

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 273**

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: **21.06.2016 PCT/JP2016/068366**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16208569**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2016 E 16814339 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3315622**

54 Título: **Tubo de aleación a base de Ni para energía atómica**

30 Prioridad:

26.06.2015 JP 2015129008

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

19.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TAKEDA, KIYOKO y
KINOMURA, SHOJI**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 761 273 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 a base de Ni para energía atómica

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear, y más particularmente, a una tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear que tiene un espesor de pared de 15 a 55 mm.

10

Antecedentes

El número de reactores de agua ligera con más de 40 años de operación ha aumentado, creando conciencia sobre el problema de la degradación con el tiempo de los elementos estructurales. Un tipo de degradación con el tiempo es el agrietamiento por corrosión bajo tensión (en lo sucesivo denominado ACT). El ACT ocurre cuando tres factores, es decir, material, ambiente y estrés, actúan simultáneamente.

15

En el límite de presión de un reactor de agua ligera, se usan Alloy 600 (15Cr-70Ni-Fe) o Alloy 690 (30Cr-60Ni-Fe) en posiciones que requieren una resistencia al ACT particularmente buena. Alloy 690 ha sido comercializado como un material que mejora Alloy 600 en términos de iniciación del ACT, donde una de sus características es que se ha sometido a un tratamiento térmico especial que precipita intencionadamente $M_{23}C_6$ en los límites de grano y resuelve capas agotadas de Cr.

20

Un ejemplo de tratamiento térmico especial se describe en Yonezawa et al., "Effects of Metallurgical Factors on Stress Corrosion Cracking of Ni-Base Alloys in High Temperature Water", Actas de la Conferencia Internacional JAIF sobre Química del Agua en Centrales Nucleares, volumen 2 (1988), pp. 490-495.

25

Se han desvelado varios métodos para mejorar la resistencia al ACT de estas aleaciones. La Patente japonesa n.º 2554048 desvela una aleación a base de Ni de alta resistencia que tiene al menos una de las fases γ' y γ'' en la base y proporciona una microestructura en la que el $M_{23}C_6$ ha precipitado con prioridad de manera semicontinua en los límites de grano de cristal para mejorar la resistencia al ACT. Cada una de las Patentes japonesa n.º 1329632 y JP Sho30(1955)-245773 A desvela una aleación a base de Ni donde se especifica una temperatura de calentamiento y un tiempo de calentamiento después del laminado en frío para mejorar la resistencia al ACT. La Patente japonesa n.º 4433230 desvela una tubería o tubo de aleación de alta resistencia a base de Ni para energía nuclear donde el tamaño de grano de cristal se hace fino por carbonitruros que contienen Ti o Nb. La solicitud de patente europea EP 2 281 908 A1 desvela una aleación de alta resistencia a base de Ni para su uso en centrales nucleares.

30

35

Divulgación de la invención

El fenómeno del ACT se puede dividir en "iniciación del agrietamiento" y "propagación del agrietamiento". La mayoría de los documentos enumerados anteriormente están dirigidos a reducir el inicio del ACT, y se centran en controlar el $M_{23}C_6$ que precipita en los límites de grano.

40

Las diferencias entre el inicio del ACT y la propagación del agrietamiento del ACT se discutirán a continuación. Como se ha descrito anteriormente, las tuberías o tubos de aleación a base de Ni con buena resistencia a la corrosión, como el Alloy 690, se usan para elementos estructurales del límite de presión de un reactor de agua ligera. Las diferentes posiciones en las que se usan requieren diferentes resistencias a la corrosión.

45

Por ejemplo, un tubo de transferencia de calor de un generador de vapor (en lo sucesivo denominado tubo GV) de un reactor de agua a presión (en lo sucesivo denominado RAP) tiene un diámetro pequeño y un espesor de pared pequeño (con un diámetro exterior de aproximadamente 20 mm y un espesor de pared de aproximadamente 1 mm), donde se agrupan entre 3000 y 6000 tubos para formar un generador de vapor. Dado que un tubo GV tiene un espesor de pared pequeño, si se produce ACT, los extremos del tubo se sellan inmediatamente y se detiene su uso. En consecuencia, se requiere que una tubería o tubo de pared delgada como un tubo GV tenga una baja susceptibilidad de iniciación del ACT.

50

55

Por otro lado, un tubo de boquilla de mecanismo de accionamiento de varilla de control (MAVC) de RAP tiene un diámetro grande y un espesor de pared grande (con un diámetro externo de aproximadamente 100 a 185 mm y un diámetro interno de aproximadamente 50 a 75 mm); por lo tanto, incluso si se inicia el ACT, se puede evaluar la vida restante en función de la tasa de propagación de las grietas por ACT. Por lo tanto, se puede lograr una operación segura reemplazando regularmente un tubo de boquilla del MAVC durante una inspección periódica. En consecuencia, se requiere que una tubería o tubo de pared gruesa como un tubo de boquilla de MAVC tenga una baja tasa de propagación de grietas por ACT.

60

La Patente n.º 2554048, la Patente n.º 1329632 y la Patente JP Sho30(1955)-245773 A abordan la susceptibilidad de iniciación del ACT y no analizan suficientemente la propagación de grietas por ACT.

65

La Patente n.º 4433230 describe una técnica para aumentar la resistencia de una tubería o tubo de aleación a base de Ni proporcionando partículas finas dispersas de carbonitruros que contienen Ti o Nb. La Patente n.º 4433230 no analiza la influencia de los carbonitruros en la propagación de grietas por ACT.

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar una tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear con una tasa reducida de propagación de grietas por ACT.

10 La tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de la presente invención es una tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear que tiene un espesor de pared de 15 a 55 mm, que tiene una composición química de, en % en masa: de 0,010 a 0,025 % C; de 0,10 a 0,50 % de Si; de 0,01 a 0,50 % de Mn; hasta 0,030 % de P; hasta 0,002 % de S; de 52,5 a 65,0 % de Ni; de 20,0 a 35,0 % Cr; de 0,03 a 0,30 % Mo; hasta 0,018 % de Co; hasta 0,015 % de Sn; de 0,005 a 0,050 % de N; de 0 a 0,300 % de Ti; de 0 a 0,200 % de Nb; de 0 a 0,300 % de Ta; de 0 % o más y menos de 0,03 % de Zr; y el resto es Fe e impurezas, en el que la tubería o tubo de aleación a base de Ni tiene una microestructura que es una fase austenítica única, y la composición química satisface la siguiente ecuación, la ecuación (1):

$$-0,0020 \leq [N]/14 - \{[Ti]/47,9 + [Nb]/92,9 + [Ta]/180,9 + [Zr]/91,2\} \leq 0,0015$$

Ec. (1).

20 Para los símbolos del elemento en la ecuación (1), los contenidos de los elementos correspondientes en % en masa se sustituyen.

25 La presente invención proporciona una tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear con una tasa reducida de propagación de grietas por ACT.

Breve descripción de los dibujos

30 La Fig. 1 muestra una imagen microscópica de transmisión electrónica de una tubería o tubo de aleación a base de Ni.

La Fig. 2 muestra una imagen microscópica de transmisión electrónica de la tubería o tubo de aleación a base de Ni.

La Fig. 3 muestra una imagen microscópica esquemática de la tubería o tubo de aleación a base de Ni.

35 La Fig. 4 es una vista esquemática de una partícula precipitada del límite de grano.

La Fig. 5 es una vista esquemática en planta de una muestra de prueba de tensión compacta.

La Fig. 6 es una vista esquemática en sección transversal de la muestra de prueba de tensión compacta.

La Fig. 7 es un diagrama de dispersión que muestra la relación entre el valor de Fn y la tasa de propagación de grietas por ACT.

