

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 719**

51 Int. Cl.:

C22F 1/10 (2006.01)

C22C 19/05 (2006.01)

C22C 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2018 PCT/JP2018/043878**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2019 WO19107456**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2018 E 18883203 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024 EP 3719165**

54 Título: **Método para fabricar aleación basada en Ni y aleación basada en Ni**

30 Prioridad:

28.11.2017 JP 2017228397

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

02.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TAKAGI, TAKAMITSU;
TERUNUMA, MASAÁKI y
TAKEDA, KIYOKO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 980 719 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

Método para fabricar aleación basada en Ni y aleación basada en Ni

Sector de la técnica

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de una aleación a base de Ni y a una aleación a base de Ni.

Estado de la técnica

10 Los componentes utilizados en instalaciones de refinería de petróleo, plantas químicas e instalaciones de generación de energía geotérmica, etc., están expuestos a un ambiente corrosivo de alta temperatura que contiene sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, diversas soluciones ácidas y similares. El ambiente corrosivo de alta temperatura puede alcanzar los 1.100 °C como máximo. Por lo tanto, se requiere una excelente resistencia a altas temperaturas, así como una resistencia a la corrosión excelente, de los componentes que se utilizarán en las instalaciones en ambientes corrosivos de alta temperatura.

15 Se conoce una aleación a base de Ni que contiene una gran cantidad de Cr y Mo como material utilizable en dichas instalaciones. Esta aleación a base de Ni presenta una resistencia a la corrosión excelente gracias a que contiene Cr y Mo.

20 Mientras tanto, la aleación a base de Ni contiene múltiples tipos de elementos de aleación. Por lo tanto, en el proceso de colada de la aleación líquida fundida, los elementos de aleación pueden concentrarse entre las ramificaciones secundarias de la dendrita que se genera durante la solidificación. En esta ocasión, se produce segregación en las aleaciones a base de Ni. En particular, es probable que se segregue Mo, que tiene el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión. Tras la segregación de Mo, la resistencia a la corrosión de la aleación a base de Ni se deteriora.

25 La publicación de solicitud internacional n.º WO2010/038680 (literatura de patente 1) propone un método para suprimir la segregación en aleaciones a base de Ni. En esta literatura, una aleación líquida de aleación a base de Ni se funde mediante fundición al vacío. A continuación, la aleación líquida se vacía para producir un material de partida de la aleación a base de Ni. Además, según sea necesario, el material de partida de la aleación a base de Ni se somete a una fundición secundaria, tal como la refundición por arco al vacío (VAR) o la refundición por electroescoria (ESR), para lograr efectos adicionales de supresión de la segregación. A continuación, el material de partida de la aleación a base de Ni se somete a un tratamiento de homogeneización de 1160 a 1220 °C durante 1 a 100 horas. La bibliografía de la patente 1 establece que, como resultado de esto, se suprime la segregación de la aleación a base de Ni.

30 La bibliografía de la patente 3 divulga una superaleación a base de Ni que consiste en, en peso, <=0,10 % de C, <=0,5 % de Si, <=0,5 % de Mn, 20,0-23,0 % de Cr, 8,0-10,0 % de Mo, 3,15-4,15 % de Nb, <= 0,4% de Ti, <=5,0 % de Fe y se funde el resto de Ni con impurezas inevitables. Dicha aleación se enfría a 1.250 °C a una velocidad de enfriamiento promedio >=10 °C/min a partir de la temperatura de su línea de fase líquida mediante el control del agua de enfriamiento, etc. La aleación se enfría de 1.250 a 1.100 °C a una velocidad de enfriamiento promedio <= 5 °C/min por el paso, etc., a través de un horno de conservación de calor. Dicha aleación también se enfría rápidamente desde 35 1.100-700 °C a una velocidad de enfriamiento promedio de 30 °C/min mediante enfriamiento con agua, etc. Mediante este método, la superaleación a base de Ni sin compuestos intermetálicos se puede obtener en bruto de colada.

Lista de menciones

Bibliografía de la patente

Documento de patente 1: N.º de publicación de solicitud internacional WO2010/038680

40 Documento de patente 2: N.º de publicación de la solicitud de patente japonesa 60-211029

Documento de patente 3: JP H01 136939 A

Compendio de la invención

Problema técnico

45 En el documento de patente 1, después de realizar la fundición primaria mediante fundición al vacío y además, según sea necesario, realizar la fundición secundaria tal como VAR o ESR, se realiza un tratamiento de homogeneización de largas horas. Por eso, cuando se adopta el método de producción del documento de patente 1, el coste de producción puede aumentar. Por lo tanto, en la aleación a base de Ni, puede existir otro método para reducir la segregación de Mo.

50 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la producción de una aleación a base de Ni, y una aleación a base de Ni, que pueda reducir la segregación de Mo.

Solución al problema

La presente invención es como se describe en las reivindicaciones adjuntas.

Efectos ventajosos de la invención

5 El método para la producción de una aleación a base de Ni según la presente invención puede reducir la segregación de Mo de la aleación a base de Ni. La aleación a base de Ni según la presente invención, en la que se suprime la segregación de Mo, presenta una resistencia a la corrosión excelente.

Descripción de los dibujos

[FIG. 1] La figura 1 es un diagrama esquemático de una aleación a base de Ni durante la solidificación en una etapa de colada.

10 [FIG. 2] La figura 2 es un diagrama para mostrar la relación entre la dendrita de la figura 1 y la concentración de Mo de la aleación a base de Ni.

[FIG. 3] La figura 3 es un diagrama para mostrar la relación entre la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} y la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R en el material de partida de la aleación a base de Ni (material de moldeo) que tiene una composición química de la presente invención.

15 [FIG. 4] La figura 4 es un diagrama para mostrar la relación entre $F1$ (= el lado derecho de la fórmula (1) - el lado izquierdo de la fórmula (1)) y la velocidad de corrosión en la aleación a base de Ni que tiene una composición química de la presente invención.

20 [FIG. 5A] La figura 5A es una imagen de observación de la microestructura de una aleación a base de Ni cuando se realiza la elaboración en caliente una vez con una proporción de reducción del área del 44,6 % en un proceso de reducción de la segregación.

[FIG. 5B, la figura 5B es una imagen de observación de la microestructura de una aleación a base de Ni cuando se lleva a cabo elaboración en caliente una vez con una proporción de reducción del área del 31,3 % en una etapa de reducción de la segregación.

[FIG. 6] La figura 6 es una imagen de EPMA en una aleación a base de Ni según una segunda realización.

25 [FIG. 7] La figura 7 es un diagrama que muestra la relación entre $F2 = (Ca + Nd + B)/S$ en una aleación a base de Ni y el área de reducción después de la fracción (%) cuando se lleva a cabo un ensayo de tracción a una velocidad de conformación de 10/s a una temperatura de 900 °C en la atmósfera.

Descripción de las realizaciones

30 Los autores de la presente invención han considerado que para conseguir una resistencia a la corrosión excelente en un ambiente corrosivo a alta temperatura, es adecuada una aleación a base de Ni que tenga un alto contenido de Mo y, específicamente, una aleación a base de Ni con una composición química que consiste en: % en masa, C: el 0,100 % o menos, Si: el 0,50 % o menos, Mn: el 0,50 % o menos, P: el 0,015 % o menos, S: el 0,0150 % o menos, Cr: del 20,0 al 23,0 %, Mo: del 8,0 al 10,0 %, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Nb y Ta: del 3,150 al 4,150 %, Ti: del 0,05 al 0,40 %, Al: del 0,05 al 0,40 %, Fe: del 0,05 al 5,00, N: el 0,100 % o menos, O: el 35 0,1000 % o menos, Co: del 0 al 1,00 %; Cu: del 0 al 0,50 %, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B: del 0 al 0,5000 %, siendo adecuado el resto de Ni e impurezas. A continuación, los autores de la presente invención llevaron a cabo una investigación y un estudio sobre el método para reducir la segregación de Mo en una aleación basada en Ni con alto contenido de Mo que tiene la composición química descrita anteriormente. Como resultado, las presentes invenciones han obtenido los siguientes hallazgos.

40 [Relación entre la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita y la velocidad de solidificación mediante enfriamiento en el proceso de colada]

La distribución de concentración de Mo en la aleación a base de Ni que tiene la composición química descrita anteriormente tiene una correlación con la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita que se forma en una etapa de solidificación final en la etapa de colada.

45 La figura 1 es un diagrama esquemático de una aleación a base de Ni mientras se solidifica en una etapa de colada. En referencia a la figura 1, se enfría una aleación líquida en un molde 13 de modo que la solidificación avanza en la etapa de colada. Específicamente, una porción en las proximidades del molde 13 se solidifica y, de este modo, progresa la formación de una fase 11 sólida. Además, en una fase 10 líquida, se forman la dendrita 12 en la porción en la que progresa la solidificación.

50 La figura 2 es un diagrama para mostrar la relación entre la dendrita 12 en la figura 1 y la concentración de Mo en una aleación a base de Ni. En referencia a la figura 2, en la distribución de la concentración de Mo en el material de partida

de la aleación a base de Ni (material de moldeo) después de la fundición, una porción en la que la concentración de Mo es alta se define como una parte de segregación positiva de la segregación de Mo, y una porción en la que la concentración de Mo es baja se define como una parte de segregación negativa de la segregación de Mo. A continuación, la separación entre segregaciones de Mo adyacentes (espacio entre las partes de segregación positiva, o espacio entre partes de segregación negativa) se define como una distancia D_s entre segregaciones de Mo. Como se muestra en la figura 2, la distancia entre segregaciones de Mo D_s corresponde a la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} . En la figura 2, como ejemplo, la distancia entre segregaciones de Mo D_s coincide con la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} .

La figura 3 es un diagrama para mostrar la relación entre la separación D_{II} de las ramificaciones secundarias de la dendrita y la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R en un material de partida de la aleación a base de Ni (material de moldeo) que tiene la composición química descrita anteriormente. La figura 3 se ha obtenido con el método siguiente. Se fundió una aleación líquida de aleación a base de Ni. A continuación, la aleación líquida se enfrió a la temperatura normal (25 °C) a diversas velocidades de solidificación mediante enfriamiento V_R para producir una pluralidad de materiales de partida (lingotes) de aleaciones a base de Ni con la composición química descrita anteriormente. En este experimento, la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R se definió como una velocidad de enfriamiento promedio (°C/min) en un intervalo de temperatura de la solución líquida desde la temperatura al inicio de la colada hasta la temperatura en la compleción de la solidificación (la temperatura en la compleción de la solidificación es 1.290 °C). La temperatura de la aleación a base de Ni durante el enfriamiento se midió con un termopar consumible.

Aquí, en la presente descripción, una sección perpendicular a la dirección longitudinal del material de partida de la aleación a base de Ni se define como una "sección transversal", y la anchura del material de partida de la aleación a base de Ni en la sección transversal se define como W . Cuando la sección transversal es de forma rectangular, el lado largo de la sección transversal se define como la anchura W . Cuando la sección transversal es de forma circular, el diámetro se define como la anchura W . Además, en la sección transversal, una región a una profundidad de $W/4$ en la dirección de la anchura W desde una superficie perpendicular a la dirección de la anchura W se define como una "posición de profundidad de $W/4$ ".

El material de partida de la aleación a base de Ni producido se cortó en una dirección perpendicular a la dirección longitudinal. A continuación, se midió la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} (μm) en una posición de profundidad de $W/4$ de la sección transversal. Específicamente, se recogió una muestra de la posición de profundidad de $W/4$. De la superficie de la muestra, se realizó un pulido a espejo en una superficie en paralelo con la sección transversal descrita anteriormente, y después se realizó sobre la misma un grabado mediante agua regia. La superficie grabada se observó mediante un microscopio óptico con un aumento de 400 veces para generar una imagen fotográfica de un campo de visión de observación de $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$. Utilizando la imagen fotográfica obtenida, se midió la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita (μm) en 20 ubicaciones arbitrarias dentro del campo de visión de observación. Un promedio de la separación medida de las ramificaciones secundarias de la dendrita se definió como una separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} (μm). La figura 3 se creó utilizando la velocidad de solidificación mediante enfriamiento obtenida V_R y la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} .

En referencia a la figura 3, en el material de partida de la aleación a base de Ni de la composición química descrita anteriormente, la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} se vuelve más estrecho a medida que aumenta la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R . A partir del resultado de la figura 3, en el material de partida de la aleación a base de Ni de la composición química descrita anteriormente, la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} (μm) se puede definir mediante la fórmula siguiente (A) utilizando la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R (°C/min).

$$D_{II} = 182V_R^{-0.294} \quad (A)$$

[Distancia de difusión del Mo en el tratamiento térmico]

Supongamos un caso en el que el material de partida de la aleación a base de Ni producido mediante una etapa de colada se somete a tratamiento térmico. En este momento, la distancia de difusión del Mo en el material de partida de la aleación a base de Ni se puede definir de la siguiente manera.

La ecuación de difusión se define mediante la fórmula siguiente (B):

$$\sigma^2 = 2D \times t \quad (B)$$

donde, σ en la fórmula (B) es una distancia promedio sobre la cual el Mo se mueve en el tiempo t (h) en el material de partida de la aleación a base de Ni de la composición química descrita anteriormente (en lo sucesivo denominada distancia de difusión: la unidad es μm). Además, D en la fórmula (B) es un coeficiente de difusión del Mo y se define mediante la ecuación de Arrhenius de la fórmula (C):

$$D = D_0 \exp(-Q/R(T+273)) \quad (C)$$

donde Q en la fórmula (C) es la energía de activación de la difusión del Mo. Además, R es la constante de los gases y T es la temperatura (°C). D₀ es una constante (factor preexponencial) del Mo en la aleación a base de Ni.

D₀ se determinó mediante el experimento siguiente. Un material de partida de la aleación a base de Ni con la composición química descrita anteriormente se sometió a tratamiento térmico a 1.248 °C durante 48 horas. A continuación, se determinó la distancia de difusión σ del Mo en la aleación a base de Ni después del tratamiento térmico. Más específicamente, se realizó el experimento siguiente. Según el método, se midió la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} del material de partida de la aleación a base de Ni antes del tratamiento térmico. Después de la medición, el material de partida de la aleación a base de Ni se mantuvo a una temperatura de mantenimiento de 1.248 °C. En este momento se realizó el tratamiento térmico durante diversos tiempos de mantenimiento. Después del tratamiento térmico, se midió la diferencia de concentración de Mo entre la parte de segregación positiva de Mo y la parte de segregación negativa de Mo en una posición de profundidad de W/4 del material de partida de la aleación a base de Ni. La diferencia de concentración de Mo entre la parte de segregación positiva y la parte de segregación negativa para cada tiempo de mantenimiento en el tratamiento térmico. A continuación, se determinó el tiempo de mantenimiento t en el que la diferencia de concentración llega a ser del 1,0 % en masa o menos. Obsérvese que todas las separaciones de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} de la aleación a base de Ni del material de partida de la aleación a base de Ni utilizado en el ensayo fueron 120,6 μm. Dado que la distancia de difusión del Mo se da como σ = D_{II}/2, la distancia de difusión del Mo σ fue 60,3 μm. Como resultado del ensayo descrito anteriormente, cuando se realizó el tratamiento térmico a una temperatura de mantenimiento de 1.248 °C y durante un tiempo de mantenimiento t de 48 horas, la diferencia de concentración entre la parte de segregación positiva y la parte de segregación negativa de Mo llegó a ser el 1,0 % en masa o menos.

A partir del elemento obtenido mediante el experimento descrito anteriormente (el resultado experimental que indica que cuando la distancia de difusión σ es 60,3 μm, si la temperatura T = 1.248 °C y el tiempo de mantenimiento t = 48 horas, la diferencia de concentración entre la segregación positiva parte y la parte de segregación negativa de Mo es el 1,0 % en masa o menos), la energía de activación de Mo Q = 240 kJ/mol en un intervalo de 1.050 a 1.360 °C, y la fórmula (B) y la fórmula (C), la distancia de difusión σ del Mo a la temperatura de mantenimiento T (°C) y durante el tiempo de mantenimiento t (h) será como se muestra en la fórmula siguiente (D). Obsérvese que, con respecto a la energía de activación, el valor de la energía de activación del Mo en el intervalo de temperatura descrito anteriormente en un acero austenita se sustituye por el valor de la energía de activación del Mo en la aleación a base de Ni.

[Expresión 2]

$$\sigma = 1,16 \times 10^5 \sqrt{\exp\left(\frac{-2,89 \times 10^4}{T+273}\right) \cdot t} \quad (D)$$

[Relación entre la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} y la distancia de difusión σ del Mo]

Con referencia a las fórmulas (A) y (D), si la distancia de difusión σ del Mo en el tratamiento térmico, definida mediante la fórmula (D), llega a ser no menor que la mitad de la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II}, definida mediante la fórmula (A), (es decir, la distancia entre segregaciones de Mo D_s), es concebible que la segregación de Mo pueda mejorarse mediante tratamiento térmico. Es decir, si la temperatura de mantenimiento T (°C), el tiempo de mantenimiento t (h) y la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R (°C/min) cumplen la fórmula (O), la segregación de Mo se reducirá lo suficiente en el tratamiento térmico.

