción en la pureza de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Si se establece en 1,0 % o menos. El contenido de Si se establece, convenientemente, en 0,5 % o menos. El efecto del Si como desoxidante se acentúa más cuando el contenido de Si es del 0,02 % o más. Lo más conveniente es que el contenido de Si sea de 0,05 % o más.

Mn: 2,0 % o menos

35 El Mn (manganeso) inmoviliza el S en forma de MnS , por lo que es un elemento eficaz para asegurar la facilidad de trabajo en caliente. Sin embargo, un contenido excesivo de Mn conduce a una reducción en la resistencia a la corrosión de la aleación. En consecuencia, el contenido de Mn se establece en 2,0 % o menos. El contenido de Mn se establece, convenientemente, en 1,0 % o menos. Para obtener el efecto descrito con anterioridad, el contenido de Mn se establece, convenientemente, en 0,01 % o más.

P: 0,030 % o menos

40 El P (fósforo) es un elemento que está presente en la aleación en forma de una impureza. Un contenido de P superior al 0,030 % produce un efecto adverso en la resistencia a la corrosión. En consecuencia, el contenido de P se establece en 0,030 % o menos.

S: 0,030 % o menos

45 El S (azufre) es un elemento que está presente en la aleación en forma de impureza. Un contenido de S superior al 0,030 % produce un efecto adverso en la resistencia a la corrosión. En consecuencia, el contenido de S se establece en 0,030 % o menos.

Cr: 10,0 a 40,0 %

50 El Cr (cromo) es un elemento necesario para formar una película de óxido que se compone de un óxido de cromo. Para formar dicha película de óxido en la superficie de la aleación, es necesario que el contenido de Cr sea de 10,0 % o mayor. Sin embargo, un contenido de Cr que supere el 40,0 % conduce a una degradación en la facilidad de trabajo. En consecuencia, el contenido de Cr se establece en 10,0 a 40,0 %. El contenido de Cr se establece, convenientemente, en 15,0 % o más y se fija, convenientemente, en 35,0 % o menos.

Ni: 50,0 a 80,0 %

5 El Ni (níquel) es un elemento necesario para asegurar la resistencia a la corrosión del tubo de aleación basada en Ni, y su contenido debe ser del 50,0 % o más. Al mismo tiempo, el Ni es caro y, por lo tanto, su contenido puede ser un requisito mínimo de conformidad con las aplicaciones del tubo de aleación basada en Ni. Por lo tanto, el contenido de Ni se establece en 80,0 % o menos. El contenido de Ni se establece, convenientemente, en 55,0 % o más y se fija, convenientemente, en 70,0 % o menos.

Ti: 0,50 % o menos

10 El Ti (titanio) es un elemento eficaz para mejorar la facilidad de trabajo de la aleación y para suprimir el desarrollo de granos durante la soldadura. Sin embargo, un contenido de Ti que supere el 0,50 % conduce a una degradación en la pureza de la aleación. En consecuencia, el contenido de Ti es de 0,50 % o menos. El contenido de Ti se establece, convenientemente, en 0,25 % o menos. Para obtener el efecto descrito con anterioridad, el contenido de Ti se fija, convenientemente, en 0,10 % o más; resulta más deseable establecerlo en 0,20 % o más.

Cu: 0,60 % o menos

15 El Cu (cobre) es un elemento que está presente en la aleación en forma de una impureza. Un contenido de Cu superior al 0,60 % conduce a la reducción de la resistencia a la corrosión de la aleación. En consecuencia, el contenido de Cu se establece en 0,60 % o menos. El contenido de Cu se fija, convenientemente, en 0,10 % o menos.

Al: 0,20 % o menos

20 El Al (aluminio) se utiliza como desoxidante en la fabricación de acero y permanece en la aleación en forma de impureza. En la presente invención, como se describió previamente, debe reducirse la relación de Al en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr. Para este fin, el contenido de Al en el metal de base debe reducirse. Además, el Al restante se convierte en inclusiones de óxido en la aleación, lo que conduce a la degradación en la pureza de la aleación, lo que resulta en un efecto adverso sobre la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas de la aleación. En consecuencia, el contenido de Al se establece en 0,20 % o menos. El contenido de Al es convenientemente de 0,14 % o menos, más convenientemente, de 0,075 % o menos. Un contenido excesivamente bajo de Al conduce no solo a no obtener el efecto desoxidante, sino también a un aumento de Ni en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, lo que presenta el riesgo de no suprimir la liberación de Ni. Por esta razón, el contenido de Al se establece, convenientemente, en 0,01 % o más; resulta más deseable fijarlo en 0,04 % o más. El contenido de Al debe determinarse teniendo en cuenta el equilibrio entre el rendimiento y la desoxidación.

N: 0,20 % o menos

35 Aunque no es necesario que haya contenido de N (nitrógeno), por lo general, hay un contenido aproximado de 0,001 % de N, como una impureza en el tubo de aleación basada en Ni, que constituye el objeto de la presente invención. El hecho de que haya un contenido positivo de N permite aumentar la resistencia de la aleación, sin degradar la resistencia a la corrosión. Sin embargo, un contenido superior al 0,20 % de N conduce a una reducción de la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, si está presente, el límite máximo de N contenido se establece en un 0,20 %.