40 Realizaciones para llevar a cabo la invención

Los presentes inventores realizaron varios estudios y experimentos sobre el comportamiento de la propagación de grietas por ACT en una tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear, y obtuvieron los siguientes resultados.

45 (a) Se añaden Ti, Nb, etc. a las aleaciones a base de Ni para reducir la disminución de la capacidad de trabajo en caliente debido a la presencia de N. Sin embargo, las técnicas actuales de fabricación de acero pueden reducir la cantidad de N a 50 ppm o menos, y por lo tanto puede reducir las cantidades de elementos de fijación de N añadidos, como Ti, Nb, Ta y Zr en comparación con la técnica convencional. Sin embargo, reducir N en exceso significa mayores costes y, por lo tanto, es realista establecer un límite inferior a 50 ppm.

50 (b) Las Figs. 1 y 2 cada una muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET) de una aleación a base de Ni. Los carbonitruros están presentes tanto en los granos de cristal como en los límites de los granos de cristal. Los carbonitruros precipitan a altas temperaturas durante la solidificación del material y crecen durante la posterior etapa de trabajo en caliente sin disolverse.

55 Los inventores investigaron más a fondo la relación entre los precipitados que han precipitado en los límites de grano (en lo sucesivo denominados precipitados en el límite de grano) y la tasa de propagación de grietas por ACT. Como se ha descrito anteriormente, los carbonitruros precipitan durante la solidificación y, por lo tanto, están presentes no solo en los granos sino también a lo largo de los límites de los granos. Además, en un material que ha sido sometido al tratamiento térmico especial mencionado anteriormente, el $M_{23}C_6$ está presente en los límites de grano. En vista de esto, los inventores prepararon los siguientes cuatro tipos de material y evaluaron la tasa de propagación de grietas por ACT en un refrigerante de simulación primaria del RAP:

60 [A] material procesado por tratamiento en solución que tiene pequeñas cantidades de carbonitruros precipitados;

65 [B] material procesado por tratamiento en solución que tiene grandes cantidades de carbonitruros precipitados;

[C] material [A] que ha sido sometido a un tratamiento térmico especial; y
 [D] material [B] que ha sido sometido a un tratamiento térmico especial.

5 A partir de estas evaluaciones, los inventores descubrieron que la tasa de propagación de grietas por ACT es menor para [A], y a continuación aumenta en el orden [B]-[C]-[D]. A partir de esto, los inventores obtuvieron además los siguientes hallazgos.

10 (c) Los precipitados en el límite del grano promueven la propagación de grietas por ACT. Esto se debe presumiblemente a que los precipitados en el límite del grano debilitan la resistencia de la unión en los límites del grano. En consecuencia, la reducción de la tasa de propagación de grietas por ACT es eficaz para prevenir la precipitación de precipitados en el límite del grano.

15 (d) El $M_{23}C_6$ en el límite de grano que ha sido precipitado por el tratamiento térmico especial mejora la susceptibilidad de iniciación del ACT, pero no es eficaz para prevenir la propagación de grietas por ACT. Presumiblemente, esto se debe a la siguiente razón: durante el inicio del ACT, la influencia del estrés es inferior a durante la propagación de grietas por ACT y, por lo tanto, el $M_{23}C_6$ en el que se ha concentrado Cr evita el progreso de la corrosión. Por otro lado, durante la propagación de grietas por ACT, la influencia del estrés es alta y, por lo tanto, el $M_{23}C_6$ funciona como materia extraña en los límites de grano y debilita la fuerza de unión de los límites de grano.

20 (e) La precipitación de precipitados en el límite del grano puede evitarse omitiendo el tratamiento térmico especial. Sin embargo, cuando uno también considera la susceptibilidad de iniciación del ACT, no es deseable omitir el tratamiento térmico especial. Si el proceso presupone realizar el tratamiento térmico especial, es efectivo controlar los componentes relacionados con la formación de carbonitruros para reducir los precipitados en el límite del grano.

25 Además, los materiales [A] y [B] anteriores se sometieron a trabajo en frío al 20 % y se evaluó la tasa de propagación de grietas por ACT. Para [A], la tasa de propagación de grietas por ACT no cambió significativamente, con independencia de si se realizó el trabajo en frío o no. Por otro lado, para [B], el trabajo en frío aumentó la tasa de propagación de grietas por ACT en 50 veces. En este experimento, la dureza Vickers en granos de [B] fue aproximadamente 1,3 veces superior a en granos de [A]. A partir de este resultado, los inventores obtuvieron además los siguientes hallazgos.

30 (f) realizar trabajos en frío sobre un material con grandes cantidades de carbonitruros en los granos promueve la propagación de grietas por ACT. Esto se debe presumiblemente a que las distorsiones tienden a acumularse en los granos debido al efecto de fijación de los carbonitruros, lo que aumenta la diferencia entre la resistencia en los granos y la resistencia en los límites de los granos.

35 La presente invención se realizó en base a los hallazgos (a) a (f) proporcionados anteriormente. Ahora se describirá en detalle una tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear según una realización de la presente invención.

40 La tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización tiene la composición química descrita a continuación. En la siguiente descripción, "%" en el contenido de un elemento significa porcentaje de masa.

C: 0,010 a 0,025 %

45 El carbono (C) se usa para desoxidar el acero y proporcionar suficiente resistencia. Si el contenido de C es inferior al 0,010 %, no se proporciona una resistencia requerida de un elemento estructural. Si el contenido de C excede el 0,025 %, esto aumenta los carburos precipitados en los límites de grano, aumentando la tasa de propagación de grietas por ACT. En vista de esto, el contenido de C debe estar en el rango del 0,010 al 0,025 %. El límite inferior del contenido de C es preferiblemente del 0,015 %. El límite superior del contenido de C es preferiblemente del 0,023 %.

50 Si: 0,10 % a 0,50 %

55 El silicio (Si) se usa para la desoxidación. La desoxidación es insuficiente si el contenido de Si es inferior al 0,10 %. Por otro lado, si el contenido de Si supera el 0,50 %, esto promueve la producción de inclusiones. En vista de esto, el contenido de Si debe estar en el rango del 0,10 al 0,50 %. El límite inferior del contenido de Si es preferiblemente del 0,15 %. El límite superior del contenido de Si es preferiblemente del 0,30 %.

Mn: 0,01 a 0,50 %

60 El manganeso (Mn) es efectivo en la desoxidación y en la estabilización de la fase de austenita. Estos efectos no están suficientemente presentes si el contenido de Mn es inferior al 0,01 %. Si el contenido de Mn supera el 0,50 %, esto disminuye el índice de limpieza de la aleación. El Mn forma sulfuros y produce inclusiones no metálicas. Las inclusiones no metálicas se concentran durante la soldadura, disminuyendo la resistencia a la corrosión de la aleación. En vista de esto, el contenido de Mn debe estar en el rango del 0,01 al 0,50 %. El límite inferior del contenido de Mn es preferiblemente del 0,10 %. El límite superior del contenido de Mn es preferiblemente del 65 0,40 %.

P: hasta 0,030 %

5 El fósforo (P) es una impureza. Si el contenido de P excede el 0,030 %, esto genera fragilidad debido a la segregación en las zonas afectadas por el calor de la soldadura, lo que aumenta la susceptibilidad a las grietas. En vista de esto, el contenido de P debe ser del 0,030 % o inferior. Más preferiblemente, el contenido de P debe ser del 0,020 % o inferior.

S: hasta 0,002 %

10 El azufre (S) es una impureza. Si el contenido de S excede el 0,002 %, esto genera fragilidad debido a la segregación en las zonas afectadas por el calor de la soldadura, incrementando la susceptibilidad a las grietas. En vista de esto, el contenido de S debe ser del 0,002 % o inferior. Más preferiblemente, el contenido de S debería ser del 0,0010 % o inferior.

