

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Caracterización microestructural y frente a la corrosión
intergranular del acero inoxidable
austenítico Nitronic 50 (*)**

por Ing. Daniel Guerrero Gil

Directores:

**Dr. Mg. Ing. Martín A. Rodríguez
Ing. Sebastián Di Toma**

(*) Tesis para optar al título de *Magíster en Ciencia y Tecnología de materiales*

República Argentina

2025

Exención de responsabilidad

Las opiniones, análisis y conclusiones presentados en esta tesis son responsabilidad exclusiva del autor y no reflejan necesariamente la postura de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

*"Caracolito" dijo mi vieja
"Tené cuidado allá en la estación
Hay unos bichos para los cuales
La construcción y la destrucción
Son iguales"*

Canción de Gustavo Pena.

Agradecimientos

A Martín Rodríguez, por la dirección de esta tesis, por permitirme formar parte de la División Corrosión Básica, por sus correcciones y por estar abierto a mis propuestas.

A Sebastián Di Toma, por su dirección, sus correcciones que me han ayudado a compensar mi falta de experiencia. También por haber impulsado el estudio del tema de esta tesis.

A Mariano Kappes, por su interés en este trabajo y las valiosas conversaciones.

A María Inés Luppó, por su acompañamiento y apoyo durante las observaciones en el TEM.

A Guillermo Anteri, por escuchar mis dudas y darme su opinión.

A Emiliano, Matías P. y Matías O. A Manuel, por la lectura de la tesis y por haber financiado parte de los insumos necesarios para este trabajo. A Gabriel por la ayuda en las instalaciones del fabricante. Todos de la División Inspección, Ensayos no Destructivos y Materiales.

A todas las personas del Centro Atómico Constituyentes que se interesaron en este trabajo y ofrecieron su ayuda de manera desinteresada:

A Mauro, Facundo, Abril, Edgar y Don Eduardo, de la División Corrosión Básica, por haberme enseñado tanto en el laboratorio y por su compañía. A Dannisa, porque es muy valioso que alguien le diga a uno cuando está haciendo las cosas mal.

A Manuel, por su compañía.

A Ricardo, Guillermo y Lihueel por todos los cortes, de la División Metalografía y Ensayos Termomecánicos. A Ramón, por las metalografías del 304L y por su ayuda, sin la cual aún seguiría buscando qué hacer con los plegados de corrosión. Espero en breve definir si es fase sigma o no.

A Paula, por los turnos en el SEM y por su asistencia técnica, a Gonzalo, por los turnos en el TEM y por enseñarme a preparar las láminas delgadas, de la División Microscopía Electrónica y Difracción.

A Valeria y Martín, de la División Aleaciones Especiales, por los análisis de composición química.

A Andrés Lucía, por todos los tratamientos térmicos, de la división tratamientos térmicos y hornos.

A Daniel Arcone por los plegados de corrosión, de la División Materiales Avanzados.

A Daniel Acosta por siempre estar dispuesto a ayudarme, por todos los cortes y probetas fundamentales para el desarrollo de este trabajo, de la División Caracterización y Fractomecánica. A Jonathan, del taller de vidrio.

A Javier Fava, de la Gerencia Desarrollo, Ensayos y Gestión de Vida, por el préstamo del ferritómetro.

A Diego Lionello por los ensayos de difracción de rayos X, de la División Física de la Materia Condensada, Gerencia Investigación y Aplicaciones, aunque finalmente los resultados no hayan sido incluidos en este trabajo.

A Nora Loureiro, de la Gerencia Combustibles Nucleares (CAE), por su colaboración en las observaciones en el SEM.

A Maximiliano Escoda y Marcos Bergant, por la ayuda en el estudio del Nitronic 50 y el ER209, de la División Física de Metales del Centro Atómico Bariloche.

A Cecilia Fuertes y Juan Ignacio Ramallo, del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET), por las mediciones en el nanodurómetro.

A Agustín Gualco y Sebastián Zappa, por los turnos en el SEM, y a Iván Pavicic por la asistencia técnica en el microscopio, de la Universidad Nacional de Lomas de Zamora.

A Luciana Ríos, por la provisión de material, y a Ricardo Ortiz por tener en cuenta mis observaciones, del fabricante a cargo de los componentes. Considero que nuestras conversaciones sin duda, han enriquecido este trabajo.

A Ana Kurcin, del Instituto Sabato.

Especialmente a Liliana Roberti y Ricardo Carranza por toda la ayuda después de que recibí de ingeniería. También a las demás autoridades del Instituto Sabato.

A todos los profesores y profesoras de ingeniería en materiales y maestría que han despertado en mí el interés por los materiales.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, por haber financiado este trabajo. Al Instituto Sabato por toda la educación recibida. Para mí es un orgullo hacer parte de instituciones tan prestigiosas.

Espero no haberme olvidado de nadie injustamente.

A Guadalupe por su amor, acompañamiento, paciencia y apoyarme en lo que he emprendido.

A mi mamá por todo el amor y apoyo que siempre he recibido.

A mis amigos y amigas, familiares y gatos, ya que el tiempo invertido en este trabajo, lo hubiese podido pasar con ustedes.