El tubo de aleación basada en Ni de acuerdo con la presente invención tiene una composición química que consiste en los elementos C a N anteriores, descritos más arriba, y el equilibrio de Fe e impurezas.

40 El término "impurezas" utilizado aquí significa componentes que se mezclan en la aleación para producir la aleación industrialmente, como consecuencia de las materias primas tales como minerales y desechos, y diversos factores en el proceso de producción y que cuya incorporación por mezcla está permitida en la aleación, dentro de los intervalos en los que las impurezas no tienen ningún efecto adverso sobre la presente invención.

Los dos tipos de composiciones presentados a continuación son composiciones representativas del tubo de aleación basada en Ni descrito con anterioridad.

45 (a) Un tubo de aleación basada en Ni, que consiste en: C: 0,15 % o menos, Si: 1,0 % o menos, Mn: 2,0 % o menos, P: 0,030 % o menos, S: 0,030 % o menos, Cr: 14,0 a 17,0 %, Ni: 70,0 a 80,0 %, Ti: 0,50 % o menos, Cu: 0,60 % o menos, Al: 0,20 % o menos, y N: 0,20 % o menos, siendo el resto Fe e impurezas.

50 (b) Un tubo de aleación basada en Ni, que consiste en C: 0,06 % o menos, Si: 1,0 % o menos, Mn: 2,0 % o menos, P: 0,030 % o menos, S: 0,030 % o menos, Cr: 27,0 a 31,0 %, Ni: 55,0 a 65,0 %, Ti: 0,50 % o menos, Cu: 0,60 % o menos, Al: 0,20 % o menos, y N: 0,20 % o menos, siendo el resto Fe e impurezas.

El tubo de aleación basada en Ni que tiene la composición (a) descrita con anterioridad incluye de 14,0 a 17,0 % de Cr y de 70,0 a 80,0 % de Ni, por lo que es una aleación excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión en un medio que incluye un cloruro. En esta aleación, el contenido de Fe se establece, convenientemente, en 6,0 a 10,0 % desde el punto de vista de encontrar un equilibrio entre el contenido de Ni y el contenido de Cr.

El tubo de aleación basada en Ni que tiene la composición (b) descrita con anterioridad incluye de 27,0 a 31,0 % de Cr y de 55,0 a 65,0 % de Ni, por lo que es una aleación excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión en un medio que incluye cloruro, así como en un medio de agua pura y un medio alcalino a altas temperaturas. También en esta aleación, el contenido de Fe se establece, convenientemente, en 7,0 a 11,0 % desde el punto de vista de encontrar un equilibrio entre el contenido de Ni y el contenido de Cr.

3. Método de fabricación

Como método para fabricar el tubo de aleación basada en Ni según la presente invención, es simple y preferible emplear, por ejemplo, un método en el que el tubo de aleación basada en Ni se calienta en una atmósfera que contiene un gas oxidante para formar una película de óxido complejo de bajo contenido de Cr en la superficie interna del tubo de aleación basada en Ni. Específicamente, la temperatura y el tiempo se controlan en el tratamiento de recocido (FMA), y el calentamiento adicional se realiza en un tratamiento por calor especial (TT) mientras se controla la temperatura, el tiempo y la concentración de gas oxidante (presión parcial). Al realizar el tratamiento por calor en condiciones apropiadas, es posible ajustar los componentes en el TT, en función de la película de óxido generada en el FMA mientras se engrosa la película de óxido.

Otros métodos para fabricar el tubo de aleación basada en Ni incluyen el depósito físico de vapor y el revestimiento húmedo, que proporciona una película predeterminada. A continuación se realizará una descripción específica con respecto al método en el que el tratamiento por calor se realiza en una atmósfera que contiene el gas oxidante, aunque el método para fabricar el tubo de aleación basada en Ni de acuerdo con la presente invención no se limita al siguiente método.

Atmósfera

Se supone que la atmósfera durante el calentamiento es una atmósfera de gas no oxidante o al vacío, que contiene una cantidad prescrita de un gas oxidante. Los ejemplos del gas no oxidante incluyen gas hidrógeno, un gas noble (por ejemplo, Ar, He), gas monóxido de carbono, gas nitrógeno, un gas hidrocarburo y similares. Los ejemplos del gas oxidante contenido en estos gases incluyen oxígeno, vapor o similares. La concentración adecuada de oxígeno o vapor varía dependiendo de la temperatura de calentamiento y se puede establecer de manera apropiada para que se forme una película de óxido del complejo con bajo contenido de Cr.