15 Ni: 52,5 a 65,0 %

20 El níquel (Ni) es efectivo para proporcionar una resistencia a la corrosión suficiente de la aleación. Para reducir la tasa de propagación de grietas por ACT en un entorno de agua a alta temperatura y alta presión, el contenido de Ni debe ser del 52,5 % o superior. Por otro lado, para proporcionar estabilidad a la fase de austenita y teniendo en cuenta su interacción con otros elementos como Cr y Mn, el límite superior del contenido de Ni debe ser del 65,0 %. En vista de esto, el contenido de Ni debe estar en el rango del 52,5 al 65,0 %. El límite inferior del contenido de Ni es preferiblemente del 55,0 %, y más preferiblemente del 58,0 %. El límite superior del contenido de Ni es preferiblemente del 62,0 %, y más preferiblemente del 61,0 %.

25 Cr: 20,0 a 35,0 %

30 El cromo (Cr) es efectivo para proporcionar suficiente resistencia a la corrosión de la aleación. Para reducir la tasa de propagación de grietas por ACT en un entorno de agua a alta temperatura y alta presión, el contenido de Cr debe ser del 20,0 % o superior. Sin embargo, si el contenido de Cr supera el 35,0 %, forma nitruros de Cr, disminuyendo la capacidad de trabajo en caliente de la aleación. En vista de esto, el contenido de Cr debe estar en el rango de 20,0 a 35,0. El límite inferior del contenido de Cr es preferiblemente del 25,0 %, y más preferiblemente del 28,0 %. El límite superior del contenido de Cr es preferiblemente del 33,0 %, y más preferiblemente del 31,0 %.

35 Mo: 0,03 a 0,30 %

40 El molibdeno (Mo) previene la difusión de Cr a lo largo de los límites de grano y, por lo tanto, es eficaz para prevenir la precipitación de $M_{23}C_6$, que promueve la propagación de grietas por ACT. Este efecto no está suficientemente presente si el contenido de Mo es inferior al 0,03 %. Por otro lado, el Mo en una aleación que tiene un alto contenido de Cr hace que una fase de Laves precipite en los límites del grano, lo que aumenta la tasa de propagación de grietas por ACT. En vista de esto, el contenido de Mo debe estar en el rango del 0,03 al 0,30 %. El límite inferior del contenido de Mo es preferiblemente del 0,05 %, y más preferiblemente del 0,08 %. El límite superior del contenido de Mo es preferiblemente del 0,25 %, y más preferiblemente del 0,20 %.

45 Co: hasta 0,018 %

50 El cobalto (Co) es una impureza. Se eluye de una superficie de aleación que está en contacto con el refrigerante primario en el reactor nuclear y, cuando se activa, se convierte en ^{60}Co , que tiene una semi-vida larga. En vista de esto, el contenido de Co debe ser del 0,018 % o inferior. El contenido de Co es preferiblemente del 0,015 % o inferior.

Sn: hasta 0,015 %

55 El estaño (Sn) es una impureza. Si el contenido de Sn supera el 0,015 %, esto genera fragilidad debido a la segregación en las zonas afectadas por el calor de la soldadura, lo que aumenta la susceptibilidad a las grietas. En vista de esto, el contenido de Sn debe ser del 0,015 % o inferior. El contenido de Sn es preferiblemente del 0,010 % o inferior, y más preferiblemente del 0,008 % o inferior.

N: 0,005 a 0,050 %

60 El nitrógeno (N) se combina con Ti y C para formar carbonitruros. Si el contenido de N excede el 0,050 %, se producen cantidades excesivas de carbonitruros, aumentando la tasa de propagación de grietas por ACT. Por otro lado, el N se usa para mejorar la resistencia de la aleación. Además, reducir N en exceso significa mayores costes; así, los inventores determinaron que el límite inferior debería ser del 0,005 %. En vista de esto, el contenido de N debe estar en el rango del 0,005 al 0,050 %. El límite inferior del contenido de N es preferiblemente del 0,008 %. El límite superior del contenido de N es preferiblemente del 0,025 %.

El equilibrio de la composición química de la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización es Fe e impurezas. La impureza tal como se usa en el presente documento significa un elemento que se origina a partir de mineral o chatarra que se usa como materia prima para la aleación o un elemento que ha entrado del medio ambiente o similar durante el proceso de fabricación.

5 En la composición química de la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización, parte del Fe puede ser reemplazado por uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Ta y Zr. Cada uno de Ti, Nb, Ta y Zr fija N para mejorar la capacidad de trabajo en caliente de la aleación. El Ti, Nb, Ta y Zr son elementos opcionales. Es decir, la composición química de la tubería o tubo de
10 aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización puede carecer de uno o más Ti, Nb, Ta y Zr.

Ti: 0 a 0,300 %

15 El titanio (Ti) es eficaz para evitar ventajosamente que disminuya la capacidad de trabajo en caliente y para proporcionar una resistencia suficiente de la aleación. Estos efectos están presentes si se contienen pequeñas cantidades de Ti. Por otro lado, si el contenido de Ti supera el 0,300 %, se producen cantidades excesivas de carbonitruros, lo que aumenta la tasa de propagación de grietas por ACT en un entorno de hidrógeno a alta temperatura y alta presión. En vista de esto, el contenido de Ti debe estar en el rango del 0 al 0,300 %. El límite inferior del contenido de Ti es preferiblemente del 0,005 %, y más preferiblemente del 0,0100 %, y aún más preferiblemente del 0,012 %. El límite superior del contenido de Ti es preferiblemente del 0,250 %, y más preferiblemente del 0,200 %.

Nb: 0 a 0,200 %

25 El niobio (Nb) es eficaz para evitar ventajosamente que disminuya la capacidad de trabajo en caliente y para proporcionar la resistencia suficiente de la aleación. Estos efectos están presentes si se contienen pequeñas cantidades de Nb. Por otro lado, si el contenido de Nb excede el 0,200 %, se producen cantidades excesivas de carbonitruros, lo que aumenta la tasa de propagación de grietas por ACT en un entorno de hidrógeno a alta temperatura y alta presión. En vista de esto, el contenido de Nb debe estar en el rango del 0 al 0,200 %. El límite inferior del contenido de Nb es preferiblemente del 0,001 %. El límite superior del contenido de Nb es preferiblemente del 0,100 %.

Ta: 0 a 0,300 %

35 El tantalio (Ta) es eficaz para evitar ventajosamente que disminuya la capacidad de trabajo en caliente y para proporcionar la resistencia suficiente de la aleación. Estos efectos están presentes si se contienen pequeñas cantidades de Ta. Por otro lado, si el contenido de Ta supera el 0,300 %, se producen cantidades excesivas de carbonitruros, lo que aumenta la tasa de propagación de grietas por ACT en un entorno de hidrógeno a alta temperatura y alta presión. En vista de esto, el contenido de Ta debe estar en el rango del 0 al 0,300 %. El límite inferior del contenido de Ta es preferiblemente del 0,001 %. El límite superior del contenido de Ta es preferiblemente del 0,250 %, y más preferiblemente del 0,150 %.

Zr: 0 % o superior e inferior al 0,03 %

45 El circonio (Zr) es eficaz para evitar ventajosamente que disminuya la capacidad de trabajo en caliente y para proporcionar la resistencia suficiente de la aleación. Estos efectos están presentes si contiene pequeñas cantidades de Zr. Por otro lado, dado que los carbonitruros que contienen Zr precipitan a alta velocidad durante la solidificación, agregar cantidades en exceso puede causar granos mixtos (segregación de componentes), disminuyendo la resistencia a la corrosión. Si el contenido de Zr es del 0,03 % o más, se producen cantidades excesivas de carbonitruros, aumentando la tasa de propagación de grietas por ACT en un ambiente de hidrógeno a alta temperatura y alta presión. En vista de esto, el contenido de Zr es del 0 % o más alto y más bajo que el 0,03 %. El límite inferior del contenido de Zr es preferiblemente del 0,001 %. El límite superior del contenido de Zr es preferiblemente del 0,02 %.