[Expresión 3]

$$V_R^{-0,294} \leq 1,27 \times 10^3 \sqrt{\exp\left(\frac{-2,89 \times 10^4}{T+273}\right) \cdot t} \quad (O)$$

[Mejora adicional de la segregación de Mo mediante elaboración en caliente]

Realizar una elaboración en caliente en un material de partida de la aleación a base de Ni antes del tratamiento térmico permitirá que la distancia D_s entre segregaciones de Mo se reduzca aún más antes del tratamiento térmico. Porque la ramificación de la dendrita crece extendiéndose en una dirección normal de la superficie del material de partida de la aleación a base de Ni, como se muestra en la figura 1. En la elaboración en caliente, la reducción por laminación se aplica en una dirección normal de la superficie del material de partida de la aleación a base de Ni. Por eso, cuando se realiza la elaboración en caliente, la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} (es decir, la distancia D_s entre segregaciones de Mo) disminuye en comparación con el caso en que no se realiza la elaboración en caliente. Por lo tanto, cuando el tratamiento térmico se realiza a la misma temperatura de mantenimiento T (°C) y durante el mismo tiempo de mantenimiento t (h), resulta más fácil reducir la segregación de Mo en el caso en que la elaboración en caliente se realiza antes del tratamiento térmico, que en el caso en que no se realiza la elaboración en caliente antes del tratamiento térmico.

5 Aquí, supongamos que la elaboración en caliente se realiza con una reducción del área Rd en el material de partida de la aleación a base de Ni después de la etapa de colada, y el tratamiento térmico se realiza en el material de partida de la aleación a base de Ni después de la elaboración en caliente. En este caso, se infiere que la distancia entre segregaciones Mo Ds disminuye en una cantidad correspondiente a la reducción del área Rd. Por el contrario, se puede considerar que la distancia de difusión del Mo σ en el tratamiento térmico se extiende en una cantidad correspondiente a la reducción del área Rd.

Teniendo en cuenta los elementos descritos anteriormente, cuando se realiza la elaboración en caliente con una reducción del área Rd antes del tratamiento térmico, se cumple la fórmula siguiente (E) basada en la fórmula (D).

[Expresión 4]

$$10 \quad \sigma = 1,16 \times 10^5 \sqrt{\left(1 - \frac{Rd}{100}\right)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-2,89 \times 10^4}{T+273}\right) \cdot t} \quad (E)$$

15 Según el estudio descrito anteriormente, realizar una elaboración en caliente antes del tratamiento térmico facilitará aún más la reducción de la segregación de Mo. Aquí, se presenta una serie de tratamientos en los que se realiza la elaboración en caliente y, además, se realiza un tratamiento térmico después de la elaboración en caliente (es decir, un tratamiento combinado de elaboración en caliente de una sola vez y un tratamiento térmico de una sola vez que se realiza después de la elaboración en caliente) se define como "tratamiento complejo". Cuando el tratamiento complejo se realiza una o más veces repetidamente sobre el material de partida de la aleación a base de Ni, la fórmula (1) se mantiene basada en la fórmula (E):

[Expresión 5]

$$20 \quad V_R^{-0,254} \leq 1,27 \times 10^3 \sum_{n=1}^N \sqrt{\left(1 - \frac{Rd_{n-1}}{100}\right)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-2,89 \times 10^4}{T_n+273}\right) \cdot t_n} \quad (1)$$

20 donde, cada símbolo en la fórmula (1) indica lo siguiente.

V_R : Velocidad de solidificación mediante enfriamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) en la etapa de colada

T_n : Temperatura de mantenimiento ($^{\circ}\text{C}$) en el enésimo tratamiento térmico

t_n : Tiempo de mantenimiento (h) a la temperatura de mantenimiento en el enésimo tratamiento térmico

25 Rd_{n-1} : Proporción acumulada de reducción del área (%) del material de partida de la aleación a base de Ni antes del enésimo tratamiento térmico

N : Número total de tratamientos térmicos.

Aquí, n es un número natural de 1 a N y N es un número natural.

La proporción acumulada de reducción del área Rd_{n-1} se define mediante la fórmula siguiente (F):

$$30 \quad Rd_{n-1} = (1 - (S_{n-1}/S_0)) \times 100 \quad (F)$$

30 donde, S_{n-1} indica un área (mm^2) de una sección perpendicular a la dirección longitudinal (una sección transversal) del material de partida de la aleación a base de Ni antes del enésimo tratamiento térmico. S_0 es un área (mm^2) de una sección perpendicular a la dirección longitudinal (una sección transversal) del material de partida de la aleación a base de Ni después de la etapa de colada y antes de la primera elaboración en caliente (es decir, después de la etapa de colada y antes de la etapa de reducción de la segregación). Cuando el material de partida de la aleación a base de Ni que será objeto de S_0 es un lingote, y la sección perpendicular a la dirección longitudinal no es constante en la dirección longitudinal como lo tipifica una forma de pirámide cuadrada truncada, el área S_0 se define de la siguiente manera:

$$35 \quad S_0 = V_0/L$$

donde, V_0 es un volumen (mm^3) del material de partida de la aleación a base de Ni, y L es una longitud (mm) en la dirección longitudinal del material de partida de la aleación a base de Ni.

40 Obsérvese que cuando no se realiza la elaboración en caliente, la proporción acumulada de reducción del área $Rd_{n-1} = 0$ (un material en bruto de colada).

El método de producción de una aleación a base de Ni de la presente invención, que se ha completado basándose en los hallazgos descritos anteriormente, se define en la reivindicación 1 adjunta; y la aleación a base de Ni según la presente invención se define en la reivindicación 5 adjunta. Las realizaciones preferidas de la invención se definen en

las reivindicaciones dependientes.

Aquí, en la presente descripción, "carbonitruro de Nb" es un concepto que incluye carburo de Nb, nitruro de Nb y carbonitruro de Nb, e indica un precipitado cuyo contenido total de Nb, C y N es, en % en masa, el 90 % o más. Además, una longitud máxima de carbonitruro de Nb se refiere a la línea recta más larga de aquellas que conectan dos puntos arbitrarios en una interfaz (límite) entre el carbonitruro de Nb y la fase madre.

De aquí en adelante se describirá un método para la producción de una aleación a base de Ni y una aleación a base de Ni según la presente realización.

[Primera realización]

[Método de producción de aleación a base de Ni]

El método para la producción de una aleación a base de Ni según la presente realización incluye una etapa de colada y una etapa de reducción de la segregación. De aquí en adelante se describirá cada etapa.

[Etapa de colada]

En la etapa de colada, se funde una aleación líquida de material de partida de la aleación a base de Ni, y la aleación líquida se vacía para producir un material de partida de la aleación a base de Ni que tiene la siguiente composición química.

[Composición química]

La composición química del material de partida de la aleación a base de Ni contiene los elementos siguientes. De aquí en adelante, "%" relativo a un elemento significa, a menos que se indique lo contrario, % en masa. Obsérvese que la composición química de una aleación a base de Ni que se produce con el método de producción de una aleación a base de Ni de la presente realización es la misma que la composición química del material de partida de la aleación a base de Ni.

C: el 0,100 % o menos

El carbono (C) está contenido de forma inevitable. Es decir, el contenido de C es superior al 0 %. Cuando el contenido de C es demasiado alto, los carburos tipificados como carburo de Cr precipitan en los límites de los granos como resultado del uso prolongado a alta temperatura. En este caso, se deteriorará la resistencia a la corrosión de la aleación a base de Ni. La precipitación de carburos en los límites de los granos deteriora aún más las propiedades mecánicas, tales como la tenacidad de la aleación a base de Ni. Por lo tanto, el contenido de C es el 0,100 % o menos. El límite superior del contenido de C es preferiblemente el 0,070 %, más preferiblemente el 0,050 %, más preferiblemente el 0,030 %, más preferiblemente el 0,025 % y, más preferiblemente, el 0,023 %. Preferiblemente el contenido en C es lo más bajo posible. Sin embargo, una reducción extrema del contenido de C aumentará el coste de producción. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de C es preferiblemente el 0,001%, más preferiblemente el 0,005 % y aún más preferiblemente el 0,010 %.

Si: el 0,50 % o menos

El silicio (Si) está contenido de forma inevitable. Es decir, el contenido de Si es superior al 0 %. El Si desoxida una aleación a base de Ni. Sin embargo, cuando el contenido de Si es demasiado alto, el Si se combina con Ni o Cr, etc. para formar compuestos intermetálicos o para facilitar la generación de compuestos intermetálicos tales como una fase sigma (fase σ). Como resultado, se deteriora la trabajabilidad en caliente de la aleación a base de Ni. Por lo tanto, el contenido de Si es del 0,50 % o menos. El límite superior del contenido de Si es preferiblemente el 0,40 %, más preferiblemente el 0,30 %, más preferiblemente el 0,25 %, más preferiblemente el 0,20 % y, más preferiblemente, el 0,19 %. El límite inferior del contenido de Si para lograr eficazmente los efectos de desoxidación descritos anteriormente es preferiblemente el 0,01%, más preferiblemente el 0,02% y aún más preferiblemente el 0,04%.

Mn: el 0,50 % o menos

El manganeso (Mn) está contenido de forma inevitable. Es decir, el contenido de Mn es superior al 0 %. El Mn desoxida una aleación a base de Ni. El Mn inmoviliza aún más al S, que es una impureza, como el sulfuro de Mn, lo que mejora la trabajabilidad en caliente de la aleación a base de Ni. Sin embargo, cuando el contenido de Mn es demasiado alto, se facilita la formación de una película de óxido de tipo espinela durante su uso en un entorno de corrosión a alta temperatura, dando como resultado el deterioro de la resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Cuando el contenido de Mn es demasiado alto, se deteriora aún más la trabajabilidad en caliente de la aleación a base de Ni. Por lo tanto, el contenido de Mn es del 0,50 % o menos. El límite superior del contenido de Mn es preferiblemente el 0,40 %, más preferiblemente el 0,30 % y aún más preferiblemente el 0,23%. El límite inferior del contenido de Mn para mejorar eficazmente la trabajabilidad en caliente es preferiblemente el 0,01 %, más preferiblemente el 0,02 %, más preferiblemente el 0,04 %, más preferiblemente el 0,08 % y, más preferiblemente, el 0,12 %.

P: el 0,015 % o menos

5 El fósforo (P) es una impureza. El contenido de P puede ser del 0 %. El P deteriora la tenacidad de una aleación a base de Ni. Por lo tanto, el contenido de P es del 0,015 % o menos. El límite superior del contenido de P es preferiblemente el 0,013%, más preferiblemente el 0,012% y aún más preferiblemente el 0,010 %. Preferiblemente el contenido de P es lo más bajo posible. Sin embargo, una reducción extrema del contenido de P aumentará el coste de producción. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de P es preferiblemente el 0,001 %, más preferiblemente el 0,002 % y aún más preferiblemente el 0,004 %.

S: el 0,0150 % o menos

10 El azufre (S) es una impureza que está contenida de forma inevitable. Es decir, el contenido de S es superior al 0 %. El S deteriora la trabajabilidad en caliente de una aleación a base de Ni. Por lo tanto, el contenido de S es del 0,0150 % o menos. El límite superior del contenido de S es preferiblemente el 0,0100 %, más preferiblemente el 0,0080 %, más preferiblemente el 0,0050 %, más preferiblemente el 0,0020 %, más preferiblemente el 0,0015 %, más preferiblemente el 0,0010 % y, más preferiblemente, el 0,0007 %. Preferiblemente el contenido de S es lo más bajo posible. Sin embargo, una reducción extrema del contenido de S aumentará el coste de producción. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de S desde el punto de vista del coste de producción es preferiblemente del 0,0001 %, y, más preferiblemente, del 0,0002 %.

Cr: del 20,0 % al 23,0 %;

20 El cromo (Cr) mejora la resistencia a la corrosión, tal como la resistencia a la oxidación, la resistencia a la oxidación por vapor de agua y la resistencia a la corrosión a alta temperatura de una aleación a base de Ni. Además, el Cr se combina con el Nb para formar un compuesto intermetálico y precipita en los límites de los granos, lo que mejora la resistencia a la fluencia de una aleación a base de Ni. Cuando el contenido de Cr es demasiado bajo, los efectos descritos anteriormente no pueden lograrse de manera suficiente. Por otra parte, cuando el contenido de Cr es demasiado alto, el carburo de tipo $M_{23}C_6$ precipita en gran cantidad y, de este modo, la resistencia a la corrosión se deteriora bastante. Por lo tanto, el contenido de Cr es del 20,0 al 23,0 %. El límite inferior del contenido de Cr es preferiblemente el 20,5 %, más preferiblemente el 21,0 % y aún más preferiblemente el 21,2%. El límite superior del contenido de Cr es preferiblemente el 22,9%, más preferiblemente el 22,5 %, más preferiblemente el 22,3% y, más preferiblemente, el 22,0 %.

Mo: del 8,0 % al 10,0 %;

30 El molibdeno (Mo) mejora la resistencia a la corrosión de una aleación a base de Ni en entornos de corrosión de alta temperatura. Además, el Mo se disuelve en la matriz y mejora la resistencia a la fluencia de una aleación a base de Ni mediante el endurecimiento de la solución sólida. Como resultado, aumenta la resistencia de la aleación a base de Ni en un entorno de corrosión a alta temperatura. Por otra parte, cuando el contenido de Mo es demasiado alto, la trabajabilidad en caliente se deteriora. Por lo tanto, el contenido de Mo es del 8,0 al 10,0 %. El límite inferior del contenido de Mo es preferiblemente el 8,1%, más preferiblemente el 8,2%, más preferiblemente el 8,3%, más preferiblemente el 8,4% y, más preferiblemente, el 8,5 %. El límite superior del contenido de Mo es preferiblemente el 9,9%, más preferiblemente el 9,5 %, más preferiblemente el 9,2%, más preferiblemente el 9,0 % y, más preferiblemente, el 8,8%.

Uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Nb y Ta: del 3,150 al 4,150 %

40 Tanto el niobio (Nb) como el tantalio (Ta) facilitan la generación de compuestos intermetálicos, lo que contribuye así al endurecimiento por precipitación en los límites de los granos y dentro de los granos. Como resultado, aumenta la resistencia a la fluencia. Cuando el contenido total de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Nb y Ta es demasiado bajo, los efectos descritos anteriormente no pueden lograrse de manera suficiente. Por otra parte, cuando el contenido total de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Nb y Ta es demasiado alto, los precipitados se vuelven gruesos, lo que disminuye la resistencia a la fluencia. Por lo tanto, el contenido total de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Nb y Ta es del 3,150 al 4,150 %. El límite inferior del contenido total de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Nb y Ta es preferiblemente el 3,200 %, más preferiblemente el 3,210 % y aún más preferiblemente el 3,220 %. El límite superior del contenido total de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Nb y Ta es preferiblemente el 4,120 %, más preferiblemente el 4,000 %, más preferiblemente el 3,800 %, más preferiblemente el 3,500 % y, más preferiblemente, el 3,450 %. Obsérvese que es posible que solo el Nb esté contenido y que el Ta no esté contenido. Además, es posible que solo el Ta esté contenido y que el Nb no esté contenido. Pueden estar contenidos tanto el Nb como el Ta. Cuando solo está contenido el Nb entre Nb y Ta, el contenido total descrito anteriormente (del 3,150 al 4,150 %) significa el contenido de Nb. Cuando solo está contenido el Ta entre Nb y Ta, el contenido total descrito anteriormente (del 3,150 al 4,150 %) significa el contenido de Ta.

55 Ti: del 0,05 % al 0,40 %;

El titanio (Ti), junto con el Si, Mn y Al, desoxida una aleación a base de Ni. Además, el Ti junto con el Al forma una fase gamma prima (fase γ'), lo que mejora la resistencia a la fluencia de una aleación a base de Ni en un entorno

ES 2 980 719 T3

corrosivo de alta temperatura. Cuando el contenido de Ti es demasiado bajo, los efectos descritos anteriormente no pueden lograrse de manera suficiente. Por otro lado, cuando el contenido de Ti es demasiado alto, se genera una gran cantidad de carburo y/u óxido, lo que deteriora la trabajabilidad en caliente y la resistencia a la fluencia de una aleación a base de Ni. Por lo tanto, el contenido de Ti es del 0,05 al 0,40 %. El límite inferior del contenido de Ti es preferiblemente el 0,08%, más preferiblemente el 0,10 %, más preferiblemente el 0,13% y, más preferiblemente, el 0,15 %. El límite superior del contenido de Ti es preferiblemente el 0,35 %, más preferiblemente el 0,30 %, más preferiblemente el 0,25 % y, más preferiblemente, el 0,22 %.

Al: del 0,05 % al 0,4 %;

El aluminio (Al), junto con el Si, Mn y Ti, desoxida una aleación a base de Ni. Además, el Al junto con el Ti forma una fase gamma prima (fase γ'), lo que mejora la resistencia a la fluencia de la aleación a base de Ni en un entorno corrosivo de alta temperatura. Cuando el contenido de Al es demasiado bajo, los efectos descritos anteriormente no pueden lograrse de manera suficiente. Por otro lado, cuando el contenido de Al es demasiado alto, se generan inclusiones a base de óxido en gran cantidad, lo que deteriora la trabajabilidad en caliente y la resistencia a la fluencia de una aleación a base de Ni. Por lo tanto, el contenido de Al es del 0,05 % al 0,40 %. El límite inferior del contenido de Al es preferiblemente el 0,06%, más preferiblemente el 0,07% y aún más preferiblemente el 0,08%. El límite superior del contenido de Al es preferiblemente el 0,35 %, más preferiblemente el 0,32 %, más preferiblemente el 0,30 % y, más preferiblemente, el 0,27 %. Obsérvese que, en la presente memoria, el contenido de Al significa el contenido de Al soluble (Al soluble en ácido).