En contraste, al vacío, la concentración (presión parcial) del gas oxidante contenido varía según el grado de vacío, y por lo tanto, el grado de vacío debe manejarse de modo que se proporcione una película adecuada. Cuando se proporciona la película en el tratamiento por calor especial, el grado de vacío con preferencia varía entre alrededor de $5,0 \times 10^{-3}$ Pa y aproximadamente $1,0 \times 10^{-5}$ Pa. Es decir, con preferencia la presión parcial del oxígeno se establece entre alrededor de $1,0 \times 10^{-3}$ Pa y aproximadamente $2,0 \times 10^{-6}$ Pa. Un bajo grado de vacío (es decir, una alta presión) conduce no solo a un aumento del espesor de la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, sino también a un aumento de Ni en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, lo que plantea el riesgo de no suprimir la liberación de Ni. Por esta razón, con preferencia, el grado de vacío se establece en $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ Pa.

Para formar la película de óxido complejo de bajo contenido de Cr de la presente invención, es necesario aumentar la proporción de la cantidad de Cr en la película, mientras se suprime la generación de óxidos de Al y Ni. Es decir, es necesario oxidar el Cr selectivamente. Sin embargo, el grado de vacío se ve afectado fácilmente por la alteración y, por lo tanto, el grado de vacío es propenso a fluctuar cuando el tratamiento lleva mucho tiempo. La oxidación selectiva de Cr se puede lograr, por ejemplo, a través del tratamiento realizado en las condiciones que se prevén en función de la presión parcial del oxígeno en equilibrio en $M + O \leftrightarrow MO$ (M: metal). Específicamente, los ejemplos de dicho tratamiento incluyen un método en el que una muestra se envuelve con un metal puro apropiado y se calienta al vacío.

La muestra rodeada con el metal puro no sufre la oxidación del gas oxidante directamente. La oxidación de un elemento contenido en la muestra procede en el caso en que el elemento se oxide más fácilmente que el metal puro. En otras palabras, el comportamiento de oxidación de la muestra se determina en función de las diferencias entre las estabildades termodinámicas de los óxidos entre el metal puro utilizado y los elementos de la muestra. Las tendencias de los metales a oxidar están en el orden de $Al > Ti > Cr > Ni$.

En un medio de tratamiento por calor a alta temperatura, la velocidad de reacción de un metal es alta y, por lo tanto, se considera que la oxidación/reducción alcanza un equilibrio en la cercanía de la superficie del metal puro. Aquí, la presión parcial del oxígeno de equilibrio depende del tipo de metal puro y de la temperatura del tratamiento por calor. Cuanto mayor sea la presión parcial del oxígeno de equilibrio, más aumenta la velocidad de oxidación de la muestra. Es decir, el tratamiento por calor se realiza, convenientemente, en un medio donde hay Cr o Ni cerca de un tubo de aleación. Con el fin de formar una película de óxido complejo de bajo contenido de Cr que tenga un espesor apropiado, el tratamiento por calor se realiza más convenientemente en un medio en el que existe un material que contiene Cr (por ejemplo, otro tubo de aleación basada en Ni) cerca del tubo de aleación.

Condiciones de calentamiento

Aunque la temperatura del tratamiento por calor no está sujeta a limitaciones especiales, puede estar incluida en un intervalo dentro del cual sea posible obtener un espesor y una composición apropiados de la película de óxido, así como las propiedades de resistencia adecuadas del tubo de aleación, y el intervalo es preferiblemente un intervalo de temperatura variable de 700 a 1150 °C. Además, el período de calentamiento depende del intervalo de temperatura, pero se establece preferiblemente en 1 minuto o más. En particular, para tubos de aleación basada en Ni para energía nuclear, es preferible formar la película realizando el TT después del FMA y controlando la concentración del gas oxidante en el proceso del TT. Las condiciones de calentamiento en los tratamientos por calor son las siguientes.

- 5
- 10 En el FMA, la temperatura de calentamiento se establece preferiblemente dentro de un intervalo de 1000 a 1150 °C. Una temperatura de calentamiento inferior a 1000 °C puede conducir a una oxidación insuficiente del metal. Con el fin de obtener una película que tenga un espesor de película adecuado, en un tiempo adecuado, la temperatura de calentamiento se establece preferiblemente en 1000 °C o más. Por otro lado, una temperatura de calentamiento de más de 1150 °C presenta el riesgo de no asegurar la resistencia del tubo de aleación. Con preferencia, la
- 15 temperatura de calentamiento es de 1070 °C o superior, con mayor preferencia, de 1100 °C o inferior.

- Además, el tiempo de calentamiento se establece, convenientemente, en 1 minuto o más. El límite superior del período de calentamiento no está determinado particularmente, pero al menos se encuentra dentro de un intervalo de temperatura de 1000 a 1150 °C; un calentamiento que se extienda por más de 60 minutos hace que la película exceda un espesor predeterminado y tiene una desventaja también en lo que respecta a los costos de fabricación.
- 20 Por lo tanto, el período de calentamiento se establece convenientemente dentro de 60 minutos.