55 La composición química de la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización satisface la siguiente ecuación, la ecuación (1):

$$-0,0020 \leq [N]/14 - \{[Ti]/47,9 + [Nb]/92,9 + [Ta]/180,9 + Zr/91,2\} \leq 0,0015$$

60 Ec. (1)

Para los símbolos del elemento en la ecuación (1), los contenidos de los elementos correspondientes en % en masa se sustituyen.

65 Fn se define de la siguiente manera:

$F_n = [N]/14 - \{[Ti]/47,9 + [Nb]/92,9 + [Ta]/180,9 + [Zr]/91,2\}$. Los valores de F_n más pequeños significan que hay más Ti, Nb, Ta y Zr en relación con el N. Si el valor de F_n es inferior a -0,0020, la cantidad de carbonitruros precipitados aumenta, aumentando la tasa de propagación de grietas por ACT. Por otro lado, si el valor de F_n excede 0,0015, la capacidad de trabajo en caliente disminuye. En vista de esto, el valor de F_n debe estar en el rango de -0,0020 a 0,0015. El límite inferior del valor de F_n es preferiblemente de -0,0010. El límite superior del valor de F_n es preferiblemente de 0,0010.

[Microestructura]

10 La microestructura de la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización es una austenita monofásica. Más particularmente, la microestructura de la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización está compuesta por una fase de austenita, y el resto es precipitado.

15 [Precipitados en el límite de grano]

La tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización tiene límites de grano en los que han precipitado una pluralidad de partículas precipitadas. En la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización, pueden estar presentes precipitados dentro de los granos. Un precipitado que ha precipitado en un límite de grano se denominará en lo sucesivo precipitado del límite de grano, distinto de un precipitado que ha precipitado dentro de un grano. Un precipitado del límite de grano incluye al menos un carbonitruro.

20 En la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización, los precipitados en el límite de grano incluyen preferiblemente carbonitruros y $M_{23}C_6$. A medida que el $M_{23}C_6$ precipita en los límites de grano y se resuelve una capa agotada de Cr, se reduce la susceptibilidad de iniciación del ACT.

La tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización no tiene una capa agotada de Cr. Cuando el $M_{23}C_6$ precipita en los límites de grano, la susceptibilidad de iniciación del ACT disminuye, pero se puede producir una capa agotada de Cr alrededor del $M_{23}C_6$. La presencia de una capa agotada de Cr reduce la resistencia a la corrosión en el límite de grano. Más específicamente, la velocidad de corrosión evaluada de acuerdo con la norma ASTM A 262 C se vuelve superior a 1 mm/año. Por otro lado, si la velocidad de corrosión evaluada de acuerdo con la norma ASTM A 262 C no es superior a 1 mm/año, se puede considerar que la tubería o tubo no tiene una capa agotada de Cr.

30 Como se discute a continuación, la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear se somete a un tratamiento térmico especial de tal manera que los precipitados en el límite de grano incluyen tanto carbonitruros como $M_{23}C_6$ y la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear no tiene capa agotada de Cr.

40 En la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización, es preferible que el promedio de la longitud del eje mayor de los precipitados en el límite del grano (en adelante denominada longitud promedio del eje mayor) sea de 0,8 μm o inferior y el número de partículas de precipitado que tienen una longitud mayor en el eje superior a 0,8 μm (en adelante, la tasa de aparición de partículas de precipitado grueso) es inferior a 3,0 por micrómetro de límite de grano.

45 Si la longitud promedio del eje mayor de las partículas de precipitado del límite del grano excede 0,8 μm , la tasa de propagación de grietas por ACT aumenta significativamente. Además, incluso si la longitud promedio del eje mayor de las partículas de precipitado del límite de grano es de 0,8 μm o inferior, la tasa de propagación de grietas por ACT aumenta significativamente si la tasa de aparición de partículas de precipitado grueso es de 3,0 o más por micrómetro de límite de grano.

50 La longitud promedio del eje mayor de las partículas de precipitado del límite de grano y la tasa de aparición de partículas de precipitado grueso se pueden medir de la siguiente manera.

55 Una muestra de prueba se toma de tal manera que la sección transversal de la circunferencia de la tubería o tubo de aleación (es decir, la sección transversal perpendicular a la dirección axial) proporciona una superficie de observación. La superficie de observación está pulida y grabada. La superficie de observación grabada se amplía mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) 10.000 veces para proporcionar una imagen que contiene un punto triple de límites de grano. El tamaño del campo de visión puede ser de 35 $\mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$, por ejemplo.

60 La Fig. 3 muestra una imagen MEB esquemática de la tubería o tubo de aleación. En la Fig. 3, GB indica límites de grano y P indica precipitados de límite de grano. En la Fig. 3, no se muestran los precipitados que han precipitado dentro de los granos.

65 La Fig. 4 es una vista esquemática de una partícula precipitada de límite de grano P. La partícula precipitada de límite de grano P tiene forma plana. La longitud del eje mayor de la partícula precipitada del límite del grano P se

define como la distancia máxima entre las interfaces de la partícula precipitada del límite del grano P.

Las partículas precipitadas del límite de grano que tienen una longitud del eje mayor de 0,1 µm o superior se observan en un campo de visión. Se excluyen las partículas de precipitado del límite de grano que tienen una longitud del eje mayor menor de 0,1 µm debido a la dificultad de determinar si en realidad son partículas de precipitado del límite de grano. La longitud promedio del eje mayor en este campo de visión se define como el promedio de las longitudes del eje mayor de las partículas precipitadas del límite de grano que tienen una longitud del eje mayor de 0,1 µm o superior. Más específicamente, la longitud promedio del eje mayor en este campo de visión se define como la suma de las longitudes del eje mayor de las partículas precipitadas del límite del grano que tienen una longitud del eje mayor de 0,1 µm o superior dividido por el número de partículas precipitadas del límite de grano que tienen una longitud del eje mayor de 0,1 µm o superior.

A continuación, el número de partículas de precipitado del límite de grano que tienen una longitud del eje mayor de 0,8 µm o superior (en lo sucesivo denominadas partículas de precipitado grueso) se cuenta en el mismo campo de visión. La tasa de aparición de partículas de precipitado grueso en este campo de visión se define como el número de partículas de precipitado grueso dividido por la longitud de los límites de grano en este campo de visión.

Por ejemplo, si están presentes una partícula precipitada del límite del grano que tiene una longitud del eje mayor de 0,5 µm y una partícula precipitada del límite del grano que tiene una longitud del eje mayor de 2 µm a lo largo de una longitud de 10 µm del límite del grano, el promedio de la longitud del eje mayor es de 1,25 µm y la tasa de aparición de partículas de precipitado grueso por micrómetro es de 0,1.

Dicha medición se realiza para 10 campos de visión, y el tamaño de grano promedio de las partículas de precipitado del límite de grano y la tasa de aparición de partículas de precipitado grueso para la tubería o tubo de aleación a base de Ni se definen como los valores promedio para estos 10 campos.

[Método de fabricación]

A continuación se describirá un ejemplo del método de fabricación de la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear según la presente realización.

La aleación a base de Ni que tiene la composición química descrita anteriormente se funde y refina para producir un lingote. El lingote se forja en caliente para producir un tocho. El tocho se somete a extrusión en caliente o forja en caliente adicional antes de producir una cubierta hueca. La extrusión en caliente puede ser el método de Ugine-Sejourne, por ejemplo.