Fe: del 0,05 % al 5,00 %;

El hierro (Fe) sustituye al Ni. Específicamente, el Fe mejora la trabajabilidad en caliente de una aleación a base de Ni. Además, el Fe precipita la fase de Laves en los límites de los granos, lo que fortalece los límites de los granos. Cuando el contenido de Fe es demasiado bajo, los efectos descritos anteriormente no pueden lograrse de manera suficiente. Por otro lado, cuando el contenido de Fe es demasiado alto, la resistencia a la corrosión de una aleación a base de Ni se deteriora. Por lo tanto, el contenido de Fe es del 0,05 al 5,00 %. El límite inferior del contenido de Fe es preferiblemente el 0,10 %, más preferiblemente el 0,50 %, más preferiblemente 1,00 %, más preferiblemente el 2,00 % y, más preferiblemente, el 2,50 %. El límite superior del contenido de Fe es preferiblemente el 4,70 %, más preferiblemente el 4,50 %, más preferiblemente el 4,00 % y, más preferiblemente, el 3,90 %.

N: el 0,100 % o menos

El nitrógeno (N) está contenido de forma inevitable. Es decir, el contenido de N es superior al 0 %. El N estabiliza la austenita en una aleación a base de Ni. Además, el N aumenta la resistencia a la fluencia de una aleación a base de Ni. Sin embargo, cuando el contenido de N es demasiado alto, la trabajabilidad en caliente de la aleación a base de Ni se deteriora. Por lo tanto, el contenido de N es del 0,100 % o menos. El límite superior del contenido de N es preferiblemente el 0,080 %, más preferiblemente el 0,050 %, más preferiblemente el 0,030 % y, más preferiblemente, el 0,025 %. La reducción extrema del contenido de N aumentará el coste de producción. Por lo tanto, desde el punto de vista del coste de producción, el límite inferior del contenido de N es preferiblemente el 0,001%, más preferiblemente el 0,002% y aún más preferiblemente el 0,005 %.

O: el 0,1000 % o menos

El oxígeno (O) es una impureza. El contenido de O puede ser del 0 %. El O genera óxidos, lo que deteriora la trabajabilidad en caliente de una aleación a base de Ni. Por lo tanto, el contenido de O es del 0,1000 % o menos. El límite superior del contenido de O es preferiblemente el 0,0800 %, más preferiblemente el 0,0500 %, más preferiblemente el 0,0300 % y, más preferiblemente, el 0,0150 %. Preferiblemente el contenido de O es lo más bajo posible. Sin embargo, una reducción extrema del contenido de O aumentará el coste de producción. Por lo tanto, desde el punto de vista del coste de producción, el límite inferior del contenido de O es preferiblemente el 0,0001%, más preferiblemente el 0,0002% y aún más preferiblemente el 0,0005 %.

El resto del material de partida de la aleación a base de Ni según la presente invención es níquel (Ni) e impurezas. Obsérvese que, en la presente memoria, una impureza significa un elemento que se mezcla a partir de menas y desechos como materia prima, o del entorno del proceso de producción, etc., cuando la aleación a base de Ni se produce a nivel industrial.

Obsérvese que el Ni estabiliza la austenita en la estructura de una aleación a base de Ni y mejora la resistencia a la corrosión de la aleación a base de Ni. Como se describe anteriormente, el resto de los elementos de la composición química distintos de los descritos anteriormente es Ni e impurezas. El límite inferior del contenido de Ni es preferiblemente el 58,0 %, más preferiblemente el 59,0 % y aún más preferiblemente el 60,0 %.

El material de partida de la aleación a base de Ni de la presente realización puede contener además, en lugar de parte de Ni, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Co y Cu. Tanto el Co como el Cu aumentan la resistencia a altas temperaturas de una aleación a base de Ni.

Co: del 0 al 1,00 %

El cobalto (Co) es un elemento opcional. Es decir, el contenido de Co puede ser del 0 %. Cuando está contenido, el Co aumenta la resistencia a altas temperaturas de una aleación a base de Ni. Cuando el Co está contenido incluso en una pequeña cantidad, se pueden conseguir hasta cierto punto los efectos descritos anteriormente. Sin embargo, cuando el contenido de Co es demasiado alto, la trabajabilidad en caliente de una aleación a base de Ni se deteriora. Por lo tanto, el contenido de Co es del 0 al 1,00 %. El límite superior del contenido de Co es preferiblemente el 0,90 %, más preferiblemente el 0,80 %, más preferiblemente el 0,70 % y, más preferiblemente, el 0,60 %. El límite inferior del contenido de Co es preferiblemente el 0,01%, más preferiblemente el 0,10 %, más preferiblemente el 0,20 % y, más preferiblemente, el 0,30 %.

10 Cu: del 0 al 0,50 %

El cobre (Cu) es un elemento opcional. Es decir, el contenido de Cu puede ser del 0 %. Cuando está contenido, el Cu precipita para aumentar la resistencia a altas temperaturas de una aleación a base de Ni. Cuando el Cu está contenido incluso en una pequeña cantidad, se pueden conseguir hasta cierto punto los efectos descritos anteriormente. Sin embargo, cuando el contenido de Cu es demasiado alto, la trabajabilidad en caliente de una aleación a base de Ni se deteriora. Por lo tanto, el contenido de Cu es del 0 al 0,50 %. El límite superior del contenido de Cu es preferiblemente el 0,45 %, más preferiblemente el 0,40 %, más preferiblemente el 0,30 %, más preferiblemente el 0,20 % y, más preferiblemente, el 0,15 %. El límite inferior del contenido de Cu es preferiblemente el 0,01%, más preferiblemente el 0,02% y aún más preferiblemente el 0,05 %.

20 El material de partida de la aleación a base de Ni de la presente realización puede contener, además, en lugar de parte de Ni, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B.

Por lo menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B: del 0 al 0,5000 % del contenido total.

25 Tanto el calcio (Ca), como el neodimio (Nd) y el boro (B) son elementos opcionales y pueden no estar contenidos. Es decir, el contenido de Ca puede ser del 0 %, el contenido de Nd puede ser del 0 % y el contenido de B puede ser del 0 %. Cuando están contenidos por lo menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B mejoran la trabajabilidad en caliente de una aleación a base de Ni. Dado que es satisfactorio que estén contenidos por lo menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B, por ejemplo, es posible que solo el Ca esté contenido, es posible que solo el Nd esté contenido y es posible que solo el B esté contenido. Pueden estar contenidos Ca y Nd, pueden estar contenidos Ca y B, y pueden estar contenidos Nd y B. Pueden estar contenidos el Ca, Nd y B. Cuando por lo menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B están contenidos incluso en una pequeña cantidad, los efectos descritos anteriormente se pueden lograr hasta cierto punto. Sin embargo, es probable que el Ca, Nd y B sean absorbidos por la escoria mientras se funde la aleación líquida y no es probable que permanezcan en el material de partida de la aleación a base de Ni. Por eso, no es probable que el contenido total de Ca, Nd y B sea superior al 0,5000 %. Por lo tanto, el contenido total de por lo menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B es del 0 al 0,5000 %. El límite superior del contenido total de por lo menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B es preferiblemente el 0,4500 %, y, más preferiblemente, el 0,4200 %. El límite inferior del contenido total de por lo menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B es preferiblemente el 0,0001 %, más preferiblemente el 0,0003 % y aún más preferiblemente el 0,0005 %.

40 Se funde una aleación líquida de modo que la composición química del material de partida de la aleación a base de Ni tenga la composición química descrita anteriormente. La aleación líquida puede fundirse mediante un método bien conocido. La aleación líquida se produce, por ejemplo, mediante fundición en horno eléctrico. La aleación líquida se puede fundir mediante fundición al vacío. Desde el punto de vista del coste de producción, la aleación líquida se funde preferiblemente mediante fundición en horno eléctrico.

45 La aleación líquida fundida se utiliza para producir un material de partida de la aleación a base de Ni que tiene la composición química descrita anteriormente mediante un método de colada. El material de partida de la aleación a base de Ni puede ser un lingote producido mediante un proceso de fabricación de lingotes, o una pieza de moldeo (plancha o bloque) producida mediante un proceso de colada continua.

50 Se puede calcular una velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R desde el estado de una aleación líquida hasta el estado solidificado como material de partida de la aleación a base de Ni en la etapa de colada al medir la separación D_{II} de las ramificaciones secundarias de la dendrita del material de partida de la aleación a base de Ni después de la etapa de colada y antes de la etapa de reducción de la segregación. La separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} se puede medir con el método siguiente. Se recoge una muestra en una posición de profundidad de $W/4$ de una sección perpendicular a la dirección longitudinal (sección transversal) en una posición central en la dirección longitudinal del material de partida de la aleación a base de Ni. Después de realizar el pulido a espejo en una superficie paralela a la sección transversal descrita anteriormente de las superficies de la muestra, se realiza el grabado mediante agua regia. La superficie grabada se observa mediante un microscopio óptico de 400 aumentos para generar una imagen fotográfica de un campo de visión de observación de $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$. Utilizando

la imagen fotográfica obtenida, se mide la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita (μm) en 20 ubicaciones arbitrarias en el campo de visión de observación. Un promedio de la separación medida de las ramificaciones secundarias de la dendrita se define como una separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} (μm).

- 5 Se determina una velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) al sustituir la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} determinada con la fórmula (A).

$$D_{II} = 182V_R^{-0,294} \quad (A)$$

[Etapa de reducción de la segregación]

- 10 En la etapa de reducción de la segregación, se reduce la segregación de Mo en el material de partida de la aleación a base de Ni producido en la etapa de colada. Específicamente, en el material de partida de la aleación a base de Ni producido en la etapa de colada:

- (I) se realiza el tratamiento térmico, o bien
- (II) el tratamiento térmico y el tratamiento complejo después del tratamiento térmico.

- 15 En la presente descripción, "tratamiento complejo" significa una serie de tratamientos en los que se realiza la elaboración en caliente y, además, se realiza el tratamiento térmico después de la elaboración en caliente. En otras palabras, "tratamiento complejo" significa un tratamiento combinado de elaboración en caliente de una sola vez y tratamiento térmico de una sola vez después de la elaboración en caliente. Tratamiento térmico de una sola vez significa un tratamiento en el que un objeto se inserta en un horno de recalentamiento o en un horno de foso y se conserva a una temperatura de mantenimiento predeterminada durante un tiempo de mantenimiento predeterminado, y después se extrae. La elaboración en caliente de una sola vez significa un tratamiento que comienza con la elaboración en caliente sobre un material de partida de la aleación a base de Ni calentado entre 1.000 y 1.300 $^{\circ}\text{C}$ y termina con la elaboración en caliente. Por elaboración en caliente se entiende, por ejemplo, extrusión en caliente, forjado en caliente y laminado en caliente.

- 25 En la etapa de reducción de la segregación, el tratamiento térmico se puede realizar únicamente de una sola vez sin realizar el tratamiento complejo, o el tratamiento complejo se puede realizar únicamente de una sola vez sin realizar el tratamiento térmico. Además, el tratamiento complejo puede realizarse repetidamente en múltiples veces. El tratamiento complejo de una o más veces se puede realizar después del tratamiento térmico de una o más veces. El tratamiento térmico de una o más veces se puede realizar después del tratamiento complejo de una o más veces. En resumen, en la etapa de reducción de la segregación, se puede realizar el tratamiento térmico por lo menos una vez, o el tratamiento térmico por lo menos una vez y el tratamiento complejo por lo menos una vez.

- 35 Después del tratamiento térmico, el tratamiento complejo se puede realizar en el mismo estado, o después del tratamiento térmico, el material de partida de la aleación a base de Ni se puede enfriar una vez y el tratamiento térmico se puede realizar de nuevo, realizando después el tratamiento complejo (es decir, en este caso, el tratamiento térmico, el tratamiento térmico y el tratamiento complejo se realizan en este orden). Además, el tratamiento complejo se puede realizar después del tratamiento térmico y, después, se puede realizar el tratamiento complejo (en este caso, el tratamiento térmico, el tratamiento complejo y el tratamiento complejo se realizan en este orden). El tratamiento térmico y el tratamiento complejo pueden combinarse apropiadamente. Por ejemplo, el orden de realización puede ser en el orden de tratamiento térmico, tratamiento complejo y tratamiento térmico, o en el orden de tratamiento térmico, tratamiento complejo, tratamiento térmico y tratamiento complejo. De aquí en adelante se describirá la elaboración en caliente durante el tratamiento térmico y el tratamiento complejo.

[Tratamiento térmico]

- 45 En el n -ésimo tratamiento térmico, el material de partida de la aleación a base de Ni producido en la etapa de colada se conserva a una temperatura de mantenimiento T_n ($^{\circ}\text{C}$) durante un tiempo de mantenimiento t_n (h). Donde, n es 1 a N (N es un número natural), la temperatura de mantenimiento T_n significa la temperatura de mantenimiento ($^{\circ}\text{C}$) del n -ésimo tratamiento térmico (incluido el tratamiento térmico de lo descrito anteriormente (I) y el tratamiento térmico de lo descrito anteriormente (II)), el tiempo de mantenimiento t_n significa el tiempo de mantenimiento (h) del n -ésimo tratamiento térmico. N es un número total del tratamiento térmico de lo descrito anteriormente (I) y del tratamiento térmico de lo descrito anteriormente (II).

- 50 Cuando la temperatura de mantenimiento T_n es demasiado baja, la distancia de difusión σ del Mo no se puede aumentar y es probable que el Mo no se difunda durante el tratamiento térmico. Por otro lado, cuando la temperatura de mantenimiento T_n es demasiado alta, es posible que parte del material de partida de la aleación a base de Ni se vuelva a fundir. Por lo tanto, aunque la temperatura de mantenimiento T_n no está particularmente limitada, la temperatura de mantenimiento T_n es preferiblemente de 1.000 a 1.300 $^{\circ}\text{C}$. El tratamiento térmico puede realizarse lo suficiente mediante un horno de recalentamiento conocido o un horno de foso.

[Elaboración en caliente]

La elaboración en caliente puede ser, como se describe anteriormente, extrusión en caliente, forja en caliente y laminación en caliente. Los tipos de elaboración en caliente no estarán particularmente limitados. En el método de producción de la presente realización, cuando se realiza la elaboración en caliente, el tratamiento térmico descrito anteriormente se realiza después de la elaboración en caliente (tratamiento complejo). Debido a la elaboración en caliente, la distancia D_s entre segregaciones de Mo en el material de partida de la aleación a base de Ni ha disminuido. Por eso, en el tratamiento térmico después de la elaboración en caliente, es más probable que el Mo se difunda, lo que reduce el tiempo de mantenimiento t_n que es necesario para reducir la segregación de Mo. Obsérvese que, en la etapa de reducción de la segregación, cuando se realiza el tratamiento complejo sin que se realice el tratamiento térmico en una etapa anterior, el material de partida de la aleación a base de Ni se calienta de 1.000 a 1.300 °C en un horno de recalentamiento de un horno de foso, y después se somete a una elaboración en caliente.

[Fórmula (1)]

Como se describe anteriormente, en la etapa de reducción de la segregación, se realiza un tratamiento térmico de una o más veces, o un tratamiento térmico de una o más veces y un tratamiento complejo de una o más veces. En esta ocasión, la temperatura de mantenimiento T_n (°C), el tiempo de mantenimiento t_n (h) y la proporción de reducción del área Rd_{n-1} (%) se ajustan de modo que se cumpla la fórmula (1).

[Expresión 7]

$$V_R^{-0,294} \leq 1,27 \times 10^3 \sum_{n=1}^N \sqrt{\left(1 - \frac{Rd_{n-1}}{100}\right)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-2,89 \times 10^4}{T_n + 273}\right) \cdot t_n} \quad (1)$$

Obsérvese que cuando el tratamiento térmico se realiza únicamente de una sola vez y el tratamiento complejo no se realiza en la etapa de reducción de la segregación (es decir, cuando $n=1$ y $N=1$), la elaboración en caliente no se realizará en la etapa de reducción de la segregación. Por eso, la proporción acumulada de reducción del área $Rd_{n-1} = Rd_0$ será el 0 (%). Por lo tanto, a partir de la fórmula siguiente que se obtiene al sustituir $Rd_0 = 0$ en la fórmula (1), se ajustan la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R (°C/min), la temperatura de mantenimiento T_n (°C) y el tiempo de mantenimiento t_n (h).

[Expresión 8]

$$V_R^{-0,294} \leq 1,27 \times 10^3 \sum_{n=1}^N \sqrt{\exp\left(\frac{-2,89 \times 10^4}{T_n + 273}\right) \cdot t_n}$$

Si la etapa de reducción de la segregación (el tratamiento térmico, o el tratamiento térmico y el tratamiento complejo) se realiza para cumplir la fórmula (1), resulta posible producir una aleación a base de Ni en la que se suprime la segregación de Mo. Obsérvese que después de realizar la etapa de reducción de la segregación, se pueden realizar otras etapas tales como una etapa de elaboración en caliente, una etapa de trabajo en frío y una etapa de corte.

[Aleación a base de Ni según la presente realización]

La forma de la aleación a base de Ni según la presente realización no estará particularmente limitada. La aleación a base de Ni producida con el método de producción descrito anteriormente es, por ejemplo, una palanquilla. La sección (sección transversal) perpendicular a la dirección longitudinal de la aleación a base de Ni puede tener forma circular, forma rectangular o forma poligonal. La aleación a base de Ni puede ser una tubería o un material sólido.