- Mientras tanto, en el TT, la temperatura de calentamiento puede ser una temperatura que permita la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión, aunque con preferencia se establece dentro de un intervalo de 700 a 750 °C, en función de la resistencia a la liberación de metales. Una temperatura de calentamiento inferior a 700 °C conduce a propiedades oxidantes que son demasiado malas como para formar un óxido de Cr en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, y una temperatura de calentamiento superior a 750 °C conduce a un aumento en la cantidad de Al en la película y un espesor excesivamente grande de la película, lo que resulta en una resistencia a la corrosión insuficiente.
- 25

- El período de calentamiento puede ajustarse a la luz de la temperatura de calentamiento, de manera que se forme una película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, y específicamente, con preferencia el período de calentamiento se establece entre 5 y 25 horas. Un período de calentamiento de menos de 5 horas conduce a una película inestable. Por otro lado, un período de calentamiento de más de 25 horas da como resultado una oxidación excesiva, lo que además es económicamente desventajoso.
- 30

- En la superficie del tubo de aleación basada en Ni, la película de óxido complejo se forma inmediatamente después de la fabricación del tubo que se realiza con la adición de calor. Al realizar el FMA y el TT descritos con anterioridad en condiciones adecuadas, la película de óxido complejo descrita más arriba se reconfigura o se desarrolla, convirtiéndose en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr especificada en la presente invención.
- 35

Longitud y diámetro interior del tubo

- El tubo de aleación basada en Ni fabricado en las condiciones de tratamiento por calor especificadas en la presente invención es adecuado para un tubo de transferencia de calor para los generadores de vapor utilizados en una planta nuclear, en donde el tubo de transferencia de calor tiene una longitud de tubo de 5 a 50 m y un diámetro interior del tubo de 10 a 30 mm.
- 40

De aquí en adelante, la presente invención se describirá más específicamente a modo de ejemplos, aunque no se limita a ellos.

Ejemplo

- 45 (1) Fabricación de tubo de aleación basada en Ni

- Los tubos de material a someter a experimentación se fabricaron por el siguiente método. Primero, la fusión y la colada se realizaron al vacío, en aleaciones que tenían las composiciones químicas que se muestran en la tabla 1, para obtener lingotes. Estos lingotes se sometieron a forja en caliente para formar lingotes y, posteriormente, a un proceso de fabricación de tubos por extrusión en caliente para formar los tubos. Los tubos obtenidos de esta manera se sometieron a laminación en frío, utilizando un molino Pilger frío, para lograr un diámetro exterior de 23,0 mm y un espesor de pared de 1,4 mm. Luego, los tubos después del laminado en frío pasaron por un proceso de recocido, en una atmósfera de hidrógeno a 1100 °C y, luego, por un proceso de estirado en frío para terminar en forma de tubos, con las siguientes dimensiones de producto: diámetro exterior: 19,0 mm; espesor de pared: 1,0 mm y una longitud: 20.000 mm (la reducción en el área = 50 %). Con posterioridad, los tubos se cortaron a la longitud necesaria, luego las superficies interna y externa de cada tubo se lavaron con una solución desengrasante alcalina y agua de enjuague, y luego la superficie interna de cada tubo se sometió a limpieza con acetona.
- 50
- 55

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	0,018	0,33	0,22	0,013	0,0004	29.59	60,15	0,240	0,040	0,140	0,008
B	0,019	0,34	0,29	0,014	0,0002	29.17	60,28	0,248	0,030	0,075	0,005
C	0,018	0,33	0,23	0,013	0,0004	29.74	60,00	0,240	0,040	0,033	0,008
D	0,020	0,37	0,30	0,001	0,0005	29.81	59.60	0,250	0,040	0,230 *	0,004
E	0,018	0,33	0,23	0,013	0,0005	29.60	60,20	0,025	0,040	<0,001	0,007

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

5 Después de cortarlos al largo necesario, los tubos de material obtenidos de las pruebas números 1 a 15 se sometieron al tratamiento por calor (recocido: FMA) en gas H₂ y se sometieron adicionalmente al tratamiento por calor especial (TT) al vacío. A través de los dos tratamientos por calor, cada uno de los tubos de material se preparó de manera tal que tuvieran una película de óxido complejo de bajo contenido de Cr formada en la superficie interna de los mismos. La tabla 2 muestra las condiciones de los tratamientos por calor. Las temperaturas del tratamiento de recocido se ajustaron dentro de un intervalo de temperatura de 1000 a 1300 °C, y teniendo en cuenta el intervalo de temperatura, los períodos de calentamiento se establecieron en 10 a 15 minutos. En el TT, las muestras que incluían ambas aberturas de los tubos se envolvieron doblemente con lámina de Ni, lámina de Cr o lámina de Ti y, posteriormente, se sometieron a tratamiento por calor al vacío (1×10^{-4} Pa) en una condición de temperatura de 675 a 740 °C. El uso de cada lámina se estableció en un área cuatro veces o más de la superficie exterior de los tubos de aleación basada en Ni. Además, la abertura de la lámina se fijó en 0,25 cm² o menor. Al envolver la muestra con una lámina metálica, es posible evitar la influencia de la alteración, incluso en el tratamiento al vacío, manteniendo así una presión parcial del oxígeno predeterminada, de conformidad con la calidad del material de la lámina metálica.