La cubierta hueca producida se somete a un tratamiento en solución. Más específicamente, la cubierta hueca se empapa a una temperatura de 1000 a 1200 °C. El tiempo de mantenimiento puede ser de 15 minutos a 1 hora, por ejemplo.

Preferiblemente, la cubierta hueca que ha sufrido un tratamiento en solución se somete a un tratamiento térmico especial para hacer que precipite el $M_{23}C_6$. El tratamiento térmico especial hace que el $M_{23}C_6$ precipite en los límites de grano y recupere las zonas agotadas de Cr. Es decir, en la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear que ha sido sometida a un tratamiento térmico especial, los precipitados en el límite del grano incluyen tanto carbonitruros como $M_{23}C_6$ y no tienen una zona agotada de Cr.

Más específicamente, la cubierta hueca se empapa de 690 a 720 °C. Si la temperatura de remojo es demasiado baja, las zonas agotadas de Cr no se recuperan suficientemente y la cantidad de $M_{23}C_6$ precipitado no es suficiente, lo que resulta en una pobre resistencia a la corrosión intergranular. Si la temperatura de remojo es demasiado alta, las partículas de $M_{23}C_6$ se vuelven gruesas, lo que aumenta la tasa de propagación de grietas por ACT. El tiempo de espera es de 5 a 15 horas. Si el tiempo de espera es demasiado corto, las zonas agotadas de Cr no se recuperan suficientemente y la cantidad de $M_{23}C_6$ precipitado no es suficiente, lo que resulta en una pobre resistencia a la corrosión intergranular. Si el tiempo de espera es demasiado largo, las partículas de $M_{23}C_6$ se vuelven gruesas, aumentando la tasa de propagación de grietas por ACT.

Se ha descrito la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear según una realización de la presente invención. La presente realización proporciona una tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear con una tasa reducida de propagación de grietas por ACT.

La tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización puede usarse adecuadamente como una tubería o tubo de aleación con un espesor de pared grande. Más específicamente, puede usarse adecuadamente como una tubería o tubo de aleación con un espesor de pared de 15 a 55 mm. La tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear según la presente realización preferiblemente tiene un espesor de pared de 15 a 38 mm.

En particular, la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear de acuerdo con la presente realización

se usa adecuadamente como una tubería o tubo de aleación con un diámetro grande y un espesor de pared grande. La tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear según la presente realización tiene preferiblemente un diámetro externo de 100 a 180 mm y un diámetro interno de 50 a 75 mm.

5 Ejemplos

La presente invención se describirá ahora más específicamente usando ejemplos. La presente invención no se limita a estos ejemplos.

- 10 Las aleaciones a base de Ni que tienen las composiciones químicas mostradas en la Tabla 1 se fundieron y refinaron con AOD y VOD, y a continuación se sometieron a un refinamiento secundario por ESR en condiciones de 400 kg/h para producir lingotes de aleación a base de Ni. "-" en las composiciones químicas mostradas en la Tabla 1 indica que el contenido del elemento relevante está a un nivel de impurezas. La columna "Fn" en la Tabla 1 proporciona valores de

15

$$F_n = [N]/14 - \{[Ti]/47,9 + [Nb]/92,9 + [Ta]/180,9 + Zr/91,2\}.$$

[Tabla 1]

Marca	Método de fabricación	Tratamiento térmico final	Composición química (en % en masa, siendo el resto Fe e impurezas)													Fn	ASTM A262C	Precipitado del límite de grano		Tasa de propagación de grietas por ACT (mm/s)				
			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	Sn	Ti	Nb	Ta			Zr	N		Longitud media del eje mayor (µm)	Aparición (número de partículas/µm)		
Ej. Inv. 1	A	tratamiento térmico especial	0,0180	0,230	0,190	0,0150	0,0008	60,129	50,090	0,0100	0,0001	0,048	-	-	-	-	-	-	0,016	0,0001	pasó	0,2	2,7	4,3E-11
Ej. Inv. 2	A	tratamiento en solución	0,0150	0,260	0,200	0,0080	0,0105	9,529	70,090	0,0080	0,0001	0,099	-	-	-	-	-	-	0,021	-0,0006	pasó	0,1	0,1	<1,0E-12
Ej. Inv. 3	A	tratamiento térmico especial	0,0200	0,200	0,210	0,0060	0,0115	9,829	80,180	0,0010	0,151	-	-	-	-	-	-	-	0,023	-0,0015	pasó	0,3	2,5	7,8E-11
Ej. Inv. 4	A	tratamiento térmico especial	0,0180	0,190	0,200	0,0120	0,0010	59,530	40,120	0,0100	0,0001	0,178	-	-	-	-	-	-	0,024	-0,0020	pasó	0,7	1,2	2,2E-10
Ej. Inv. 5	A	tratamiento térmico especial	0,0160	0,180	0,190	0,0240	0,0015	60,329	70,090	0,0100	0,0002	0,0320	0,0080	0,152	-	-	-	-	0,010	-0,0009	pasó	0,8	1,1	7,5E-10
Ej. Inv. 6	A	tratamiento térmico especial	0,0220	0,190	0,210	0,0080	0,0108	0,429	60,110	0,0110	0,0004	-	0,0460	0,09S	0,028	-	-	-	0,010	-0,0006	pasó	0,5	1,4	5,2E-10
Ej. Inv. 7	A	tratamiento térmico especial	0,0230	0,250	0,210	0,0080	0,0125	8,530	20,040	0,0120	0,0001	-	-	-	-	-	-	-	0,010	-0,0006	pasó	0,8	1,0	2,4E-10
Ej. Inv. 8	B	tratamiento térmico especial	0,0230	0,250	0,210	0,0080	0,0125	8,530	20,040	0,0120	0,0001	-	-	-	-	-	-	-	0,008	0,0006	pasó	0,2	2,8	1,4E-10
Ej. Inv. 9	A	tratamiento en solución	0,0220	0,260	0,240	0,0090	0,0008	59,529	80,180	0,0120	0,0001	0,012	-	-	-	-	-	-	0,014	0,0007	pasó	0,1	0,2	<1,0E-12
Ej. Inv. 10	B	tratamiento térmico especial	0,0200	0,210	0,230	0,0220	0,0008	59,829	90,080	0,0120	0,0002	0,0050	0,186	-	-	-	-	-	0,010	-0,0014	pasó	0,3	2,2	8,3E-10
Ej. Inv. 11	B	tratamiento térmico especial	0,0210	0,220	0,240	0,0140	0,0010	60,129	20,240	0,0110	0,0001	0,012	-	0,295	-	-	-	-	0,010	-0,0012	pasó	0,4	1,4	8,9E-10
Ej. Inv. 12	B	tratamiento térmico especial	0,0190	0,240	0,250	0,0090	0,0009	59,530	40,010	0,0100	0,0001	0,2100	0,002	-	-	-	-	-	0,030	-0,0023	pasó	0,9	1,2	8,6E-10
Ej. Comp. 1	A	tratamiento térmico especial	0,0210	0,250	0,200	0,0120	0,0011	60,329	70,020	0,0110	0,0002	-	0,445	-	-	-	-	-	0,030	-0,0026	pasó	1,1	1,1	1,2E-7
Ej. Comp. 2	A	tratamiento térmico especial	0,0200	0,230	0,180	0,0150	0,0008	59,929	80,220	0,0080	0,0001	0,080	-	0,350	-	-	-	-	0,020	-0,0022	pasó	0,9	2,0	5,6E-7
Ej. Comp. 3	A	tratamiento térmico especial	0,0180	0,180	0,220	0,0140	0,0010	60,229	60,090	0,0120	0,0003	0,150	-	-	0,250	-	-	-	0,020	-0,0044	pasó	0,6	3,0	4,3E-7
Ej. Comp. 4	B	tratamiento térmico especial	0,0230	0,210	0,200	0,0170	0,0010	59,929	40,380	0,0100	0,0001	0,196	-	-	-	-	-	-	0,020	-0,0027	pasó	1,0	0,9	4,3E-9
Ej. Comp. 5	B	tratamiento térmico especial	0,0230	0,180	0,160	0,0140	0,0008	59,429	90,080	0,0100	0,0002	0,1960	0,200	0,300	0,200	-	-	-	0,008	-0,0096	pasó	1,8	2,8	8,0E-6
Ej. Comp. 6	A	tratamiento térmico especial	0,0180	0,160	0,210	0,0080	0,0126	1,329	50,010	0,0090	0,0004	0,178	-	-	-	-	-	-	0,024	-0,0020	pasó	0,9	3,4	7,4E-9
Ej. Comp. 7	A	tratamiento térmico especial	0,0180	0,230	0,190	0,0150	0,0008	60,129	50,090	0,0100	0,0001	0,048	-	-	-	-	-	-	0,016	0,0001	no pasó	0,1	0,4	-
Ej. Comp. 8	A	sensibilización	0,0230	0,250	0,210	0,0080	0,0125	8,530	20,040	0,0120	0,0001	-	-	-	-	-	-	-	0,008	0,0006	no pasó	0,1	0,6	-
Ej. Comp. 9	B	sensibilización	0,0220	0,260	0,240	0,0090	0,0008	59,529	80,180	0,0120	0,0001	0,012	-	-	-	-	-	-	0,014	0,0007	no pasó	0,1	0,7	-
Ej. Comp. 10	B	sensibilización	0,0220	0,260	0,240	0,0090	0,0008	59,529	80,180	0,0120	0,0001	0,012	-	-	-	-	-	-	0,014	0,0007	no pasó	0,1	0,7	-