La aleación a base de Ni según la presente invención tiene una composición química que consiste en: % en masa, C: el 0,100 % o menos, Si: el 0,50 % o menos, Mn: el 0,50 % o menos, P: el 0,015 % o menos, S : el 0,0150 % o menos, Cr: del 20,0 a 23,0 %, Mo: del 8,0 a 10,0 %, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Nb y Ta: del 3,150 al 4,150 %, Ti: del 0,05 al 0,40 %, Al: del 0,05 al 0,40 %, Fe: del 0,05 al 5,00 %, N: el 0,100 % o menos, O: el 0,1000 % o menos, Co: del 0 al 1,00 %, Cu: del 0 al 0,50 %, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B: del 0 al 0,5000 %, siendo el resto Ni e impurezas. Es decir, la composición química de la aleación a base de Ni de la presente realización es la misma que la composición química del material de partida de la aleación a base de Ni descrito anteriormente. Además, en la aleación a base de Ni de la presente realización, en una sección perpendicular a la dirección longitudinal de la aleación a base de Ni, una concentración promedio de Mo es el 8,0 % o más de % en masa, un valor máximo de concentración de Mo es el 11,0 % o menos de % en masa, y además una proporción de área de una región en la que la concentración de Mo es inferior al 8,0 % de % en masa es inferior al 2,0 %. En la aleación a base de Ni según la presente realización, se suprime la segregación de Mo. De aquí en adelante se describirá la aleación a base de Ni de la presente realización. Obsérvese que el contenido (incluido un límite superior preferible y un límite inferior preferible) de cada elemento de la composición química y los efectos ventajosos de la aleación a base de Ni de la presente realización son los mismos que el contenido (incluido un límite superior preferible y un límite inferior preferible) de cada elemento de la composición química y los efectos ventajosos

del material de partida de la aleación a base de Ni en el método de producción de una aleación a base de Ni anteriormente descrito.

[Supresión de la segregación de Mo]

5 En la aleación a base de Ni de la presente realización, se suprime la segregación de Mo. Específicamente, en una sección perpendicular a la dirección longitudinal de la aleación a base de Ni (en lo sucesivo denominada sección transversal), una concentración promedio de Mo es el 8,0 % o más de % en masa, un valor máximo de concentración de Mo es el 11,0 % o menos de % en masa, y además una fracción de área de una región en la que la concentración de Mo es inferior al 8,0 % de % en masa es inferior al 2,0 %.

10 La concentración promedio de Mo, el valor máximo de la concentración de Mo y la región en la que la concentración de Mo es inferior al 8,0 % de % en masa en una sección transversal de la aleación a base de Ni se determinan con el método siguiente. Obsérvese que, en la presente descripción, una región en la que la concentración de Mo es inferior al 8,0 % de % en masa también se denomina "región de baja concentración de Mo".

15 Se recoge una muestra de una sección transversal de una aleación a base de Ni. Específicamente, cuando la aleación a base de Ni es un material sólido, cuya forma de sección transversal es rectangular, el lado largo de la sección transversal se define como una anchura W. Cuando es un material sólido (es decir, barra en bruto) cuya sección transversal tiene forma circular, el diámetro se define como una anchura W. Cuando la aleación a base de Ni es un material sólido, se recoge una muestra desde una posición de profundidad de W/4 en la dirección de la anchura W desde una superficie perpendicular a la dirección de la anchura W (posición de profundidad de W/4). Por otro lado, cuando la aleación a base de Ni es una tubería, se recoge una muestra de una posición central del grosor de la pared.

20 Fuera de la superficie de la muestra, se pule a espejo una superficie (superficie de observación) correspondiente a la sección transversal y se realiza un análisis de línea mediante un microanizador de sonda electrónica (EPMA) con un diámetro de haz: 10 µm, una longitud de escaneo: 2000 µm, un tiempo de irradiación en un punto: 3.000 ms y un paso de irradiación: 5 µm en cualquier campo de visión en la superficie de observación. En el intervalo de escaneo de 2000 µm en el que se ha realizado el análisis de línea, se determinan un valor promedio de múltiples concentraciones de Mo medidas con un paso de 5 µm, un valor máximo de concentración de Mo y un valor mínimo de concentración de Mo de las múltiples concentraciones de Mo medidas. Además, en la longitud de escaneo de 2000 µm, que es el intervalo de medición, se determina una longitud total de intervalos en los que los puntos medidos cuya concentración de Mo ha resultado ser inferior al 8,0 % son continuos (un intervalo en el que dos o más puntos son continuos). La longitud total determinada se define como la longitud total de la región de baja concentración de Mo (µm). La longitud total determinada de la región de baja concentración de Mo se utiliza para definir una fracción de la región de baja concentración de Mo (%) según la fórmula siguiente.

25 30

Fracción de la región de baja concentración de Mo = longitud total de la región de baja concentración de Mo (µm)/longitud de escaneo (= 2000 µm) × 100.

35 La fracción de la región de baja concentración de Mo determinada con la fórmula descrita anteriormente se define como una "fracción de área de la región en la que la concentración de Mo es inferior al 8,0 % de % en masa". Más específicamente, al realizar un análisis de línea mediante EPMA con un diámetro de haz: 10 µm, una longitud de escaneo: 2000 µm, un tiempo de irradiación por punto: 3.000 ms y un paso de irradiación: 5 µm, en una sección transversal de la aleación a base de Ni, la concentración promedio de Mo obtenida con un paso de 5 µm en una longitud de escaneo de 2.000 µm es el 8,0 % o más de % en masa; el valor máximo de concentración de Mo es el 11,0 % o menos de % en masa; y cuando una longitud total de intervalos en los que los puntos medidos donde la concentración de Mo es inferior al 8,0 %, en una longitud de escaneo de 2.000 µm, son continuos (intervalos en los que dos o más puntos son continuos) se define como región de baja concentración de Mo, la fracción de la longitud total de la región de baja concentración de Mo con respecto a la longitud de escaneo es inferior al 2,0 %.

40

45 En la aleación a base de Ni de la presente realización, un valor promedio de concentración de Mo obtenido con la medición descrita anteriormente es el 8,0 % o más de % en masa, y un valor máximo de concentración de Mo es el 11,0 % o menos de % en masa. Además, la proporción de la región en la que la concentración de Mo es inferior al 8,0 % de % en masa, es decir, la fracción de la región de baja concentración de Mo es inferior al 2,0 %.

50 Como se ha descrito hasta ahora, en la aleación a base de Ni de la presente realización, se suprime la segregación de Mo. Como resultado, se mejora la resistencia a la corrosión de la aleación a base de Ni. Específicamente, resulta posible suprimir la corrosión intergranular y el agrietamiento por corrosión bajo tensión, de la manera siguiente.

[Reducción de la corrosión intergranular]

55 En la aleación a base de Ni según la presente realización, cuando se realiza un ensayo de corrosión según el método A del estándar ASTM G28, la velocidad de corrosión es 0,075 mm/mes o menos. El ensayo de corrosión según el método A del estándar ASTM G28 se realiza con el método siguiente. Se recoge una muestra de ensayo de cualquier posición de la aleación a base de Ni. El tamaño de la muestra de ensayo es, por ejemplo, de 40 mm x 10 mm x 3 mm. Se mide el peso de la muestra de ensayo antes de comenzar el ensayo de corrosión. Después de la medición, la muestra de ensayo se sumerge en una solución (solución de ácido sulfúrico/sulfato férrico al 50 %), en la que se añaden 25 g de sulfato férrico a 600 ml de solución de ácido sulfúrico al 50 % en masa, durante 120 horas. Después

de transcurrir 120 horas, se mide el peso de la muestra de ensayo después del ensayo. Basándose en el cambio en el peso de la muestra de ensayo medida, se determina la pérdida de muestra como consecuencia del ensayo. Mediante el uso de la densidad de la muestra de ensayo, la pérdida de muestra como consecuencia del ensayo se convierte en una cantidad de disminución de volumen. La profundidad de la corrosión se determina dividiendo la cantidad de disminución de volumen por el área de superficie de la muestra de ensayo. La velocidad de corrosión (mm/mes) se determina dividiendo la profundidad de la corrosión por el tiempo de ensayo.

En la aleación a base de Ni de la presente realización, la velocidad de corrosión es de 0,075 mm/mes o menos y, por tanto, se suprime la corrosión intergranular, con lo cual presenta una resistencia a la corrosión excelente.

[Supresión del agrietamiento por corrosión bajo tensión]

La aleación a base de Ni de la presente realización no solo sobresale en resistencia a la corrosión intergranular, sino que también puede suprimir el agrietamiento por corrosión bajo tensión. Específicamente, se recoge una muestra de ensayo de tracción a velocidad de conformación lenta de una posición arbitraria de la aleación a base de Ni. La longitud de la muestra de ensayo de tracción a velocidad de conformación lenta es de 80 mm, la longitud de una parte paralela es de 25,4 mm y el diámetro de la parte paralela es de 3,81 mm. La dirección longitudinal de la muestra de ensayo de tracción a velocidad de conformación lenta se hizo paralela a la dirección longitudinal de la aleación a base de Ni. El ensayo de tracción con velocidad de conformación lenta (SSRT) se realiza a una velocidad de conformación de $4.0 \times 10^{-6} \cdot S^{-1}$ mientras se sumerge la muestra de ensayo de tracción de velocidad de conformación lenta en una solución acuosa de NaCl al 25 % + CH₃COOH al 0,5 % de pH 2,8 a 3,1 y 232 °C, que se satura con 0,7 MPa de sulfuro de hidrógeno, para hacer que la muestra de ensayo se arranque. En la muestra de ensayo después del ensayo, si se ha producido o no alguna subgrieta en una porción distinta de la parte arrancada se confirma visualmente. Si se ha producido alguna subgrieta, se considera que se ha producido agrietamiento por corrosión bajo tensión, y si se confirma que no hay ninguna subgrieta, se considera que no se ha producido agrietamiento por corrosión bajo tensión. En la aleación a base de Ni producida mediante el presente método de producción, no se confirma ninguna subgrieta en el ensayo de tracción de velocidad de conformación lenta descrito anteriormente y, de este modo, se suprime el agrietamiento por corrosión bajo tensión. Por lo tanto, la aleación a base de Ni producida con el método de producción de la presente realización tiene una resistencia a la corrosión excelente.

Como se ha descrito hasta ahora, en la aleación a base de Ni producida con el método de producción de la presente realización, está contenida la composición química descrita anteriormente y, además, una concentración promedio de Mo es el 8,0 % o más de % en masa, un valor máximo de la concentración de Mo es el 11,0 % o menos de % en masa. Además, una fracción de área de la región (región de baja concentración de Mo) en la que la concentración de Mo es inferior al 8,0 % de % en masa es inferior al 2,0 %. Por lo tanto, la aleación a base de Ni de la presente realización tiene una resistencia a la corrosión excelente. Específicamente, una velocidad de corrosión obtenida mediante el ensayo del método A según el estándar ASTM G28 es de 0,075 mm/mes o menos, con lo cual presenta una resistencia a la corrosión excelente (resistencia a la corrosión intergranular). Además, en el ensayo SSRT, no se produjo ninguna subgrieta en ninguna región que no fuera la parte arrancada de la muestra de ensayo, con lo cual presenta una resistencia a la corrosión excelente (específicamente, resistencia SCC).

[Método de producción de aleación a base de Ni de la presente realización]

El método de producción de una aleación a base de Ni de la presente realización no estará particularmente limitado siempre y cuando se pueda producir una aleación a base de Ni que tenga la configuración descrita anteriormente. Sin embargo, el método de producción de una aleación a base de Ni descrito anteriormente es un ejemplo adecuado para producir una aleación a base de Ni de la presente realización. Específicamente, el método de producción de una aleación a base de Ni de la presente realización incluye la etapa de colada descrito anteriormente y la etapa de reducción de la segregación descrito anteriormente. En la etapa de colada descrita anteriormente, se vacía una aleación líquida para producir un material de partida de la aleación a base de Ni que tiene una composición química que consiste en: % en masa, C: el 0,100 % o menos, Si: el 0,50 % o menos, Mn: el 0,50 % o menos, P: el 0,015 % o menos, S: el 0,0150 % o menos, Cr: del 20,0 a 23,0 %, Mo: del 8,0 a 10,0 %, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Nb y Ta: del 3,150 al 4,150 %, Ti: del 0,05 al 0,40 %, Al: del 0,05 al 0,40 %, Fe: del 0,05 al 5,00 %, N: el 0,100 % o menos, O: el 0,1000 % o menos, Co: del 0 al 1,00 %, Cu: del 0 al 0,50 %, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B: del 0 al 0,5000 %, siendo el resto Ni e impurezas. A continuación, en la etapa de reducción de la segregación, el tratamiento térmico (I) de una o más veces, o el tratamiento térmico (II) de una o más veces y el tratamiento complejo de una o más veces se realizan sobre el material de partida de la aleación a base de Ni producido en la etapa de colada para cumplir la fórmula (1).

[Expresión 9]

$$V_R^{-0,234} \leq 1,27 \times 10^3 \sum_{n=1}^N \sqrt{\left(1 - \frac{R_{d_{n-1}}}{100}\right)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-2,89 \times 10^3}{T_n + 273}\right)} \cdot t_n \quad (1)$$

Con el método de producción descrito anteriormente, se obtiene una aleación a base de Ni que tiene una composición química que consiste en: % en masa, C: el 0,100 % o menos, Si: el 0,50 % o menos, Mn: el 0,50 % o menos, P: el

0,015 % o menos, S: el 0,0150 % o menos, Cr: del 20,0 al 23,0 %, Mo: del 8,0 al 10,0 %, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Nb y Ta: del 3,150 al 4,150 %, Ti: del 0,05 al 0,40 %, Al: del 0,05 al 0,40 %, Fe: del 0,05 al 5,00 %, N: el 0,100 % o menos, O: el 0,1000 % o menos, Co: de 0 al 1,00 %, Cu: de 0 al 0,50 %, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste de Ca, Nd y B: de 0 al 0,5000 %, siendo el resto Ni e impurezas, en el que, en una sección perpendicular a la dirección longitudinal de la aleación a base de Ni, una concentración promedio de Mo es el 8,0 % o más de % en masa, un valor máximo de concentración de Mo es el 11,0 % o menos de % en masa, y además se puede producir una proporción de área de una región que sea inferior al 2,0 % en la que la concentración de Mo sea inferior al 8,0 % de % en masa.

La figura 4 es un diagrama para mostrar la relación entre F1 y la velocidad de corrosión en una aleación a base de Ni que tiene la composición química de la presente invención. Donde, F1 es una expresión obtenida al restar el lado izquierdo de la fórmula (1) del lado derecho de la fórmula (1), y se define de la siguiente manera.

[Expresión 10]

$$F1 = 1,27 \times 10^3 \sum_{n=1}^N \sqrt{\left(1 - \frac{Rd_{n-1}}{100}\right)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-2,89 \times 10^4}{T_n + 273}\right) \cdot t_n - V_R^{-0,294}}$$

En referencia a la figura 4, cuando F1 es menor que 0, es decir, la condición de producción en la etapa de reducción de la segregación no cumple la fórmula (1), la velocidad de corrosión es notablemente superior a 0,075 mm/mes y la velocidad de corrosión no variará significativamente incluso cuando el valor de F1 varía. A diferencia de esto, cuando F1 es 0 o más, es decir, la condición de producción en la etapa de reducción de la segregación cumple la fórmula (1), la velocidad de corrosión disminuye notablemente hasta ser 0,075 mm/mes o menos. Por lo tanto, una aleación a base de Ni producida en una condición de producción que cumple la fórmula (1) tiene una resistencia a la corrosión excelente. Obsérvese que el método de producción de una aleación a base de Ni de la presente realización no estará particularmente limitado siempre y cuando se pueda producir una aleación a base de Ni que tenga la configuración descrita anteriormente. El método de producción descrito anteriormente mediante la fórmula (1) es un ejemplo adecuado para producir una aleación a base de Ni de la presente realización.

[Forma preferible (1) de aleación a base de Ni de la primera realización]

Se sabe que en una aleación a base de Ni, cuanto más finos sean los granos de cristal, más excelente será la resistencia y la tenacidad. Preferiblemente, una aleación a base de Ni de la presente realización tiene un número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 de 0,0 o más. Un número de tamaño del grano de 0,0 o más indica que la estructura de solidificación se disuelve y en la aleación a base de Ni la microestructura se cristaliza sustancialmente. El número de tamaño del grano es preferiblemente el 0,5 o más, y, más preferiblemente, 1,0 o más. El límite superior del número de tamaño del grano no estará particularmente limitado.