15 Para la prueba n.º 16, no se llevaron a cabo ni el FMA ni el TT, y para la prueba n.º 17, solo se realizó el FMA. Para la prueba n.º 18, el FMA y el TT se implementaron en las condiciones de la prueba n.º 6, excepto que el grado de vacío se estableció en $6,7 \times 10^{-3}$ Pa.

Tabla 2

Tabla 2

Prueba n.º	Aleación	FMA		TT			
		Temperatura de calentamiento (°C)	Tiempo de calentamiento (min)	Temperatura de calentamiento (°C)	Tiempo de calentamiento (h)	Grado de vacío (Pa)	Lámina
1	A	1100	10	725	10	$1,0 \times 10^{-4}$	Cr
2	A	1000	10	725	10	$1,0 \times 10^{-4}$	Cr
3	A	1100	10	740	15	$1,0 \times 10^{-4}$	Cr
4	A	1075	10	715	15	$1,0 \times 10^{-4}$	Cr
5	A	1100	10	725	7,5	$1,0 \times 10^{-4}$	Ni
6	A	1050	15	700	15	$1,0 \times 10^{-4}$	Cr
7	B	1100	10	725	10	$1,0 \times 10^{-4}$	Cr
8	C	1100	10	725	10	$1,0 \times 10^{-4}$	Cr
9	A	1300	10	725	10	$1,0 \times 10^{-4}$	Cr
10	A	1100	10	725	10	$1,0 \times 10^{-4}$	Ni
11	A	1100	10	725	10	$1,0 \times 10^{-4}$	Ti
12	C	1300	10	725	10	$1,0 \times 10^{-4}$	Cr
13	C	1100	10	675	10	$1,0 \times 10^{-4}$	Cr
14	D*	1100	10	725	10	$1,0 \times 10^{-4}$	Cr

15	E *	1050	15	700	15	$1,0 \times 10^{-4}$	Cr
16	A	-	-	-	-	-	-
17	A	1100	10	-	-	-	-
18	A	1050	15	700	15	$6,7 \times 10^{-3}$	Cr

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

(2) Medición del espesor y la composición de la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr

5 El espesor y la composición de cada película de óxido complejo con bajo contenido de Cr se midieron en simultáneo, mediante el análisis de la profundidad empleando XPS. La tabla 3 muestra tanto los espesores como las composiciones de la película del óxido complejo con bajo contenido de Cr formada en la superficie interna de cada tubo de aleación basada en Ni. Cada valor sobre el espesor y la composición que se muestra en la tabla 3 es el valor promedio de los resultados de la medición realizada en ciertos tres puntos.

(3) Fotometría de polarización fotoeléctrica

10 La prueba se realizó de tal manera que, en una solución acuosa de 0,5 mol/L- Na_2SO_4 en condiciones de desaireación, se utilizara una muestra con la que se hizo un electrodo de 1 cm^2 , como electrodo de trabajo; se usó un electrodo de platino como contraelectrodo y uno de calomelanos saturado (SCE, *saturated calomelanos electrode*), como electrodo de referencia. Desde una lámpara de xenón (300 W) a través de un monocromador, se aplicaron haces de luz monocromáticos, comprendidos dentro de un intervalo de 250 a 500 nm cada 5 nm, desde el lado de la longitud de onda corta del intervalo, y las fotocorrientes se sometieron a instrumentación. En este punto, la aplicación de los haces de luz monocromáticos se realizó de forma intermitente, utilizando un pulsador, y las fotocorrientes se extrajeron utilizando un amplificador de bloqueo, con la velocidad de rotación del pulsador de 20 rpm, utilizado como una señal de monitor. El potencial fijo del electrodo de trabajo se estableció en 0,0 V (vs. SCE).

15 La figura 1 es un gráfico que ilustra la dependencia energética de la fotocorriente (espectros de acción fotoelectroquímica) de la prueba n.º 2. Cada valor de la fotocorriente se normaliza mediante una energía aplicada de cada longitud de onda y se expresa como un valor actual por cada 1 W (A/W). Además, la figura 2 ilustra el resultado de realizar un análisis de regresión lineal en la figura 1. Se realizó el análisis de brechas de banda en el siguiente procedimiento. Como se ilustra en la figura 2, se dibujan dos líneas rectas de manera que se intersequen en un componente, de modo tal que sea el que tenga el mayor brecha de banda, respecto de componentes cuyos intervalos de banda fluctúen dentro de un intervalo predeterminado (3,2 a 3,8 eV), y se dibujen otras líneas rectas a fin de intersectar un segundo componente, que tiene la segunda brecha de banda más grande. Luego, se emplea el valor de la brecha de banda que tiene la mayor energía dentro de los valores de energía de las intersecciones. Como resultado, se obtiene un valor de 3,70 eV de la figura 2, como el valor de brecha de banda. La tabla 3 muestra los valores de las brechas de banda juntos.