Algunos de los tochos se calentaron a 1150 °C para realizar una extrusión en caliente y producir tubos de aleación a base de Ni con un diámetro exterior de 130 mm y un espesor de pared de 32 mm (Método de fabricación A).

5 Los otros tochos se calentaron a 1150 °C y se forjaron para tener un diámetro exterior de 180 mm, y las porciones centrales se mecanizaron para hacer agujeros para producir tubos de aleación a base de Ni con un diámetro exterior de 180 mm y un diámetro interior de 70 mm. (Método de fabricación B).

10 El tipo de tratamiento térmico realizado en cada tubo de aleación a base de Ni se indica en la columna "Tratamiento térmico final" en la Tabla 1. Los tubos de aleación a base de Ni con "tratamiento térmico especial" en esta columna se sometieron a un tratamiento en solución a 1060 °C y a continuación se sometieron a un tratamiento térmico especial, donde se mantuvieron a 715 °C durante 600 minutos. Los tubos de aleación a base de Ni con "tratamiento en solución" en esta columna solo se sometieron a tratamiento en solución a 1060 °C. Los tubos de aleación a base de Ni con "sensibilización" en esta columna se sometieron a un tratamiento en solución a 1060 °C y a continuación se sometieron a sensibilización, donde se mantuvieron a 715 °C durante 180 minutos.

15 La longitud promedio del eje mayor de las partículas de precipitado del límite de grano y la tasa de aparición de partículas de precipitado grueso para cada tubo de aleación a base de Ni después del tratamiento térmico se midió de acuerdo con el método descrito en relación con la realización.

20 La resistencia a la corrosión del límite de grano de cada tubo de aleación a base de Ni después del tratamiento térmico se evaluó de acuerdo con la norma ASTM A 262 C. Se determinó que un ejemplo con una tasa de corrosión de 1 mm/año o inferior pasaba la prueba, y se determinó que un ejemplo con una velocidad superior a 1 mm/año no pasaba la prueba. Los resultados se muestran en la Tabla 1 anterior.

25 Se tomó una placa con un espesor de 26 mm, un ancho de 50 mm y una longitud de 200 mm de cada tubo de aleación a base de Ni después del tratamiento térmico, y se sometió a laminación en frío con una reducción en el área del 30 % para producir una muestra de prueba de tensión compacta (en adelante denominada muestra de prueba TC) con un espesor de 0,7 pulgadas. Se aplicó una carga repetidamente a cada muestra de prueba de TC en la atmósfera para introducir una grieta previa de fatiga con una longitud total de 1 mm. Además, se sumergió en un refrigerante simulado primario de RAP (a 360 °C con 500 ppm de B, 2 ppm de Li, con una concentración de oxígeno disuelto de 5 ppb o inferior y una concentración de hidrógeno disuelto de 30cc/kg de H₂O), y se aplicaron cargas que tenían diferentes factores de intensidad de tensión con un límite superior de 24 MPa√m y un límite inferior de 17,5 MPa√m, donde el factor de intensidad de tensión se modificó por una onda triangular con una frecuencia de 0,1 Hz, para introducir una grieta previa de fatiga en el medio ambiente. A continuación, se realizaron pruebas de propagación de grietas por ACT donde se aplicó una carga constante con un factor de intensidad de tensión de 25 MPa√m a la muestra de prueba, que se mantuvo de esta manera durante 3000 horas.

30 Las Figs. 5 y 6 ilustran cómo evaluar la tasa de propagación de grietas por ACT. La Fig. 5 es una vista esquemática en planta de una muestra de prueba de TC después de la prueba. Después de la prueba, en la atmósfera, la muestra de prueba de TC se forzó a romperse a lo largo de la línea VI-VI en la Fig. 5. La Fig. 6 es una vista esquemática de la superficie de fractura.

35 La tasa de propagación de grietas por ACT en el límite de grano propagada por ACT se evaluó observando la superficie de fractura. La tasa se determinó dividiendo el área del ACT en el límite de grano por el ancho de propagación de la grieta en una imagen MEB de la superficie de fractura para calcular la longitud promedio de la grieta y a continuación dividiéndola por el tiempo de prueba para proporcionar una tasa (mm/s). Se determinó que un ejemplo con una tasa de propagación de grietas por ACT de 1×10^{-9} mm/s o inferior era bueno, mientras que un ejemplo con una tasa superior a 1×10^{-9} mm/s se determinó que era pobre.

40 Los resultados se muestran en la Tabla 1 anterior. Con referencia a la Tabla 1, en cada uno de los tubos de aleación a base de Ni de los Ejemplos inventivos 1 a 12, el contenido de los elementos fue apropiado y la composición química satisfacía la Ecuación (1). En cada uno de los tubos de aleación a base de Ni de los Ejemplos inventivos 1 a 12, la longitud promedio del eje mayor de las partículas de precipitado del límite de grano fue de 0,8 μm o inferior y la tasa de aparición de partículas de precipitado grueso por micrómetro de límite de grano fue inferior a 3,0. En cada uno de los tubos de aleación a base de Ni de los Ejemplos inventivos 1 a 12, la tasa de propagación de grietas por ACT fue de 1×10^{-9} mm/s o inferior.

45 Los tubos de aleación a base de Ni de los Ejemplos inventivos 2 y 9 no se sometieron a un tratamiento térmico especial y, por lo tanto, no precipitó M₂₃C₆ en los límites de grano. Aunque estos tubos de aleación a base de Ni tenían tasas muy bajas de propagación de grietas por ACT, se estima que son algo inferiores en términos de susceptibilidad de iniciación del ACT.