El método de medición del número de tamaño del grano en una aleación a base de Ni de la presente realización es de la siguiente manera. Una aleación a base de Ni se divide en 5 secciones iguales en la dirección axial (dirección longitudinal) y se identifica una posición axialmente central de cada sección. En la posición identificada de cada sección, se identifican cuatro posiciones de recogida de muestras con un paso de 90° alrededor del eje central de la aleación a base de Ni. Por ejemplo, cuando la aleación a base de Ni es una tubería, las posiciones de recogida de muestras se identifican con un paso de 90 grados en la dirección circunferencial de la tubería. Las muestras se recogen a partir de las posiciones de recogida de muestras identificadas. Cuando la aleación a base de Ni es una tubería, se recoge una muestra de la posición central del grosor de la pared de cada una de las posiciones de recogida de muestras identificadas. Cuando la aleación a base de Ni es una barra, o una aleación que tiene una sección transversal de forma rectangular, se recoge una muestra desde una posición de profundidad de W/4 en una posición de recogida de muestra seleccionada. Se supone que la superficie de observación de la muestra es una sección perpendicular a la dirección axial de la aleación a base de Ni, y el área de la superficie de observación es de 40 mm²

Según el método descrito anteriormente, se recogen cuatro muestras en cada sección y 20 muestras en todas las secciones. Cada superficie de observación de las muestras recogidas se graba utilizando Glyceregia, reactivo de Kalling o reactivo de Marble, etc. para hacer que aparezcan los límites de los granos en la superficie. Se observa la superficie de observación grabada para determinar el número de tamaño del grano de conformidad con ASTM E112.

Un valor promedio de los números de tamaño de grano determinado en las 20 muestras se define como el número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 en la aleación a base de Ni.

Una aleación a base de Ni, que es la aleación a base de Ni de la presente realización, y cuyo número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 es 0,0 o más, se produce, por ejemplo, con el método siguiente.

En el método de producción de aleación a base de Ni que incluye la etapa de colada y la etapa de reducción de la segregación descritas anteriormente, se realiza un tratamiento complejo por lo menos una vez en la etapa de reducción de la segregación. A continuación, en el tratamiento complejo, se realiza la elaboración en caliente con una proporción de reducción del área de 35,0 % o más por lo menos una vez en el material de partida de la aleación a base de Ni que

se ha calentado de 1.000 a 1.300 °C. La elaboración en caliente en este estado se denomina "elaboración en caliente específica". En la etapa de reducción de la segregación, cuando la elaboración en caliente específica se realiza por lo menos una vez, el número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 será 0,0 o más en la aleación a base de Ni producida. Obsérvese que, en la presente memoria, la proporción de reducción del área no significa una proporción acumulada de reducción del área, sino una proporción de reducción del área en la elaboración en caliente de una sola vez.

La figura 5A es una imagen de observación de microestructura de una aleación a base de Ni producida al realizar una elaboración en caliente una vez con una proporción de reducción del área del 44,6 % en un material de partida de la aleación a base de Ni que tiene la composición química descrita anteriormente en la etapa de reducción de la segregación. La figura 5B es una imagen de observación de microestructura de una aleación a base de Ni producida al realizar una elaboración en caliente una vez con una proporción de reducción del área del 31,3 % en el material de partida de la aleación a base de Ni que tiene la composición química descrita anteriormente en la etapa de reducción de la segregación. En la figura 5A, el número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 fue 2,0, es decir, 0,0 o más. A diferencia de esto, en la figura 5B, el número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 fue -2,0, es decir, menos de 0,0. Como se ha descrito hasta ahora, en la etapa de reducción de la segregación, al realizar la elaboración en caliente con una proporción de reducción del área del 35,0 % o más por lo menos una vez en un material de partida de la aleación a base de Ni que tiene la composición química descrita anteriormente, resulta posible producir una aleación a base de Ni con un número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 de 0,0 o más. Obsérvese que la elaboración en caliente específica se puede realizar múltiples veces.

[Forma preferible (2) de aleación a base de Ni de la primera realización]

Preferiblemente, en la aleación a base de Ni de la presente realización, además, el número total de carbonitruro de Nb cuya longitud máxima es de 1 a 100 μm es $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos en la aleación a base de Ni.

Donde, en la presente memoria, "carbonitruro de Nb" es un concepto que incluye carburo de Nb, nitruro de Nb y carbonitruro de Nb, y significa un precipitado en el que un contenido total de Nb, C y N es, en % en masa, el 90 % o más. Además, la longitud máxima de carbonitruro de Nb significa la longitud máxima de líneas rectas que conectan dos puntos arbitrarios en la interfaz (límite) entre el carbonitruro de Nb y la fase madre.

Cuando el número total de carbonitruro de Nb grueso es $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos, el carbonitruro de Nb está suficientemente disuelto en la matriz. Por eso, los puntos iniciales de agrietamiento durante la elaboración en caliente disminuyen y, por tanto, se mejora aún más la trabajabilidad en caliente.

El número total de carbonitruro de Nb grueso se puede determinar con el método siguiente. La aleación a base de Ni se divide en 5 secciones iguales en la dirección axial y se identifica una posición axialmente central de cada sección. En cada sección, las posiciones de recogida de muestras se identifican con un paso de 90 grados en la dirección circunferencial de la tubería en la posición axialmente central. Las muestras se recogen a partir de las posiciones de recogida de muestras identificadas. Cuando la aleación a base de Ni es una tubería, se recoge una muestra de la posición central del grosor de la pared de cada una de las posiciones de recogida de muestras identificadas. Cuando la aleación a base de Ni es una barra, o una aleación que tiene una sección transversal de forma rectangular, se recoge una muestra desde una posición de profundidad de W/4 en una posición de recogida de muestra identificada. La superficie de observación de la muestra es una sección perpendicular a la dirección axial de la aleación a base de Ni. En cualquier campo de visión ($400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$) en cada superficie de observación (de un total de 20), el EPMA (microanalizador de sonda electrónica) identifica el carbonitruro de Nb. Específicamente, un precipitado en el que un contenido total de Nb, C y N es del 90 % o más se identifica mediante un simple análisis de EPMA, y el precipitado identificado se define como carbonitruro de Nb. La figura 6 es una imagen EPMA en un ejemplo del campo de visión descrito anteriormente. Un precipitado 100 que se visualiza en blanco en la figura 6 es carbonitruro de Nb. Se mide una longitud máxima del carbonitruro de Nb identificado. Como se ha descrito hasta ahora, entre las líneas rectas que conectan dos puntos arbitrarios en la interfaz entre el carbonitruro de Nb y la fase madre, el valor de la línea recta más larga se define como la longitud máxima del carbonitruro de Nb. Después de medir la longitud máxima de cada carbonitruro de Nb, se identifica el carbonitruro de Nb cuya longitud máxima es de 1 a 100 μm (carbonitruro de Nb grueso) y se determina un número total de carbonitruro de Nb grueso en los 20 campos de visión. A partir del número total obtenido, se determina un número total de carbonitruro de Nb grueso ($1/\mu\text{m}^2$).

Una aleación a base de Ni, que es la aleación a base de Ni descrita anteriormente, y en la que un número total de carbonitruro de Nb cuya longitud máxima es de 1 a 100 μm es $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos se puede producir con el método de producción siguiente.

En un método de producción de una aleación a base de Ni, que incluye la etapa de colada descrito anteriormente y la etapa de reducción de la segregación, se realiza un tratamiento térmico en el que la temperatura de mantenimiento es de 1.000 a 1.300 °C y el tiempo de mantenimiento es de 1,0 hora o más por lo menos una vez en la etapa de reducción de la segregación. El tratamiento térmico en este estado se denomina "tratamiento térmico específico". Cuando el tratamiento térmico específico se realiza por lo menos una vez en la etapa de reducción de la segregación, un número total de carbonitruro de Nb cuya longitud máxima es de 1 a 100 μm será de $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos. Obsérvese que el tratamiento térmico específico se puede realizar múltiples veces.

ES 2 980 719 T3

[Forma preferible (3) de aleación a base de Ni de la primera realización]

La aleación a base de Ni descrita anteriormente puede tener además un número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 de 0,0 o más, y un número total de carbonitruro de Nb cuya longitud máxima es de 1 a 100 μm será de $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos en la aleación a base de Ni.

- 5 En este caso, preferiblemente, en la etapa de reducción de la segregación descrita anteriormente, se realiza la elaboración en caliente con una proporción de reducción del área del 35,0 % o más por lo menos una vez en el material de partida de la aleación a base de Ni que se ha calentado de 1.000 a 1.300 °C, y también en la etapa de reducción de la segregación descrita anteriormente, se realiza por lo menos una vez un tratamiento térmico en el que la temperatura de mantenimiento es de 1.000 a 1.300 °C y el tiempo de mantenimiento es de 1,0 hora o más. Es decir, en la etapa de reducción de la segregación, la elaboración en caliente específica se realiza por lo menos una vez y el tratamiento térmico específico se realiza por lo menos una vez.

[Segunda realización]

Preferiblemente, la aleación a base de Ni descrita anteriormente contiene además uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B en un contenido que cumple la fórmula (2):

15 $(\text{Ca} + \text{Nd} + \text{B})/\text{S} \geq 2,0 \quad (2)$

donde, cada símbolo de elemento en la fórmula (2) se sustituye por un contenido en % atómico (% atómico) de un elemento correspondiente.

- 20 El calcio (Ca), el neodimio (Nd) y el boro (B) todos mejoran la trabajabilidad en caliente de una aleación a base de Ni como se describe anteriormente. La definición se realiza como $F2 = (\text{Ca} + \text{Nd} + \text{B})/\text{S}$. F2 es un índice de trabajabilidad en caliente. Cuando un contenido total F2 de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B es 2,0 o más, es decir, F2 cumple la fórmula (2), se puede lograr además una excelente trabajabilidad en caliente en la aleación a base de Ni de la composición química descrita anteriormente. Específicamente, la reducción (área de reducción después de la fracción) cuando se realiza el ensayo de tracción a una velocidad de conformación de 10/s, a 900 °C en la atmósfera será del 35,0 % o más.

- 25 La figura 7 es un diagrama para mostrar la relación entre el área de reducción después de la fracción (%), que se obtiene cuando se realiza un ensayo de tracción a una velocidad de conformación de 10/s a 900 °C en la atmósfera para la aleación a base de Ni de la presente realización, y F2. La figura 7 se obtiene mediante un ensayo que se muestra en el ejemplo 2 que se describirá a continuación. En referencia a la figura 7, hasta que F2 llegó a 1,0, el área de reducción después de la fracción a 900 °C no varió significativamente incluso cuando F2 aumentó. Por otro lado, cuando F2 llegó a ser superior a 1,0, el área de reducción después de la fracción a 900 °C aumentó rápidamente a medida que F2 aumentaba, y llegó a ser superior al 35,0 % cuando F2 era de 2,0, alcanzando aproximadamente el 50,0 %. Posteriormente, aunque el área de reducción después de la fracción aumentó aún más a medida que aumentaba F2, el área de reducción después de la fracción se volvió sustancialmente constante en aproximadamente el 80,0 % cuando F2 era 8,0 o más. Es decir, la curva de la figura 7 tenía un punto de inflexión en las proximidades de $F2 = 1,0$ a 2,0. A partir del resultado descrito hasta ahora, si F2 es 2,0 o más, resulta posible obtener un área de reducción suficiente después de la fracción (35, % o más) a 900 °C. El límite inferior de F2 es preferiblemente el 2,5, más preferiblemente el 3,0 y aún más preferiblemente el 3,5.

Obsérvese que el límite superior del contenido total (% en masa) de Ca, Nd y B en una aleación a base de Ni es el 0,5000 % como en la primera realización.

- 40 [Método de producción de aleación a base de Ni de la segunda realización]

El método de producción de una aleación a base de Ni de la segunda realización descrita anteriormente no estará particularmente limitado siempre y cuando se pueda producir una aleación a base de Ni que tenga la configuración descrita anteriormente. Preferiblemente, el método de producción de una aleación a base de Ni de la segunda realización es el mismo que el método de producción de una aleación a base de Ni de la primera realización.

- 45 Específicamente, el método de producción de una aleación a base de Ni de la segunda realización incluye una etapa de colada y una etapa de reducción de la segregación. En la etapa de colada, se vacía una aleación líquida para producir un material de partida de la aleación a base de Ni que tiene la composición química descrita anteriormente y en la que F2 cumple la fórmula (2).

En la etapa de reducción de la segregación,

- 50 (I) el tratamiento térmico, o
(II) el tratamiento térmico y tratamiento complejo

se realizan sobre el material de partida de la aleación a base de Ni producido en la etapa de colada. En la etapa de reducción de la segregación, el tratamiento térmico se puede realizar solo una vez, o el tratamiento complejo se puede

realizar solo una vez. Además, el tratamiento complejo se puede realizar múltiples veces de forma repetida. El tratamiento complejo se puede realizar después del tratamiento térmico.

5 Como se ha descrito hasta ahora, en la etapa de reducción de la segregación se realiza el tratamiento térmico, o el tratamiento térmico y el tratamiento complejo. En esta ocasión, la temperatura de mantenimiento T_n (°C), el tiempo de mantenimiento t_n (h), y la proporción de reducción del área Rd_{n-1} (%) se ajustan de modo que la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R en la etapa de colada cumpla la fórmula (1).

[Expresión 11]

$$V_R^{-0,294} \leq 1,27 \times 10^3 \sum_{n=1}^N \sqrt{\left(1 - \frac{Rd_{n-1}}{100}\right)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-2,89 \times 10^4}{T_n + 273}\right)} \cdot t_n \quad (1)$$

10 Obsérvese que cuando el tratamiento térmico se realiza solo una vez en la etapa de reducción de la segregación, la proporción de reducción del área Rd_0 es 0 (%) puesto que no se realiza la elaboración en caliente. Por lo tanto, a partir de una fórmula obtenida al sustituir $Rd_0 = 0$ % para la fórmula (1), se ajustan la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R (°C/min), la temperatura de mantenimiento T_n (°C) y el tiempo de mantenimiento t_n (h).

[Expresión 12]

$$V_R^{-0,294} \leq 1,27 \times 10^3 \sum_{n=1}^N \sqrt{\exp\left(\frac{-2,89 \times 10^4}{T_n + 273}\right)} \cdot t_n$$

15 Realizar la etapa de reducción de la segregación (tratamiento térmico o tratamiento térmico y tratamiento complejo) para cumplir la fórmula (1) en el material de partida de la aleación a base de Ni que tiene la composición química que cumple la fórmula (2) hará posible producir una aleación a base de Ni de la segunda realización. Obsérvese que después de realizar la etapa de reducción de la segregación, se pueden realizar además otras etapas tales como una etapa de elaboración en caliente, una etapa de trabajo en frío y una etapa de corte.

20 Obsérvese que el método de producción de una aleación a base de Ni de la segunda realización no realiza la denominada fundición secundaria, en la que después de que se produce el material de partida de la aleación a base de Ni en la etapa de colada, el material de partida de la aleación a base de Ni se vuelve a fundir. Es decir, en el presente método de producción, es preferible realizar la etapa de reducción de la segregación sin realizar la fundición secundaria en la que la aleación a base de Ni producida mediante la etapa de colada se vuelve a fundir después de la etapa de colada.

25 En la aleación a base de Ni de la segunda realización, el Ca, Nd y B, etc. en general se combinan con S en un material de acero para formar sulfuro y mejoran la trabajabilidad en caliente al reducir la concentración de S en la solución sólida en la aleación a base de Ni (en particular, en los límites de los granos). Sin embargo, si la fundición secundaria se realiza en el material de partida de la aleación a base de Ni que contiene estos elementos, el Ca, Nd y B se descargan del material de partida de la aleación a base de Ni al exterior en el momento de la fundición secundaria.

30 Por ejemplo, si se aplica refundición por electroescoria (ESR) como fundición secundaria, el Ca, Nd y B se incorporan a una escoria fundida cuando se funde el material de partida de la aleación a base de Ni. Como resultado, el Ca, Nd y B se descargan del material de partida de la aleación a base de Ni de modo que la composición química del material de partida de la aleación a base de Ni después de la fundición secundaria no cumplirá la fórmula (2). De forma similar,

35 si se aplica la refundición por arco al vacío (VAR) como fundición secundaria, el Ca, Nd y B, que son elementos eficaces para mejorar la trabajabilidad en caliente, flotarán y se separarán por burbujas de CO generadas en el momento de la fundición del material de partida de la aleación a base de Ni. Como resultado, el Ca, Nd y B se descargan del material de partida de la aleación a base de Ni, y la composición química del material de partida de la aleación a base de Ni producido después de la fundición secundaria no cumplirá la fórmula (2). A diferencia de esto,

40 en el presente método de producción, como se describe anteriormente, el material de partida de la aleación a base de Ni se produce mediante fundición primaria únicamente sin realizar la fundición secundaria (omite la fundición secundaria). Por eso, en la aleación a base de Ni, resulta posible mantener uno o más elementos de Ca, Nd y B en un contenido que cumpla la fórmula (2), lo que mejora de este modo la trabajabilidad en caliente. Además, dado que la etapa de reducción de la segregación descrita anteriormente se realiza sobre el material de partida de la aleación a

45 base de Ni, resulta posible suprimir la segregación de Mo.

[Forma preferible (1) de aleación a base de Ni de la segunda realización]

Al igual que en la primera realización, preferiblemente, el número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 es 0,0 o más en la aleación a base de Ni de la segunda realización.

50 Para obtener un número de tamaño del grano de 0,0 o más en una aleación a base de Ni, preferiblemente, se realiza la elaboración en caliente (elaboración en caliente específica) con una proporción de reducción del área del 35,0 % o más por lo menos una vez en el material de partida de la aleación a base de Ni que se ha calentado de 1.000 a

ES 2 980 719 T3

1.300 °C en la etapa de reducción de la segregación descrita anteriormente. Realizar la elaboración en caliente específica por lo menos una vez en la etapa de reducción de la segregación dará como resultado que el número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 será 0,0 o más en la aleación a base de Ni producida. Obsérvese que la elaboración en caliente específica se puede realizar múltiples veces.