(4) Medición de la cantidad de Ni liberado

30 Las muestras de prueba de los tubos de muestras (1000 mm de longitud) después de haber sido sometidas a los tratamientos por calor descritos con anterioridad, se sometieron a una prueba de liberación. En la prueba de liberación, se usó un autoclave de circulación, y en la superficie interna de cada tubo de muestra, se hicieron circular 1000 ppm B + 2 ppm Li + 30 cc $\text{H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ (STP), que es una simulación del reactor primario, a 300 °C, durante 100 horas o más. En esta prueba, se tomó una muestra de la solución que fluía desde el tubo de muestra haciéndola circular a través de un filtro de intercambio iónico durante alrededor de 1 hora, después de aproximadamente 20 horas (t1), de aproximadamente 50 horas (t2) y de aproximadamente 120 horas (t3), y se extrajo el Ni liberado. Luego, la cantidad de Ni contenida en cada filtro se midió mediante un método de absorción atómica. Después, con a1, a2 y a3 que denotan los valores obtenidos al dividir las cantidades de Ni obtenidas en los momentos t1, t2 y t3 por los respectivos tiempos de muestreo, se calculó la cantidad de liberación de Ni después de 100 horas, mediante la fórmula " $a1 \times t1 + a2 \times (t2 - t1) + a3 \times (100 - t2)$ ". La tabla 3 muestra las cantidades de liberación de Ni juntas. En la presente invención, se determinó que las muestras de prueba que tienen cantidades de liberación de Ni inferiores a 0,010 g/m² son excelentes en cuanto a la resistencia a la liberación de Ni.

Tabla 3

Tabla 3

N.º de prueba	Aleación	Espesor de la película (nm)	Contenido de cada elemento incluido en la película de óxido complejo de bajo contenido de Cr # (a %)										Brecha de banca (eV)	Cantidad liberada de Ni (g/m ²)	Ejemplo de la invención
			Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	A1/Cr	Ni/Cr	(Si, Ti)/Cr				
1	A	12,21	35,80	7,82	9,88	25,93	0,00	20,58	1,38	0,79	0,68	3,70	0,005	Ejemplo de la invención	
2	A	14,52	30,64	1,67	3,33	28,55	3,20	32,62	1,07	1,14	0,18	3,70	0,009		
3	A	10,52	37,62	3,52	12,62	20,14	3,57	22,52	1,87	1,12	0,80	3,74	0,009		
4	A	4,21	34,36	4,96	9,62	29,46	0,00	21,60	1,17	0,73	0,50	3,75	0,006		
5	A	22,53	23,51	2,60	10,09	27,12	0,26	36,41	0,87	1,34	0,47	3,65	0,004		
6	A	17,50	36,90	3,95	8,75	23,77	3,32	23,30	1,55	0,98	0,53	3,66	0,009		
7	B	12,03	27,40	3,21	5,90	34,26	1,69	27,54	0,80	0,80	0,27	3,70	0,003		
8	C	15,10	17,72	3,17	7,90	31,65	5,50	34,07	0,56	1,08	0,35	3,74	0,001		
9	A	2,13	35,23	6,12	20,56	15,72	5,69	16,67	2,24	1,06	1,70	3,58	0,034		Ejemplo comparativo
10	A	26,13*	20,35	3,25	12,71	28,00	0,41	35,27	0,73	1,26	0,57	3,58	0,024		
11	A	4,32	43,35	12,94	6,73	21,03	0,55	15,41	2,06	0,73	0,94	3,70	0,016		
12	C	2,85	23,54	5,81	18,52	19,01	5,69	27,43	1,24	1,44	1,28	3,64	0,018		
13	C	9,52	20,29	12,31	5,62	23,00	1,03	37,74	0,88	1,64	0,78	3,57	0,025		
14	D*	10,50	45,63	4,26	8,35	13,29	5,34	23,13	3,43	1,74	0,95	3,59	0,031		
15	E*	22,10	-	5,13	-	39,05	5,57	50,24	-	1,29	0,13	3,62	0,021		
16	A	1,50	7,12	0,50	1,10	42,51	6,64	42,13	0,17	0,99	0,04*	3,55	0,021		
17	A	8,90	36,53	15,06	10,61	17,52	0,16	20,12	2,09	1,15	1,47	3,62	0,015		
18	A	28,80*	18,52	3,25	12,26	24,62	2,54	38,85	0,75	1,58	0,63	3,58	0,040		

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

Indica una relación del contenido de cada elemento respecto de los componentes contenidos en la película de óxido complejo de bajo contenido de Cr, excepto O, C, and N.

Como se muestra en la tabla 3, en cuanto a las pruebas números 1 a 8, que son ejemplos de la presente invención, las condiciones del FMA y del TT fueron apropiadas, y las láminas de Cr o Ni, cuyo óxido es relativamente bajo en la estabilidad termodinámica, se utilizaron en el TT, y así se pudieron formar películas de óxido complejo con bajo contenido de Cr apropiadas. Entonces, tuvieron cantidades de liberación de Ni inferiores a 0,010 g/m² y se encontró que eran excelentes en cuando a la resistencia a la liberación de Ni.