50 En cada uno de los tubos de aleación a base de Ni de los Ejemplos comparativos 1 y 2, la tasa de propagación de grietas por ACT fue superior a 1×10^{-9} mm/s. Esto se debe presumiblemente a que la longitud promedio del eje mayor de las partículas de precipitado del límite de grano fue mayor de 0,8 μm. La longitud promedio del eje mayor fue grande presumiblemente porque el contenido demasiado bajo de Mo provocó la precipitación de una gran

cantidad de $M_{23}C_6$ o porque la ecuación (1) no se satisfacía y, por lo tanto, precipitaron grandes cantidades de carbonitruros.

5 En los tubos de aleación a base de Ni del Ejemplo comparativo 3, la tasa de propagación de grietas por ACT fue superior a 1×10^{-9} mm/s. Esto se debe presumiblemente a que la longitud promedio del eje mayor de las partículas de precipitado del límite de grano fue mayor de $0,8 \mu\text{m}$. La longitud promedio del eje mayor fue grande presumiblemente porque la ecuación (1) no se satisfacía y, por lo tanto, precipitaron grandes cantidades de carbonitruros.

10 En el tubo de aleación a base de Ni del Ejemplo comparativo 4, la tasa de propagación de grietas por ACT fue superior a 1×10^{-9} mm/s. Esto se debe presumiblemente a que la tasa de aparición de partículas de precipitado grueso por micrómetro de límite de grano fue de 3,0 o más. La tasa de aparición de partículas de precipitado grueso fue alta presumiblemente porque la ecuación (1) no se satisfacía y, por lo tanto, precipitaron grandes cantidades de carbonitruros.

15 En el tubo de aleación a base de Ni del Ejemplo comparativo 5, la tasa de propagación de grietas por ACT fue superior a 1×10^{-9} mm/s. Esto se debe presumiblemente a que la longitud promedio del eje mayor de las partículas de precipitado del límite de grano fue mayor de $0,8 \mu\text{m}$. La longitud promedio del eje mayor fue grande presumiblemente porque el contenido demasiado alto de Mo provocó que una gran cantidad de fase de Laves precipitara en los límites de grano, o porque la ecuación (1) no se satisfacía y, por lo tanto, precipitaron grandes cantidades de carbonitruros.

20 En el tubo de aleación a base de Ni del Ejemplo comparativo 6, la tasa de propagación de grietas por ACT fue superior a 1×10^{-9} mm/s. Esto se debe presumiblemente a que la longitud promedio del eje mayor de las partículas de precipitado del límite de grano fue mayor de $0,8 \mu\text{m}$. La longitud promedio del eje mayor fue grande presumiblemente porque la ecuación (1) no se satisfacía y, por lo tanto, precipitaron grandes cantidades de carbonitruros.

25 En el tubo de aleación a base de Ni del Ejemplo comparativo 7, la tasa de propagación de grietas por ACT fue superior a 1×10^{-9} mm/s. Esto se debe presumiblemente a que la longitud promedio del eje mayor de las partículas de precipitado del límite de grano era superior a $0,8 \mu\text{m}$, o porque la tasa de aparición de partículas de precipitado grueso por micrómetro de límite de grano fue de 3,0 o más. Estas condiciones se produjeron presumiblemente porque el contenido demasiado bajo de Mo provocó la precipitación de una gran cantidad de $M_{23}C_6$.

30 Los tubos de aleación a base de Ni de los Ejemplos comparativos 8 a 10 fueron los mismos que los tubos de aleación a base de Ni de los Ejemplos inventivos 1, 8 y 10, excepto por que el tratamiento térmico especial fue reemplazado por sensibilización. En cada uno de estos tubos de aleación a base de Ni, la longitud promedio del eje mayor de las partículas de precipitado del límite de grano fue inferior a $0,8 \mu\text{m}$ y la tasa de aparición fue baja. Sin embargo, la sensibilización produjo capas agotadas de Cr, lo que resultó en una pobre resistencia a la corrosión del límite de grano. Esto demuestra que la resolución de capas agotadas de Cr por el tratamiento térmico especial es efectiva.

35 La Fig. 7 es un diagrama de dispersión que muestra la relación entre el valor de Fn y la tasa de propagación de grietas por ACT. Como se muestra en la Fig. 7, la tasa de propagación de grietas por ACT es de 1×10^{-9} mm/s o inferior si el valor de Fn es de -0,0020 o superior.

Aplicabilidad industrial

40 La presente invención se puede usar adecuadamente en una tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear utilizada en agua a alta temperatura y alta presión, tal como un tubo de boquilla de MAVC o un tubo corto para un reactor de agua en ebullición (RAE).

REIVINDICACIONES

1. Una tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear que tiene un espesor de pared de 15 a 55 mm, que tiene una composición química, en % en masa, de:

- 5
 0,010 a 0,025 % de C;
 0,10 a 0,50 % de Si;
 0,01 a 0,50 % de Mn;
 hasta 0,030 % de P;
 10 hasta 0,002 % de S;
 52,5 a 65,0 % de Ni;
 20,0 a 35,0 % Cr;
 0,03 a 0,30 % Mo;
 hasta 0,018 % de Co;
 15 hasta 0,015 % de Sn;
 0,005 a 0,050 % de N;
 0 a 0,300 % de Ti;
 0 a 0,200 % de Nb;
 0 a 0,300 % de Ta;
 20 0 % o más y menos del 0,03 % de Zr; y
 el resto es Fe e impurezas,

en el que la tubería o tubo de aleación a base de Ni tiene una microestructura que es una fase única austenítica, y la composición química satisface la siguiente ecuación, la ecuación (1):

25

$$-0,0020 \leq [N]/14 - \{[Ti]/47,9 + [Nb]/92,9 + [Ta]/180,9 + Zr/91,2\} \leq 0,0015$$
 Ec. (1),

en el que, para los símbolos del elemento en la Ec. (1), se sustituyen los contenidos de los elementos correspondientes en % en masa.

2. Tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear según la reivindicación 1, en el que:

- 35 la tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear tiene un límite de grano con una pluralidad de partículas precipitadas en el límite de grano precipitadas sobre él;
 el promedio de longitudes de eje mayor de la pluralidad de partículas precipitadas del límite de grano es de 0,8 μm o inferior; y
 algunas de la pluralidad de partículas precipitadas del límite de grano que tienen una longitud del eje mayor de 0,8 μm o superior por micrómetro del límite de grano es inferior a 3,0.

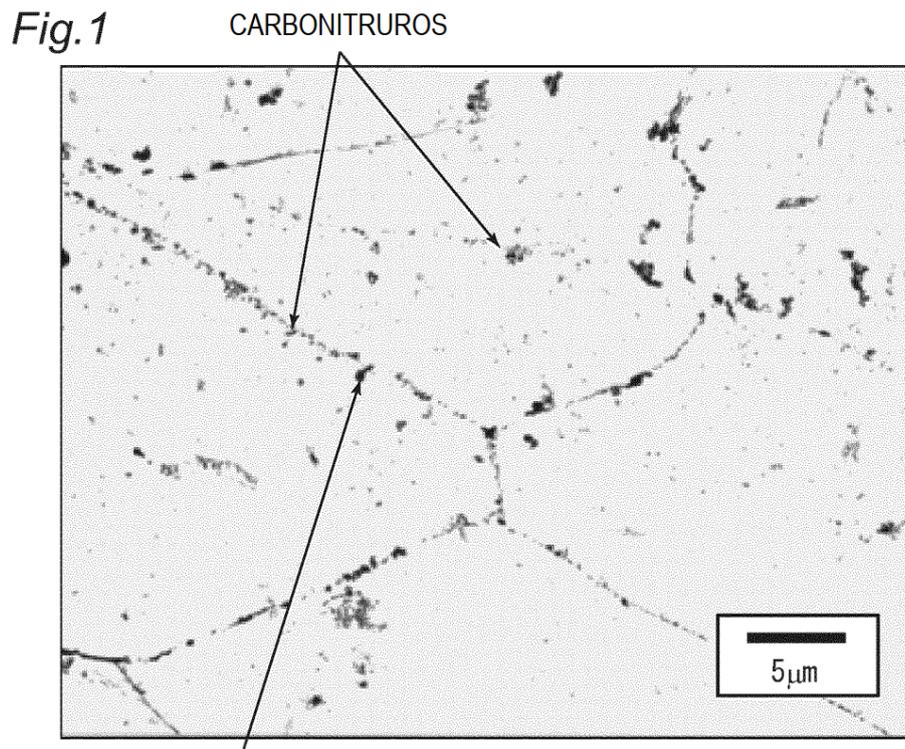
3. La tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear según la reivindicación 2, en el que las partículas de precipitado del límite de grano incluyen tanto un carbonitruro como $M_{23}C_6$, y no tiene una capa agotada de Cr.