5 [Forma preferible (2) de aleación a base de Ni de la segunda realización]

Al igual que en la primera realización, preferiblemente, en la aleación a base de Ni de la segunda realización, un número total de carbonitruro de Nb cuya longitud máxima es de 1 a 100 μm es $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos en la aleación a base de Ni. En este caso se mejora aún más la trabajabilidad en caliente.

10 Al hacer que la cantidad total de carbonitruro de Nb cuya longitud máxima es de 1 a 100 μm sea de $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos en la aleación a base de Ni, preferiblemente, se realiza por lo menos una vez un tratamiento térmico (tratamiento térmico específico) en el que la temperatura de mantenimiento es de 1.000 a 1.300 °C y el tiempo de mantenimiento es de 1,0 hora o más en la etapa de reducción de la segregación. Realizar el tratamiento térmico específico por lo menos una vez dará como resultado que el número total de carbonitruro de Nb, cuya longitud máxima es de 1 a 100 μm , sea de $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos en la aleación a base de Ni producida. Obsérvese que el tratamiento térmico específico se puede realizar múltiples veces.

15

[Forma preferible (3) de aleación a base de Ni de la segunda realización]

En la aleación a base de Ni descrita anteriormente, el número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 puede ser 0,0 o más, y el número total de carbonitruro de Nb cuya longitud máxima es de 1 a 100 μm puede ser de $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos.

20 En este caso, preferiblemente, la elaboración en caliente con una proporción de reducción del área del 35,0 % o más se realiza por lo menos una vez en el material de partida de la aleación a base de Ni que se ha calentado de 1.000 a 1.300 °C en la etapa de reducción de la segregación descrita anteriormente, y el tratamiento térmico en el que la temperatura de mantenimiento es de 1.000 a 1.300 °C y el tiempo de mantenimiento es de 1,0 hora o más se realiza por lo menos una vez en la etapa de reducción de la segregación descrita anteriormente.

25 [Ejemplo 1]

30 Se fundió una aleación líquida mediante fundición en horno eléctrico. La aleación líquida fundida se solidificó mediante un proceso de colada continua o un proceso de fabricación de lingotes para producir un material de partida de la aleación a base de Ni (pieza de moldeo o lingote) con la composición química que se muestra en la Tabla 1. Los materiales de partida de la aleación a base de Ni de los ensayos n.º 1 a 5 y 8 fueron piezas de moldeo. La sección perpendicular a la dirección longitudinal de la pieza de moldeo era de 600 x 285 mm. Los materiales de partida de la aleación a base de Ni de los ensayos n.º 6 y 7 fueron lingotes. La sección perpendicular a la dirección longitudinal del lingote fue de 500 mm x 500 mm.

[Tabla 1]
TABLA 1

N.º de ensayo	Composición química (la unidad es % en masa, el resto es Ni e impurezas)																
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Ta	Nb+Ta	Ti	Al	Fe	N	O	Co	Cu
1	0,021	0,12	0,19	0,012	0,0003	20,9	8,4	3,22	0,002	3,222	0,16	0,15	4,50	0,006	0,0010	0,57	0,09
2	0,016	0,17	0,16	0,010	0,0002	21,0	8,6	3,23	0,002	3,232	0,18	0,27	4,10	0,007	0,0009	0,51	0,08
3	0,021	0,12	0,19	0,012	0,0003	20,9	8,4	3,22	0,002	3,222	0,16	0,15	4,50	0,006	0,0010	0,57	0,09
4	0,016	0,17	0,16	0,010	0,0002	21,0	8,6	3,23	0,002	3,232	0,18	0,27	4,10	0,007	0,0009	0,51	0,08
5	0,018	0,06	0,15	0,010	0,0002	21,2	8,9	3,70	0,002	3,702	0,20	0,17	3,89	0,007	0,0011	0,58	0,09
6	0,019	0,05	0,15	0,012	0,0003	21,2	8,5	3,28	0,002	3,282	0,18	0,15	3,49	0,011	0,0022	0,48	0,09
7	0,019	0,05	0,15	0,012	0,0003	21,2	8,5	3,28	0,002	3,282	0,18	0,15	3,49	0,011	0,0022	0,48	0,09
8	0,019	0,05	0,15	0,012	0,0003	21,2	8,5	3,28	0,002	3,282	0,18	0,15	3,49	0,011	0,0022	0,48	0,09

Una separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} se midió con el método siguiente en el material de partida de la aleación a base de Ni producido (pieza de moldeo) para determinar una velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) del material de partida de la aleación a base de Ni de cada número de ensayo. Específicamente, se recogió una muestra en una posición de profundidad de $W/4$ de una sección transversal perpendicular a la dirección longitudinal en una posición central longitudinal del material de partida de la aleación a base de Ni. De la superficie de la muestra, una superficie paralela a la sección transversal descrita anteriormente se sometió a un pulido de espejo y después se grabó con agua regia. La superficie grabada se observó mediante un microscopio óptico con un aumento de 400 veces para generar una imagen fotográfica de un campo de visión de observación de $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$. Utilizando la imagen fotográfica obtenida, se midieron las separaciones de las ramificaciones secundarias de la dendrita (μm) en 20 ubicaciones arbitrarias en el campo de visión de observación. Un promedio de las separaciones medidas de las ramificaciones secundarias de la dendrita se definió como una separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} (μm). Sustituyendo la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} obtenida para la fórmula (A), se determinó una velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

$$D_{II} = 182V_R^{-0.294} \quad (A)$$

Además, la etapa de reducción de la segregación que se muestra en la Tabla 2 se realizó en las aleaciones a base de Ni de los ensayos n.º 2 a 5, 7 y 8. En los ensayos n.º 2 y 3, el tratamiento térmico se realizó una vez como etapa de reducción de la segregación. En el ensayo n.º 4, se realizó el tratamiento térmico (elaboración en caliente 1), después, se realizó la laminación en caliente (elaboración en caliente 1) y se realizó nuevamente el tratamiento térmico (tratamiento térmico 2) después de la laminación en caliente. En el ensayo n.º 5, la elaboración en caliente 1, la elaboración en caliente 1, el tratamiento térmico 2, el tratamiento térmico 2 (laminación en caliente) y el tratamiento térmico 3 se realizaron en este orden. En el ensayo n.º 7, se realizó el tratamiento térmico 1. En el ensayo n.º 8, el tratamiento térmico 1, la elaboración en caliente 1 y el tratamiento térmico 2 se realizaron en este orden. Es decir, en los ensayos n.º 2, 3 y 7, solo se realizó un tratamiento térmico de una sola vez. En el ensayo n.º 4, se realizaron un tratamiento térmico de una sola vez y un tratamiento complejo de una sola vez. En el ensayo n.º 5, se realizó un tratamiento térmico de una sola vez y un tratamiento complejo en dos veces. En el ensayo n.º 8, se realizó un tratamiento complejo de una sola vez. Obsérvese que en los ensayos n.º 1 y 6, no se realizó la etapa de reducción de la segregación.

Obsérvese que, en todos los ensayos n.º 4, 5 y 8, se produjo un material sólido (es decir, una barra redonda) con una sección transversal de forma circular. Además, en todos los ensayos n.º 4, 5 y 8, el tratamiento térmico 1 se realizó poco después de realizar la elaboración en caliente 1. En el ensayo n.º 5, la elaboración en caliente 2 se realizó poco después de realizar el tratamiento térmico 2.

[Tabla 2]

TABLA 2

N.º de ensayo	Etapa de colada	Etapa de reducción de la segregación										Concentración promedio de Mo [%]	Concentración máxima de Mo [%]	Fracción de región de baja concentración de Mo [%]	Resultado del ensayo SSRT	Velocidad de corrosión [mm/mes]	
		Tratamiento térmico 1		Elaboración en caliente		Tratamiento térmico 2		Elaboración en caliente		Tratamiento térmico 3							F1
		Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Proporción de reducción del área [%]	Proporción de reducción	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Temperatura [°C]	Tiempo [h]								
1	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,62	8,4	11,8	4,0	Con subgrieta	0,118
2	5	1.200	36	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,21	8,6	9,3	2,5	Con subgrieta	0,124
3	5	1.200	96	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	8,4	9,1	1,9	Sin subgrieta	0,058
4	5	1.200	48	47,3	24	1.200	24	-	-	-	-	0,33	8,6	9,1	0,5	Sin subgrieta	0,030
5	5	1.200	48	47,3	24	1.200	24	85	1.200	0,08	1.200	0,38	8,9	9,4	0,0	Sin subgrieta	0,027
6	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,82	8,5	13,6	8,0	Con subgrieta	0,126
7	2	1.200	150	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	8,5	10,0	1,2	Sin subgrieta	0,033
8	2	1.200	0,83	39,2	85	1.200	85	-	-	-	-	0,07	8,5	9,0	0,0	Sin subgrieta	0,032

La temperatura de mantenimiento (°C) y el tiempo de mantenimiento (h) en cada tratamiento térmico 1 a 3 fueron como se muestran en la Tabla 2. La proporción de reducción del área Rd_{n-1} (%) en cada elaboración en caliente 1, 2 fue como se muestra en la Tabla 2. Además, en cada número de ensayo se determinó F1 (= el lado derecho de la fórmula (1) - el lado izquierdo de la fórmula (1)). La F1 determinada se muestra en la Tabla 2.

[Ensayo de evaluación]

[Ensayo de medición de la concentración de Mo]

Se recogió una muestra para el ensayo de medición de la concentración de Mo en una sección perpendicular a la dirección longitudinal (sección transversal) de la aleación a base de Ni de cada número de ensayo después de la etapa de reducción de la segregación. Específicamente, en cada número de ensayo, se recogió una muestra de una posición de profundidad de W/4 de la sección transversal. De las superficies de la muestra, se pulió a espejo la superficie (superficie de observación) correspondiente a la sección transversal y después se realizó un análisis lineal mediante EPMA con un diámetro de haz: 10 μm , una longitud de escaneo: 2000 μm , un tiempo de irradiación en un punto: 3000 ms y un paso de irradiación: 5 μm en un campo de visión arbitrario en la superficie de observación. En el intervalo de escaneo de 2000 μm en el que se realizó el análisis de línea, se determinó un valor promedio de múltiples concentraciones de Mo medidas con un paso de 5 μm y un valor máximo de concentración de Mo de las múltiples concentraciones de Mo medidas. Además, en la longitud de escaneo de 2000 μm , que era el intervalo de medición, se determinó una longitud total (es decir, una longitud total de la región de baja concentración de Mo) de intervalos en los que los puntos medidos donde la concentración de Mo resultó ser inferior al 8,0 % eran continuos (intervalos en los que dos o más puntos eran continuos). La longitud total determinada de la región de baja concentración de Mo se utilizó para determinar una fracción de la región de baja concentración de Mo (%) mediante la fórmula siguiente.

Fracción de la región de baja concentración de Mo = Longitud total de la región de baja concentración de Mo (μm)/longitud de escaneo (2000 μm) \times 100

[Ensayo de tracción con velocidad de conformación lenta (SSRT)]

En una sección perpendicular a la dirección longitudinal de la aleación a base de Ni de cada número de ensayo después de la etapa de reducción de la segregación, se recogió una muestra de ensayo de tracción a velocidad de conformación lenta desde la misma posición que la posición de recogida de muestra en el ensayo de medición de la concentración de Mo. La longitud de la muestra de ensayo de tracción a velocidad de conformación lenta fue de 80 mm, la longitud de una parte paralela fue de 25,4 mm y el diámetro de la parte paralela fue de 3,81 mm. La dirección longitudinal de la muestra de ensayo de tracción a velocidad de conformación lenta fue paralela a la dirección longitudinal de la aleación a base de Ni. El ensayo de tracción con velocidad de conformación lenta (SSRT) se realizó a una velocidad de conformación de $4,0 \times 10^{-6} \cdot \text{S}^{-1}$ mientras se sumerge la muestra de ensayo de tracción a velocidad de conformación lenta en una solución de NaCl al 25 % + solución acuosa de CH_3COOH al 0,5 % de pH 2,8 a 3,1 y 232 °C, que se satura con 0,7 MPa de sulfuro de hidrógeno, para provocar el desprendimiento de la muestra de ensayo. En la muestra de ensayo después del ensayo se pudo comprobar visualmente si se había producido o no alguna subgrieta en una porción distinta de la parte arrancada. Si se había producido alguna subgrieta, se consideró que se había producido agrietamiento por corrosión bajo tensión, y si se confirmaba que no había ninguna subgrieta, se consideró que no se había producido agrietamiento por corrosión bajo tensión y, por lo tanto, se había logrado una resistencia a la corrosión excelente (resistencia SCC).

[Ensayo de corrosión en los límites de los granos]

En una sección perpendicular a la dirección longitudinal de la aleación a base de Ni o de cada número de ensayo después de la etapa de reducción de la segregación, se recogió una muestra de la misma posición que la posición de recogida de muestra en el ensayo de medición de la concentración de Mo. El tamaño de la muestra de ensayo fue de 40 mm \times 10 mm \times 3 mm. La muestra recogida se utilizó para realizar un ensayo de corrosión según el método A del estándar ASTM G28. Específicamente, se midió el peso de la muestra de ensayo antes de comenzar el ensayo de corrosión. Después de la medición, la muestra de ensayo se sumergió en una solución de ácido sulfúrico/sulfato férrico al 50 % durante 120 horas. Después de transcurrir 120 horas, se midió el peso de la muestra de ensayo después del ensayo. A partir del cambio de peso de la muestra de ensayo medida, se determinó una velocidad de corrosión (mm/mes) de cada muestra de ensayo.

[Resultados del ensayo]

Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 2. Con referencia a la Tabla 2, en los ensayos n.º 3 a 5, 7 y 8, la composición química de la aleación a base de Ni era apropiada y F1 era 0 o más, con lo que se cumple la fórmula (1) en la etapa de reducción de la segregación. Por eso, en una sección perpendicular a la dirección longitudinal de la aleación a base de Ni, la concentración promedio de Mo fue del 8,0 % o más de % en masa, el valor máximo de concentración de Mo fue del 11,0 % o menos de % en masa, y además la fracción de área de las regiones, en las que la concentración de Mo era inferior al 8,0 % de % en masa (la fracción de la región de baja concentración de Mo), fue inferior al 2,0 %. Como resultado, no se confirmó ninguna subgrieta en el ensayo SSRT. Además, la velocidad de

corrosión fue de 0,075 mm/mes o menos, con lo cual presenta una resistencia a la corrosión excelente. Obsérvese que en las aleaciones a base de Ni de los ensayos n.º 3 a 5, 7 y 8, el número total de carbonitruro de Nb cuya longitud máxima era de 1 a 100 µm fue de $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos.

5 Además, en los ensayos n.º 4, 5 y 8, se realizó una elaboración en caliente antes del tratamiento térmico final en la etapa de reducción de la segregación. Como resultado de eso, en comparación con el ensayo n.º 3 en el que no se realizó elaboración en caliente antes del tratamiento térmico, la velocidad de corrosión disminuyó aún más hasta ser de 0,055 mm/mes o menos.

10 Por otro lado, en los ensayos n.º 1 y 6, la etapa de reducción de la segregación no se realizó después de que la etapa de colada produjera el material de partida de la aleación a base de Ni. Por eso, en una sección perpendicular a la dirección longitudinal de la aleación a base de Ni, el valor máximo de concentración de Mo fue superior al 11,0 % de % en masa, y además la fracción de área de las regiones, en las que la concentración de Mo era inferior al 8,0 % de % en masa (la fracción de la región de baja concentración de Mo), fue del 2,0 % o más. Como resultado de esto, la subgrieta fue confirmada en el ensayo SSRT. Además, la velocidad de corrosión fue superior a 0,075 mm/mes.

15 En el ensayo n.º 2, aunque el tratamiento térmico se realizó en la etapa de reducción de la segregación, F1 fue menor que 0 y no cumplió con la fórmula (1). Por eso, la fracción de la región de baja concentración de Mo fue del 2,0 % o más. Como resultado, la subgrieta fue confirmada en el ensayo SSRT. Además, la velocidad de corrosión fue superior a 0,075 mm/mes.

[Ejemplo 2]

20 La aleación líquida que se fundió mediante fundición en horno eléctrico se solidificó mediante un proceso de colada continua o un proceso de fabricación de lingotes para producir materiales de partida de la aleación a base de Ni (piezas de moldeo o lingotes) con las composiciones químicas de la Tabla 3. Los materiales de partida de la aleación a base de Ni de los ensayos n.º 9 a 21 fueron piezas de moldeo, y la sección (sección transversal) perpendicular a la dirección longitudinal de cada pieza de moldeo fue de 600 × 285 mm. Obsérvese que en la columna F2 de la Tabla 3, se enumeran los valores $F2 = (Ca + Nd + B)/S$ de cada número de ensayo. Obsérvese que las porciones en bruto en la
25 Tabla 3 indican que el contenido de un elemento correspondiente estaba por debajo de un límite de detección.