En contraste, en cuanto a la prueba n.º 9, que fue un ejemplo comparativo, las condiciones del TT fueron apropiadas, pero la temperatura de calentamiento del FMA fue excesivamente alta, lo que causó una reducción en el nivel de Cr y no se logró obtener Cr₂O₃ en una cantidad suficiente. Eso lleva a un aumento en Al/Cr, lo que resulta en un deterioro en la resistencia a la liberación de Ni. En cuanto a la prueba n.º 10, la lámina de Ni, cuyo óxido tiene una estabilidad termodinámica baja, se usó en el TT y, por lo tanto, los valores de Al/Cr y Ni/Cr fueron bajos. Sin embargo, la reacción de oxidación avanzó de un modo activo, dando como resultado un espesor de película que excedía el intervalo especificado. Como consecuencia de ello, el valor del intervalo entre bandas fue bajo y se inhibió el crecimiento normal de la película, lo que derivó en deficiencias en la resistencia a la liberación de Ni. Además, se reconoció decoloración en la película.

Se considera que cuando se utilizó la lámina de Cr, el potencial de oxígeno de la lámina de Cr fue sustancialmente el mismo que el del tubo de aleación y, por lo tanto, la oxidación avanzó con lentitud. En contraste a esto, se considera que al usar la lámina de Ni, el Cr presente en el tubo de aleación se oxidó de un modo selectivo y, por lo tanto, el espesor de la película aumentó notablemente. Como se ve en el resultado de la prueba n.º 5, incluso en el caso de usar la lámina de Ni, al acortarse el período de calentamiento del TT, es posible formar una película apropiada. En el caso de que los tratamientos por calor se realizaran sin utilizar una lámina de un metal puro, por ejemplo, cuando los tratamientos por calor se realizan en un medio donde haya un material que contenga Cr cerca del tubo de la aleación, como el tratamiento por calor realizado con tubos de aleación apilados, se considera que el resultado es el mismo que en la condición de que un tubo de aleación se envuelva con la lámina de Cr.

En cuanto a la prueba n.º 11, se utilizó la lámina de Ti, que se oxida con relativa facilidad en el TT. En el caso de utilizar la lámina de Ti, se considera que el Cr, cuyo óxido tiene una estabilidad termodinámica inferior a la de un óxido de Ti, es difícil de oxidar en el tubo de aleación e incluso, de reducirse en algunos casos. Por esta razón, la oxidación de Cr y similares no avanzó, y con preferencia se produjo la oxidación de Al, con lo que aumentó el valor de Al/Cr en la película y por ello la resistencia a la liberación de Ni fue deficiente. Con referencia a la prueba n.º 12, debido a la alta temperatura de calentamiento en el FMA, se incrementó el valor de Ni/Cr en la película, lo que resultó en una mala resistencia a la liberación. En cuanto a la prueba n.º 13, debido a la baja temperatura de calentamiento en el TT, la oxidación de Cr fue insuficiente, lo que aumentó relativamente el valor de Ni/Cr, y esto devino en una mala resistencia a la liberación.

En lo que atañe a la prueba n.º 14, la condición de tratamiento por calor fue la apropiada, pero el contenido de Al en el metal base estaba fuera de la especificación de la presente invención; por ello, aumentó el valor de Al/Cr así como el valor de Ni/Cr, por lo que la resistencia de liberación fue mala. En relación con la prueba n.º 15, debido a que no había Al en el metal de base, el valor de Ni/Cr aumentó, lo que resultó en una mala resistencia a la liberación.

Con referencia a la prueba n.º 16, el espécimen de prueba estaba en el estado de un tubo de material en el que no se realizó el FMA ni el TT y, por lo tanto, el valor de (Si + Ti)/Cr fue significativamente bajo, con lo que la resistencia a la liberación fue mala. Se presume que la cristalinidad de la película fue demasiado baja como para desempeñar el rol de un precursor de una película protectora. En cuanto a la prueba n.º 17, se realizó el FMA, pero no así el TT. Por esta razón, la composición de la película no se reconfiguró, lo que aumentó el valor de Al/Cr, lo que resultó en una mala resistencia a la liberación. Con respecto a la prueba n.º 18, el grado de vacío en el TT fue bajo (la presión era alta), lo que llevó a un espesor de la película que excedía el intervalo especificado y aumentó aún más el valor de Ni/Cr, y esto devino en una mala liberación resistencia.

45 **Aplicabilidad industrial**

De acuerdo con la presente invención, al formar en la etapa de tratamiento por calor una película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, que se transforma rápidamente en una película protectora, en un ambiente acuoso a altas temperaturas, es posible obtener un tubo de aleación basada en Ni cuyo nivel de liberación del componente metálico sea extremadamente bajo. El tubo de aleación basada en Ni fabricado por el método de acuerdo con la presente invención tiene un grado de liberación de Ni extremadamente bajo, incluso cuando se usa en un ambiente acuoso a altas temperaturas; por ejemplo, un ambiente acuoso a altas temperaturas en una planta de energía nuclear, durante un largo tiempo y, por lo tanto, es adecuado para una pieza, como por ejemplo, un tubo de transferencia de calor para los generadores de vapor utilizados en agua a temperatura elevadas, en particular, para una pieza destinada a una planta de energía nuclear.