4. La tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición química incluye uno o dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste, en % en masa, en:

- 50 0,005 a 0,300 % de Ti;
 0,001 a 0,200 % de Nb;
 0,001 a 0,300 % de Ta; y
 no menos del 0,001 % y menos del 0,03 % de Zr.

5. La tubería o tubo de aleación a base de Ni para energía nuclear según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una velocidad de corrosión evaluada de acuerdo con la norma ASTM A 262 C es de 1 mm/año o menos.

55



ALGUNOS DE LOS PRECIPITADOS DE LÍMITE DE GRANOS SON $M_{23}C_6$

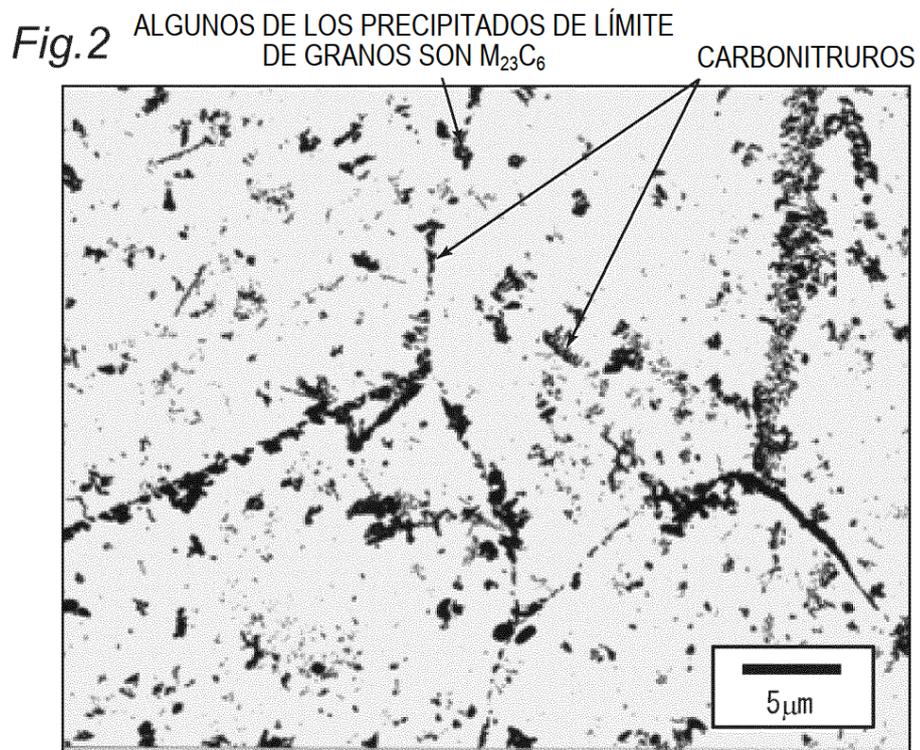


Fig.3

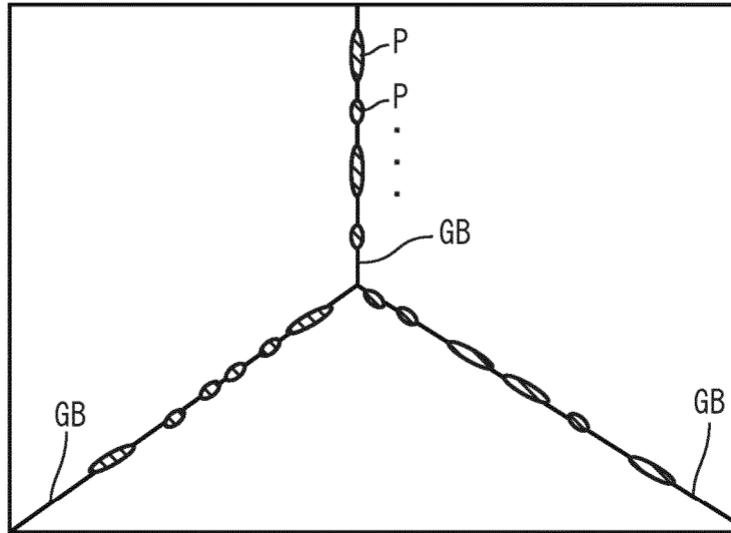


Fig.4

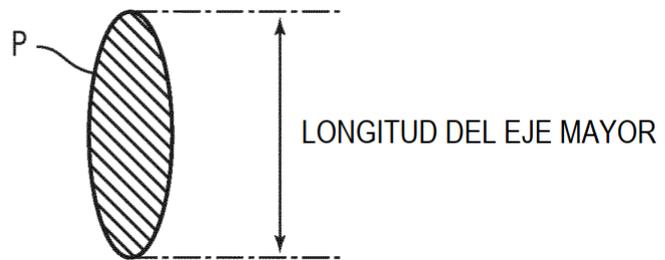


Fig.5



Fig.6

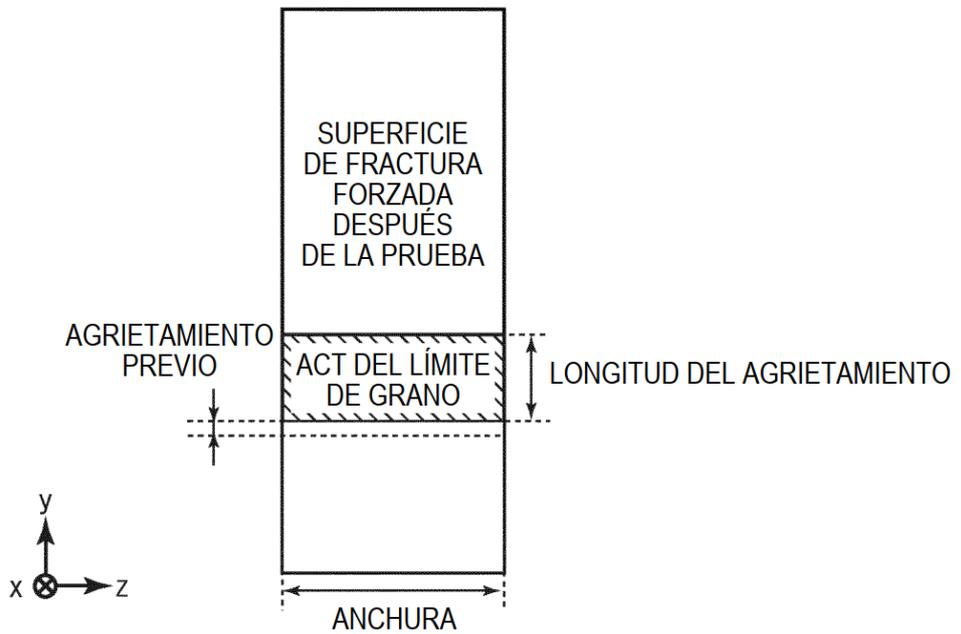


Fig.7