[Tabla 3]

TABLA3

N.º de ensay o	Composición química (la unidad es % en masa, el resto es Ni e impurezas)																				F2		
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Ta	Nb+Ta	Ti	Al	Fe	N	O	Co	Cu	Ca	Nd	B		Ca+Nd+B	
9	0,014	0,11	0,21	0,012	0,0003	21,5	8,5	3,30		3,300	0,22	0,11	3,02	0,011	0,0021	0,01	0,01					0,0000	0,0
10	0,016	0,07	0,19	0,007	0,0004	21,4	8,5	3,42		3,420	0,19	0,08	2,99	0,013	0,0013	0,04	0,01					0,0000	0,0
11 %	0,016	0,17	0,16	0,010	0,0002	21,0	8,6	3,23	0,002	3,232	0,18	0,27	4,10	0,007	0,0009	0,51	0,08	0,0005				0,0005	2,0
12	0,018	0,06	0,15	0,010	0,0002	21,2	8,9	3,70	0,002	3,702	0,20	0,17	3,89	0,007		0,58	0,09	0,0007				0,0007	2,8
13	0,020	0,11	0,21	0,011	0,0005	21,5	8,6	3,36		3,360	0,20	0,09	2,94	0,012	0,0100					0,0001		0,0001	0,6
14	0,020	0,14	0,20		0,0005	21,5	8,6	3,36		3,360	0,19	0,10	3,03	0,012	0,0040					0,0001		0,0001	0,6
15	0,020	0,12	0,21	0,004	0,0006	21,5	8,5	3,32		3,321	0,20	0,11	3,03	0,011	0,0050					0,0001		0,0001	0,5
16	0,019	0,11	0,21	0,011	0,0004	21,5	8,6	3,39		3,390	0,21	0,10	3,02	0,012	0,0090				0,014	0,0001		0,0141	8,5
17	0,018	0,13	0,21	0,004	0,0004	21,5	8,6	3,40		3,400	0,20	0,10	3,01	0,011	0,0050				0,035	0,0001		0,0351	20,2
18	0,020	0,15	0,20	0,004	0,0005	21,4	8,6	3,38		3,380	0,19	0,10	3,02	0,011	0,0110				0,031	0,0019		0,0329	25,1
19	0,021	0,12	0,21	0,005	0,0005	21,6	8,6	3,37		3,370	0,21	0,11	3,05	0,024	0,0070				0,390	0,0021		0,3921	185,9
20	0,020	0,16	0,20	0,005	0,0005	21,5	8,5	3,34		3,340	0,19	0,10	3,02	0,012	0,0110				0,350	0,0017		0,3517	165,7
21	0,017	0,10	0,21	0,009	0,0003	21,6	8,6	3,44		3,440	0,18	0,11	3,67	0,014	0,0010					0,0001		0,0001	1,0

ES 2 980 719 T3

5 En los materiales de partida de aleaciones a base de Ni producidos (piezas de moldeo), la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} se midió con el método descrito anteriormente para determinar la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) del material de partida de la aleación a base de Ni de cada número de ensayo. Como resultado, como se muestra en la Tabla 4, la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R fue de 5 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) en todos los números de ensayo.

[Tabla 4]

TABLA 4

N.º de ensayo	Etapa de colada V _R [°C/min]	Etapa de reducción de la segregación										Fracción de baja concentración de Mo [%]	Resultado del ensayo SSRT	Velocidad de corrosión [mm/mes]	Área de reducción después de la fracción				
		Elaboración en caliente 1					Elaboración en caliente 2									F1	F2	Concentración promedio de Mo [%]	Concentración máxima de Mo [%]
		Tratamiento térmico 1		Tratamiento térmico 2		Tratamiento térmico 3	Proporción de reducción del área [%]		Temperatura [°C]		Tiempo [h]								
9	5	1.200	96									0,06	0,0	8,3	9,4	1,4	Sin corrosión	0,030	24,9
10	5	1.200	48	47,3	1.200	24						0,33	0,0	8,6	9,5	0,9	Sin corrosión	0,028	24,7
11 %	5	1.200	96									0,06	2,0	8,3	9,4	1,4	Sin corrosión	0,030	50,1
12	5	1.200	48	47,3	1.200	24						0,33	2,8	8,6	9,5	0,9	Sin corrosión	0,028	70,6
13	5	1.200	48	47,3	1.200	24						0,33	0,6	8,6	9,5	0,9	Sin corrosión	0,028	31,3
14	5	1.200	48	47,3	1.200	24						0,33	0,6	8,6	9,5	0,9	Sin corrosión	0,028	30,0
15	5	1.200	48	47,3	1.200	24						0,33	0,5	8,6	9,5	0,9	Sin corrosión	0,028	31,7
16	5	1.200	48	47,3	1.200	24						0,33	8,5	8,6	9,5	0,9	Sin corrosión	0,028	83,2
17	5	1.200	48	47,3	1.200	24						0,33	20,2	8,6	9,5	0,9	Sin corrosión	0,028	80,1
18	5	1.200	48	47,3	1.200	24						0,33	25,1	8,6	9,5	0,9	Sin corrosión	0,028	85,9
19	5	1.200	48	47,3	1.200	24	85,0	1.200	0,08	1.200	0,08	0,38	185,9	8,5	9,1	0,5	Sin corrosión	0,029	82,4
20	5	1.200	48	47,3	1.200	24	85,0	1.200	0,08	1.200	0,08	0,38	165,7	8,5	9,1	0,5	Sin corrosión	0,029	84,4
21	5	1.200	48	47,3	1.200	24	85,0	1.200	0,08	1.200	0,08	0,38	1,0	8,5	9,1	0,5	Sin corrosión	0,029	34,2

La etapa de reducción de la segregación se realizó en la aleación a base de Ni de cada número de ensayo. Específicamente, en los ensayos n.º 9 y 11, el tratamiento térmico se realizó solo una vez y no se realizó la etapa de elaboración en caliente. La temperatura de mantenimiento del tratamiento térmico fue de 1.200 °C y el tiempo de mantenimiento fue de 96 horas. Como resultado, cada F1 fue de 0,06, con lo que se cumple la fórmula (1).

5 En todos los ensayos n.º 10 y 12 a 18, se realizó el tratamiento térmico (elaboración en caliente 1), después se realizó el laminado en caliente (elaboración en caliente 1), y el tratamiento térmico se realizó nuevamente después del laminado en caliente (tratamiento térmico 2). La temperatura de mantenimiento en el tratamiento térmico 1 fue de 1.200 °C y el tiempo de mantenimiento fue de 48 horas. La proporción de reducción del área en la elaboración en caliente 1 fue del 47,3 %. La temperatura de mantenimiento en el tratamiento térmico 2 fue de 1.200 °C y el tiempo de mantenimiento fue de 24 horas. Como resultado, cada F1 (= el lado derecho de la fórmula (1) - el lado izquierdo de la fórmula (1)) fue de 0,33, con lo que se cumple la fórmula (1).

10 En los ensayos n.º 19 a 21, el tratamiento térmico 1, el tratamiento térmico 1, el tratamiento térmico 2, la elaboración en caliente 2 y el tratamiento térmico 3 se realizaron en este orden. La temperatura de mantenimiento del tratamiento térmico 1 fue de 1.200 °C y el tiempo de mantenimiento fue de 48 horas. La proporción acumulada de reducción del área en la elaboración en caliente 1 fue del 47,3%. La temperatura de mantenimiento en el tratamiento térmico 2 fue de 1.200 °C y el tiempo de mantenimiento fue de 24 horas. La proporción acumulada de reducción del área en la elaboración en caliente 2 fue del 85,0 %. La temperatura de mantenimiento en el tratamiento térmico 3 fue de 1.200 °C y el tiempo de mantenimiento fue de 0.08 horas. Como resultado, cada F1 fue de 0,38, con lo que se cumple la fórmula (1).

20 Mediante las etapas descritas anteriormente, se produjeron aleaciones a base de Ni de los ensayos n.º 9 a 21. Obsérvese que en todos los ensayos n.º 9 a 21, no se realizó fundición secundaria en ningún material de partida basado en Ni después de la etapa de colada. Las aleaciones a base de Ni de los ensayos n.º 9 y 11 eran piezas de moldeo, y las aleaciones a base de Ni de los ensayos n.º 10 y 12 a 21 eran cada una un material sólido (es decir, una barra redonda) que tenía una sección transversal de forma circular. Obsérvese que en los ensayos n.º 10 y 12 a 21, la elaboración en caliente 1 se realizó poco después de realizar el tratamiento térmico 1. En los ensayos n.º 19 a 21, la elaboración en caliente 2 se realizó poco después de realizar el tratamiento térmico 2.

[Ensayo de evaluación de trabajabilidad en caliente]

La aleación a base de Ni de cada número de ensayo se utilizó para realizar el ensayo de tracción siguiente. Se recogieron muestras de ensayo de tracción de las aleaciones a base de Ni. La muestra de ensayo de tracción correspondió a la muestra de ensayo 14A del estándar JIS. En cada número de ensayo, se recogió una muestra de ensayo de tracción desde una posición de profundidad de W/4 de una sección transversal. La muestra de ensayo de tracción se calentó a 900 °C. Utilizando una muestra de ensayo de tracción de 900 °C, el ensayo de tracción se realizó a una velocidad de conformación de 10/s en la atmósfera para medir el área de reducción después de la fracción (%). Cuando el área de reducción después de la fracción fue del 35,0 % o más, se consideró que la trabajabilidad en caliente era excelente. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 3.

[Resultados del ensayo]

Con referencia a la Tabla 3, todos los ensayos n.º 9 a 21 cumplieron con la fórmula (1). Por eso, en una sección perpendicular a la dirección longitudinal de la aleación a base de Ni, la concentración promedio de Mo fue del 8,0 % o más de % en masa, el valor máximo de concentración de Mo fue del 11,0 % o menos de % en masa, y además la fracción de área de las regiones, en las que la concentración de Mo era inferior al 8,0 % de % en masa, fue inferior al 2,0 %. Como resultado, no se confirmó ninguna subgrieta en el ensayo SSRT. Además, la velocidad de corrosión fue de 0,075 mm/mes o menos, con lo cual presenta una resistencia a la corrosión excelente. Obsérvese que en las aleaciones a base de Ni de los ensayos n.º 9 a 21, el número total de carbonitruro de Nb cuya longitud máxima era de 1 a 100 µm fue de $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos.

45 Además, en todos los ensayos n.º 11, 12 y 16 a 20, las composiciones químicas fueron apropiadas y F2 fue de 2,0 o más, con lo que se cumple la fórmula (2). Por eso, toda el área de reducción después de las fracciones fue del 35,0 % o más (más específicamente, del 45,0 % o más), con lo cual presenta una excelente trabajabilidad en caliente.

[Ejemplo 3]

Los números de tamaño de grano de aleaciones basadas en Ni del ensayo n.º 5 del ejemplo 1 y del ensayo n.º 12 del ejemplo 2 se determinaron con el método siguiente. La aleación a base de Ni se dividió en 5 secciones iguales en la dirección axial para identificar una posición axialmente central de cada sección. En cada sección, las posiciones de recogida de muestras se identificaron con un paso de 90 grados alrededor del eje (alrededor de la dirección longitudinal) en una posición axialmente central. Las muestras se recogieron a partir de las posiciones de profundidad W/4 en cada posición de recogida de muestra identificada. La superficie de observación de la muestra era una sección perpendicular a la dirección axial de la aleación a base de Ni, y el área de la superficie de observación era de 40 mm². Según el método descrito anteriormente, se recogieron 4 muestras por cada sección y 20 muestras en todas las secciones. La superficie de observación de cada muestra recogida se grabó utilizando el reactivo de Kalling para hacer que aparecieran los límites de los granos en la superficie. Observando la superficie de observación grabada, se

ES 2 980 719 T3

determinó el número de tamaño del grano de conformidad con ASTM E112. Un valor promedio de los números de tamaño de grano determinado a partir de 20 muestras se definió como el número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 en una aleación a base de Ni.

- 5 Como ejemplo comparativo, se preparó un material de partida de la aleación a base de Ni del Ensayo n.º 22 con la composición química que se muestra en la Tabla 5. El material de partida de la aleación a base de Ni era una pieza de moldeo, una sección perpendicular a la dirección longitudinal de la pieza de moldeo era de 600 × 285 mm. La composición química del ensayo n.º 22 era la misma que la del ensayo n.º 5.

[Tabla 5]

TABLA 5

N.º de ensayo	Composición química (la unidad es % en masa, el resto es Ni e impurezas)																	F2					
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Ta	Nb+Ta	Ti	Al	Fe	N	O	Co	Cu		Ca	Nd	B	Ca+Nd+B	
22	0,018	0,06	0,15	0,010	0,0002	21,2	8,9	3,70	0,002	3,702	0,20	0,17	3,89	0,007	0,001	0,58	0,09						
5	0,018	0,06	0,15	0,010	0,0002	21,2	8,9	3,70	0,002	3,702	0,20	0,17	3,89	0,007	0,001	0,58	0,09						
12	0,018	0,06	0,15	0,010	0,0002	21,2	8,9	3,70	0,002	3,702	0,20	0,17	3,89	0,007		0,58	0,09	0,0007				0,0007	2.8

5 En el material de partida de la aleación a base de Ni (pieza de moldeo) del ensayo n.º 22, se midió la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} con el mismo método que en el ejemplo 1 para determinar la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) del material de partida de la aleación a base de Ni de cada número de ensayo. Como resultado, la velocidad de solidificación mediante enfriamiento V_R fue de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ como se muestra en la Tabla 6.

[Tabla 6]

TABLA 6

N.º de ensayo	Etapa de colada V _R [°C/min]	Etapa de reducción de la segregación										Número de tamaño del grano	
		Tratamiento térmico 1		Elaboración en caliente 1		Tratamiento térmico 2		Elaboración en caliente 2		Tratamiento térmico 3			F1
		Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Proporción acumulada de reducción del área [%]	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Proporción acumulada de reducción del área [%]	Temperatura [°C]	Tiempo [h]				
22	5	1.200	48	31,3	1.200	24	62,6	1.200	0,08	0,30	-2,0		
5	5	1.200	48	47,3	1.200	24	85,0	1.200	0,08	0,38	2,0		
12	5	1.200	48	47,3	1.200	24			-	0,33	0,0		

5 En el material de partida de la aleación a base de Ni del ensayo n.º 22, se realizó la etapa de reducción de la segregación como se muestra en la Tabla 6. En comparación con las condiciones de producción del ensayo n.º 5, la proporción de reducción del área de la primera elaboración en caliente fue del 31,3 %. Además, la proporción acumulada de reducción del área de la segunda elaboración en caliente fue del 62,6% y la proporción de reducción del área en la segunda elaboración en caliente fue del 31,3%. Es decir, en el ensayo n.º 22, ambas proporciones de reducción del área en cada elaboración en caliente fueron inferiores al 35,0 %. También para el ensayo n.º 22, el número de tamaño del grano se determinó con el mismo método que en el ensayo n.º 5.

10 Como resultado de determinar el número de tamaño del grano, en el ensayo n.º 5, el número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 fue de 0,0 o más (2,0), y en el ensayo n.º 12, el número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 fue de 0,0. Por otro lado, en el ensayo n.º 22, el número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 fue menor que 0,0 (-2,0). [Ejemplo 4]

15 El número total de carbonitruro de Nb grueso de la aleación a base de Ni del ensayo n.º 4 del ejemplo 1 se determinó con el método siguiente. La aleación a base de Ni se dividió en 5 secciones iguales en la dirección axial y se identificó una posición axialmente central de cada sección. En cada sección, las posiciones de recogida de muestras se identificaron con un paso de 90 grados alrededor del eje (alrededor de la dirección longitudinal) en una posición axialmente central. Se recogieron muestras a partir de una posición central de grosor de pared en cada posición de recogida de muestra identificada. La superficie de observación de la muestra era una sección perpendicular a la dirección axial de la aleación a base de Ni. Mediante EPMA se identificó carbonitruro de Nb en un campo de visión arbitrario (400 µm × 400 µm) en cada superficie de observación (un total de 20). Se midió la longitud máxima del carbonitruro de Nb identificado. Como se ha descrito hasta ahora, entre las líneas rectas que conectan dos puntos arbitrarios en la interfaz entre el carbonitruro de Nb y la fase madre, el valor de la línea recta más larga se define como la longitud máxima del carbonitruro de Nb. Después de medir la longitud máxima de cada carbonitruro de Nb, se identificó el carbonitruro de Nb cuya longitud máxima era de 1 a 100 µm (carbonitruro de Nb grueso) y se determinó un número total de carbonitruro de Nb grueso en los 20 campos de visión. A partir del número total obtenido, se calcula un número total (/µm²) de carbonitruro de Nb grueso.

20 Como ejemplo comparativo, se preparó una aleación a base de Ni del ensayo n.º 23 que se muestra en la Tabla 7. El material de partida de la aleación a base de Ni era una pieza de moldeo, una sección perpendicular a la dirección longitudinal de la pieza de moldeo era de 600 × 285 mm.

30 La composición química del ensayo n.º 23 fue la misma que la del ensayo n.º 4.

[Tabla 7]

TABLA 7

N.º de ensayo	Composición química (la unidad es % en masa, el resto es Ni e impurezas)																
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Ta	Nb-Ta	Ti	Al	Fe	N	O	Co	Cu
23	0,016	0,17	0,16	0,010	0,0002	21,0	8,6	3,23	0,002	3,232	0,18	0,27	4,10	0,007	0,0009	0,51	0,08
4	0,016	0,17	0,16	0,010	0,0002	21,0	8,6	3,23	0,002	3,232	0,18	0,27	4,10	0,007	0,0009	0,51	0,08

5 En el material de partida de la aleación a base de Ni del ensayo n.º 23, se realizó la etapa de reducción de la segregación que se muestra en la Tabla 8. Específicamente, en el ensayo n.º 23, el primer tratamiento térmico (elaboración en caliente 1) se realizó a la misma temperatura que en el ensayo n.º 4, y después, el laminado en caliente (elaboración en caliente 1) se realizó con una proporción de reducción del área como en el ensayo n.º 4, y el segundo tratamiento térmico (tratamiento térmico 2) se realizó nuevamente a la misma temperatura que en el ensayo n.º 4, después del laminado en caliente. Sin embargo, los tiempos de mantenimiento en el tratamiento térmico 1 y en el tratamiento térmico 2 fueron ambos de 50 minutos (0,83 horas) y menos de 1 hora. Tanto en el ensayo n.º 23 como en el ensayo n.º 4 se determinó el número total de carbonitruro de Nb grueso.