REIVINDICACIONES

1. Un tubo de aleación basada en Ni que comprende un metal de base, cuya composición química consiste, expresada como porcentaje en masa, en lo siguiente:

- 5 C: 0,15 % o menos,
 Si: 1,0 % o menos,
 Mn: 2,0 % o menos,
 P: 0,030 % o menos,
 S: 0,030 % o menos,
 10 Cr: 10,0 a 40,0 %,
 Ni: 50,0 a 80,0 %,
 Ti: 0,50 % o menos,
 Cu: 0,60 % o menos,
 Al: 0,20 % o menos,
 N: 0,20 % o menos y
 15 el resto es Fe e impurezas y,

una película de óxido complejo de bajo contenido de Cr, que tiene un espesor de 25 nm o menor, al menos en una superficie interna del metal base, en donde

los contenidos de Al, Ni, Si, Ti y Cr en la película satisfacen las siguientes fórmulas (i) a (iii):

- 20 $\% \text{ de Al} / \% \text{ de Cr} \leq 2,00 \quad \dots \text{ (i)}$
 $\% \text{ de Ni} / \% \text{ de Cr} \leq 1,40 \quad \dots \text{ (ii)}$
 $\% \text{ de Si} / \% \text{ de Ti} / \% \text{ de Cr} \geq 0,10 \quad \dots \text{ (iii)}$

donde cada símbolo en la fórmula anterior denota una relación del contenido (en %) de cada elemento a los componentes contenidos en la película de óxido complejo de bajo contenido de Cr, excepto O, C y N.

- 25 2. El tubo de aleación basada en Ni según la reivindicación 1, en donde, en la fotometría de polarización fotoeléctrica realizada en la película de óxido complejo con bajo contenido de Cr, una brecha de banda b (eV) que aparece dentro de un intervalo de 3,2 a 3,8 eV satisface la siguiente fórmula (iv):

$$3,60 < b \leq 3,80 \quad \dots \text{ (iv)}$$

3. El tubo de aleación basada en Ni, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el valor de % de Al/% de Cr es de 1,50 o inferior.
- 30 4. El tubo de aleación basada en Ni, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el valor de (% de Si + % de Ti)/% de Cr es de 5,0 o menos.
5. El tubo de aleación basada en Ni, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de Cr, en % en masa, es de 15,0 % o más.
- 35 6. El tubo de aleación basada en Ni, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de Cr, en % en masa, es del 35,0 % o menos.
7. El tubo de aleación basada en Ni, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tubo de aleación basada en Ni se usa como pieza para una planta de energía nuclear.
8. El uso del tubo de aleación basada en Ni, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes como pieza de una planta de energía nuclear.
- 40 9. Una pieza para una planta de energía nuclear que tiene el tubo de aleación basada en Ni, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
10. La pieza para la planta de energía nuclear de acuerdo con la reivindicación 9, que es un tubo de transferencia de calor para un generador de vapor usado en la planta de energía nuclear.

Figura 1

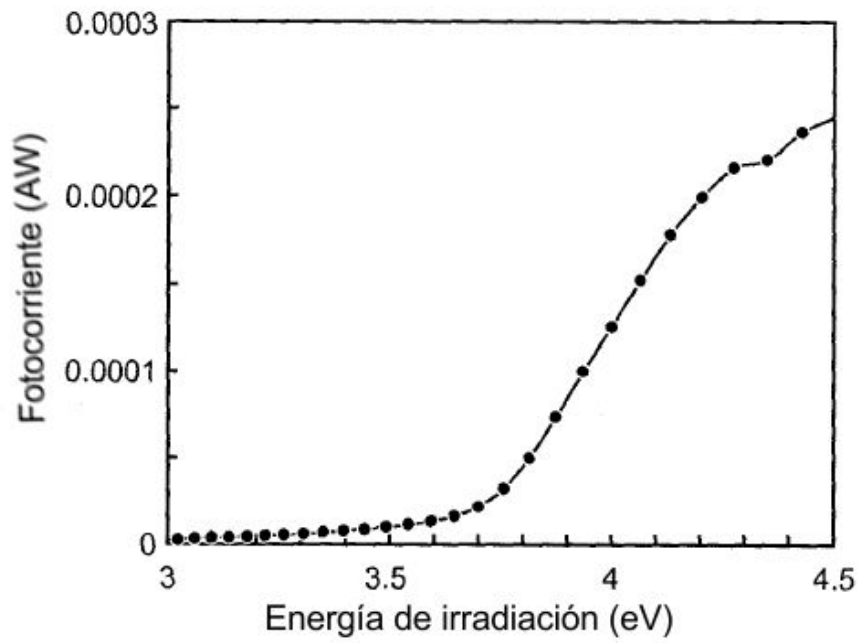


Figura 2