10 [Tabla 8]

TABLA 8

N.º de ensayo	Etapa de colada	Etapa de reducción de la segregación					F1	Número total de carbonitruro de Nb grueso ($/\mu\text{m}^2$)	Área de reducción después de la fracción [%]
		Tratamiento térmico 1		Elaboración en caliente 1	Tratamiento térmico 2				
	V_R [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Tiempo [h]	Proporción acumulada de reducción del área [%]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Tiempo [h]			
23	5	1.200	0,83	47,3	1.200	0,83	-0,47	0,13	13,2
4	5	1.200	48	47,3	1.200	24	0,33	$5,2 \times 10^{-3}$	69,6

15 Además, para las aleaciones a base de Ni de los ensayos n.º 4 y 23, el ensayo de evaluación de la trabajabilidad en caliente se realizó con el mismo método que en el ejemplo 2 para determinar el área de reducción después de la fracción (%).

Aunque el número total de carbonitruro de Nb grueso fue $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos en el ensayo n.º 4, fue más de $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ en el ensayo n.º 23. Como resultado de esto, mientras que el área de reducción después de la fracción llegó a ser superior al 35,0 % en el ensayo n.º 4, el área de reducción después de la fracción fue inferior al 35,0 % en el ejemplo comparativo.

20

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de una aleación a base de Ni, que comprende:

una etapa de colada de una aleación líquida para producir un material de partida de la aleación a base de Ni, que tiene

5 una composición química que consiste en: % en masa,

C: el 0,100 % o menos,

Si: el 0,50 % o menos,

Mn: el 0,50 % o menos,

P: el 0,015 % o menos,

10 S: el 0,0150 % o menos,

Cr: del 20,0 % al 23,0 %;

Mo: del 8 % al 10,0 %;

uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Nb y Ta: del 3,150 al 4,150 %,

Ti: del 0,05 % al 0,40 %;

15 Al: del 0,05 % al 0,40 %;

Fe: del 0,05 % al 5,00 %;

N: 0,100 % o menos,

O: 0,1000 % o menos,

Co: del 0 al 1,00 %,

20 Cu: del 0 al 0,50 %,

uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B: del 0 al 0,5000 %, y

siendo el resto Ni e impurezas; y

una etapa de reducción de la segregación para realizar, sobre el material de partida de la aleación a base de Ni producido en la etapa de colada,

25 tratamiento térmico, o

el tratamiento térmico y, después del tratamiento térmico, el tratamiento complejo que incluye la elaboración en caliente y el tratamiento térmico después de la elaboración en caliente, para cumplir la fórmula (1),

en el que el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de mantenimiento de 1.000 a 1.300 °C:

[Expresión 1]

30
$$V_R^{-0,294} \leq 1,27 \times 10^3 \sum_{n=1}^N \sqrt{\left(1 - \frac{Rd_{n-1}}{100}\right)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-2,89 \times 10^4}{T_n + 273}\right) \cdot t_n} \quad (1)$$

donde, cada símbolo en la fórmula (1) es como sigue:

V_R : Velocidad de solidificación mediante enfriamiento expresada en °C/min de la aleación líquida en la etapa de colada, obtenida a partir de la separación de las ramificaciones secundarias de la dendrita D_{II} descrita en la descripción,

35 T_n : Temperatura de mantenimiento expresada en °C en el enésimo tratamiento térmico,

t_n : Tiempo de mantenimiento expresado en horas a la temperatura de mantenimiento en el enésimo tratamiento térmico,

Rd_{n-1} : La proporción acumulada de reducción del área expresada en % del material de partida de la aleación a base de Ni antes del enésimo tratamiento térmico,

y

N: Número total del tratamiento térmico.

2. El método para la producción de una aleación a base de Ni según la reivindicación 1, en el que en la etapa de reducción de la segregación,

5 el tratamiento complejo se realiza una o más veces, y la elaboración en caliente se realiza por lo menos una vez con una proporción de reducción del área del 35,0 % o más sobre el material de partida de la aleación a base de Ni que se ha calentado de 1.000 a 1.300 °C.

3. El método para la producción de una aleación a base de Ni según la reivindicación 1 o 2, en el que en la etapa de reducción de la segregación,

10 el tratamiento térmico en el que la temperatura de mantenimiento es de 1.000 a 1.300 °C y el tiempo de mantenimiento es de 1,0 hora o más se realiza por lo menos una vez.

4. El método para la producción de una aleación a base de Ni según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

la composición química contiene

15 uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B en un contenido que cumple la fórmula (2):

$$(Ca + Nd + B)/S \geq 2,0 \quad (2)$$

donde, cada símbolo de elemento en la fórmula (2) se sustituye por un contenido en % atómico de un elemento correspondiente.

20 5. Una aleación a base de Ni, que comprende

una composición química que consiste en: % en masa,

C: el 0,100 % o menos,

Si: el 0,50 % o menos,

Mn: el 0,50 % o menos,

25 P: el 0,015 % o menos,

S: el 0,0150 % o menos,

Cr: del 20,0 % al 23,0 %;

Mo: del 8 % al 10,0 %;

uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Nb y Ta: del 3,150 al 4,150 %,

30 Ti: del 0,05 % al 0,40 %;

Al: del 0,05% al 0,40 %;

Fe: del 0,05 % al 5,00 %;

N: 0,100 % o menos,

O: 0,1000 % o menos,

35 Co: del 0 al 1,00 %,

Cu: del 0 al 0,50 %,

uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B: del 0 al 0,5000 %, y

40 siendo el resto Ni e impurezas, en el que, con un método de medición como se divulga en la descripción, en una sección perpendicular a una dirección longitudinal de la aleación a base de Ni, una concentración promedio de Mo es del 8,0 % o más de % en masa; un valor máximo de la concentración de Mo es del 11,0 % o menos de % en masa; y además una fracción de área de una región, en la que la concentración de Mo es inferior al 8,0 % en masa, es inferior al 2,0 %.

ES 2 980 719 T3

6. La aleación a base de Ni según la reivindicación 5, en la que la composición química contiene

uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Nd y B en un contenido que cumple la fórmula (2):

$$(Ca + Nd + B)/S \geq 2,0 \quad (2)$$

5 donde, cada símbolo de elemento en la fórmula (2) se sustituye por un contenido en % atómico de un elemento correspondiente.

7. La aleación a base de Ni según la reivindicación 5 o 6, en la que un número de tamaño del grano conforme a ASTM E112 es 0,0 o más.

8. La aleación a base de Ni según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en la que

10 cuando un precipitado en el que un contenido total de Nb, C y N de, en % en masa, el 90 % o más se define como carbonitruro de Nb, en el que carbonitruro de Nb es un concepto que incluye carburo de Nb, nitruro de Nb y carbonitruro de Nb,

15 un número total de carbonitruro de Nb cuya longitud máxima es de 1 a 100 μm es $4,0 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ o menos en la aleación a base de Ni, el número total de carbonitruro de Nb medido con un método de medición como se divulga en la descripción.

FIG. 1

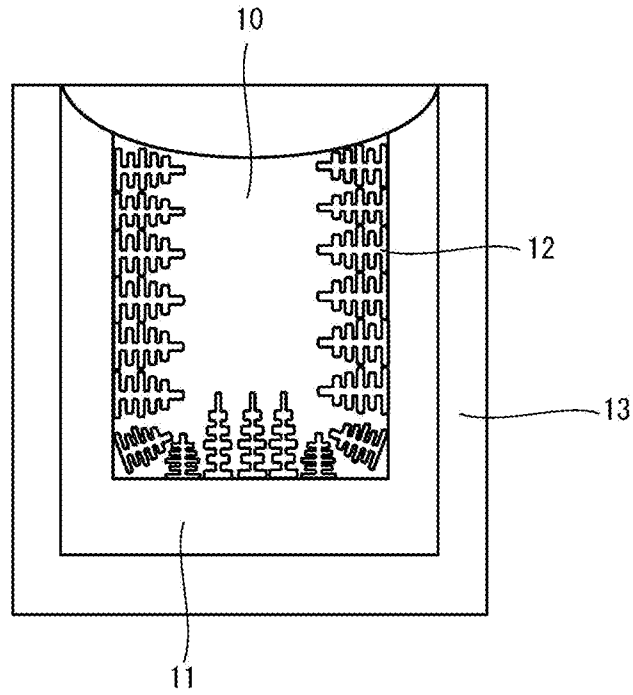


FIG. 2

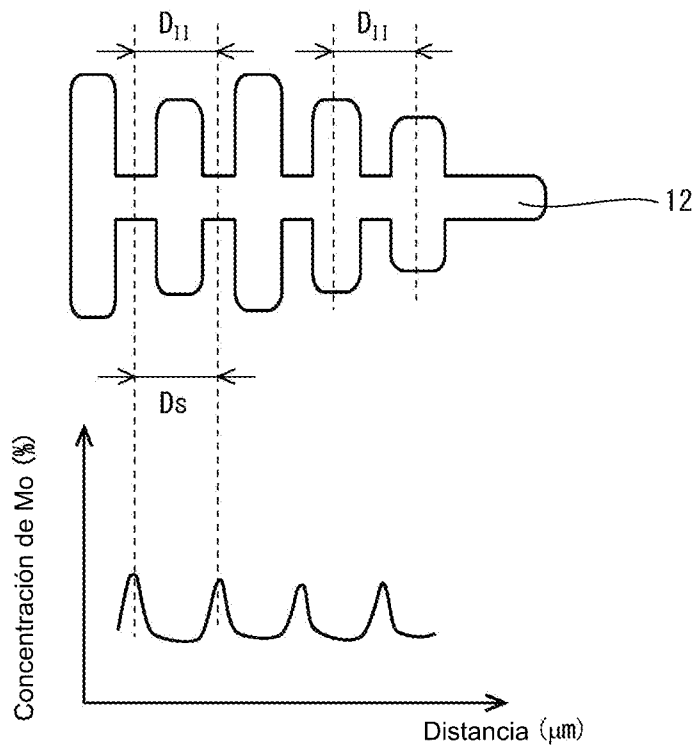


FIG. 3

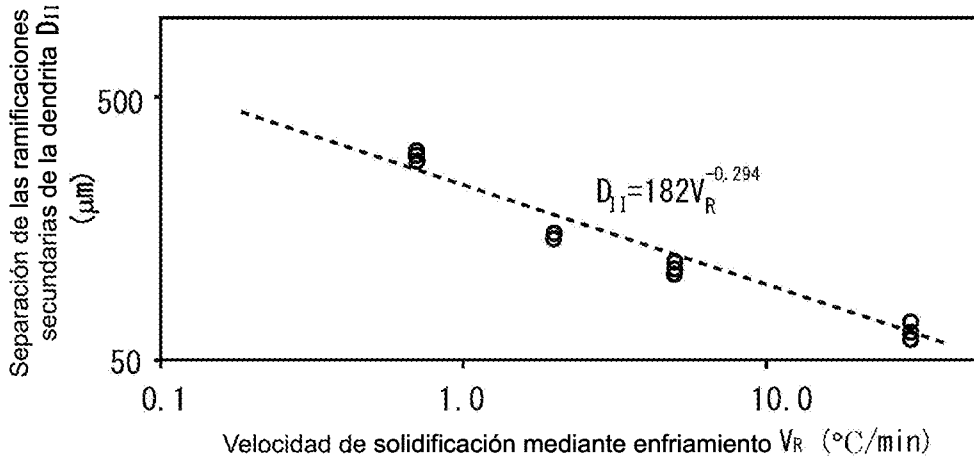


FIG. 4

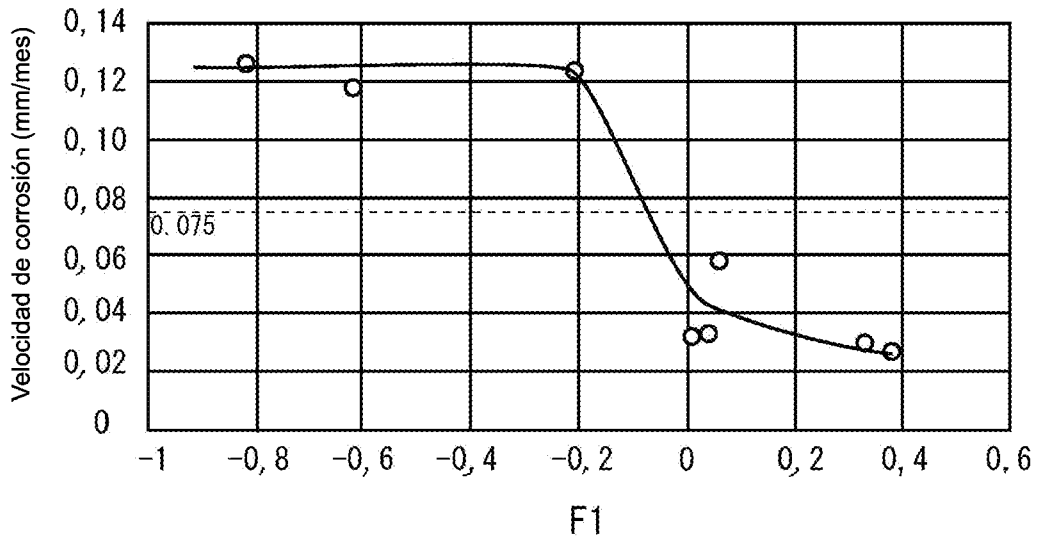


FIG. 5A

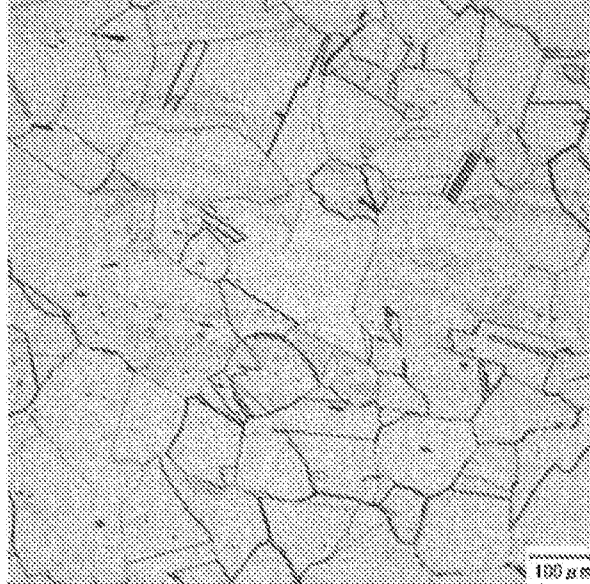


FIG. 5B

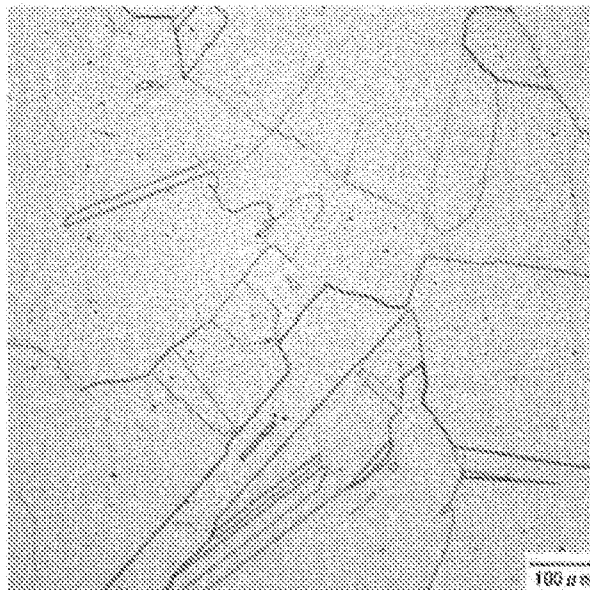


FIG. 6

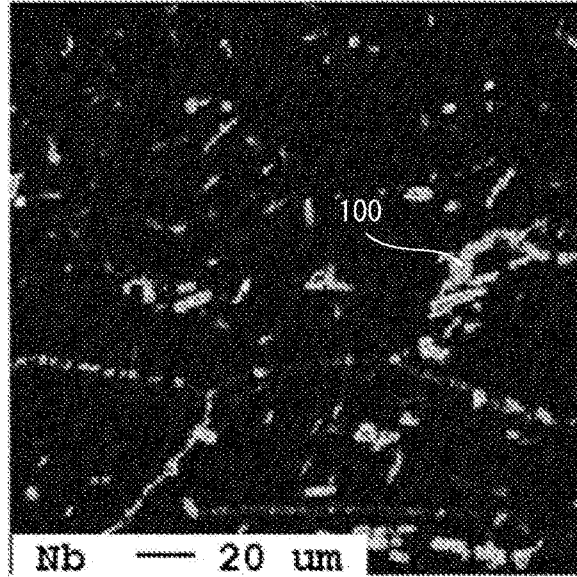


FIG. 7