Índice

Resumen	1
Abstract	2
Proyectos Científicos – Tecnológicos	4
Listado de presentaciones a congresos.....	5
Glosario por orden alfabético.....	6
Capítulo 1.....	8
1.1. Introducción	8
1.2. Estructura de la tesis	9
Capítulo 2.....	10
2. Caracterización microestructural del Nitronic 50 y sus soldaduras.....	10
2.1. Desafíos de soldadura asociados al Nitronic 50	10
2.2. Introducción a los aceros inoxidable austeníticos	13
2.2.0. Metalurgia de los aceros inoxidable austeníticos	16
2.2.0.1. Microestructura de los aceros inoxidable austeníticos.....	16
2.2.1. Soldabilidad del acero inoxidable Nitronic 50	19
2.2.2. Soldabilidad de fabricación.....	19
2.2.2.1. Diagramas constitutivos de los ASSWs	19
2.2.2.2. Ferrita delta en los ASSWs y fisuración por solidificación	21
2.2.2.3. Efectos de la ferrita delta en los ASSWs	22
2.2.2.4. Soldabilidad de servicio.....	23
2.2.2.5. Zona afectada por el calor.....	24
2.2.3. Fragilización de los aceros inoxidable austeníticos.....	25
2.2.3.1. Fragilización de los 475°C.....	25
2.2.3.2. Precipitación de la fase sigma	30

2.3.	Objetivos.....	32
2.4.	Procedimiento experimental.....	33
2.4.0.	Materiales empleados	33
2.4.1.	Fabricación de los cupones de soldadura.....	35
2.4.2.	Espectroscopia de chispa	36
2.4.3.	Caracterización metalográfica	36
2.4.4.	Medición de ferrita delta	39
2.4.5.	Caracterización de las propiedades mecánicas	41
2.4.5.1.	Microdureza	41
2.4.5.2.	Nanoindentación	42
2.4.5.3.	Ensayo de flexión por impacto método de Charpy.....	42
2.4.5.4.	Ensayo de plegado	43
2.4.6.	Capítulo 2: Matriz experimental	45
2.5.	Resultados	46
2.5.0.	Análisis de composición química de los tabiques.....	46
2.5.1.	Caracterización metalográfica	47
2.5.1.1.	N50 MB SA (Tabique 9)	47
2.5.1.1.1.	Caracterización microestructural por microscopia óptica y SEM	47
2.5.1.1.2.	Distribución de ferrita delta en el material recibido (Tabique 9).....	51
2.5.1.2.	Cupón de soldadura N50 (Tabique 10) + ER209 AW.....	52
2.5.1.3.	Cupón de soldadura N50 (Tabique 11) + ER209 envejecido	57
2.5.1.3.1.	Análisis por TEM del metal de soldadura ER209 AW y envejecido.....	62
2.5.1.4.	Cupón de soldadura N50 (Tabique 10) + ER316LMn Envejecido.....	64
2.5.1.5.	Discusión sobre la formación y/o retención de ferrita delta en el forjado	69
2.5.1.6.	Discusión sobre el origen de la fase sigma.....	71

2.5.2.	Medición de ferrita delta	73
2.5.2.1.	Metal base.....	73
2.5.2.2.	Metales de soldadura.....	74
2.5.3.	Propiedades mecánicas relacionadas al metal base N50	77
2.5.3.1.	Ensayos de microdureza.....	77
2.5.3.2.	Ensayo de tenacidad al impacto en la HAZ del MB – Método de Charpy.....	81
2.5.3.3.	Ensayo de plegado en el metal base del T10	86
2.5.4.	Propiedades mecánicas del ER209 y ER316LMn	90
2.5.4.1.	Ensayo de nanodureza ER209	90
2.5.4.2.	Ensayo de microdureza	92
2.5.4.3.	Ensayo de Charpy en ER209 AW, ER209 envejecido y ER316LMn envejecido	93
2.5.4.4.	Fractografía del ensayo de Charpy ER209.....	99
	Discusión sobre el metal base N50.....	101
	Sobre el metal de soldadura ER316LMn y ER209	105
	Capítulo 3.....	108
3.	Caracterización frente a la corrosión intergranular del Nitronic 50	108
3.1.	Experiencia en la industria nuclear del Nitronic 50 e IGSCC	108
3.2.	Sensibilización.....	110
3.2.1.	Efecto de la composición química	112
3.2.2.	Prevención de la sensibilización	113
3.2.3.	Métodos para detectar la sensibilización	114
3.2.3.1.	Norma ASTM A262	114
3.2.3.1.1.	Práctica A – Test de ácido oxálico	114
3.2.3.1.2.	Práctica E – Test de Strauss	117
3.2.3.2.	Práctica E modificada – Nitronic 50	121

3.2.3.3. Ensayos de Reactivación Potenciocinética de Doble Lazo (<i>DL-EPR: Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation</i>)	123
3.3. Objetivos.....	126
3.4. Procedimiento experimental.....	127
3.4.1. Materiales empleados	127
3.4.2. Tratamientos térmicos.....	127
3.4.3. Métodos utilizados para detectar sensibilizado	129
3.4.3.1. Práctica A – ASTM A262	129
3.4.3.2. Práctica E – ASTM A262	129
3.4.3.2.1. Corte de probetas.....	129
3.4.3.2.2. Ensayo práctica E	130
3.5. Resultados	134
3.5.1. Caracterización microestructural.....	134
3.5.1.1. Microestructura 304L.....	134
3.5.1.2. Microestructura N50	135
3.5.2. ASTM A262 – Práctica A.....	136
3.5.2.1. 304L – A262A.....	136
3.5.2.2. N50– A262A.....	137
3.5.3. ASTM A262 – Práctica E	139
3.5.3.1. 304L – A262E	139
3.5.3.2. N50 – A262E	140
3.5.4. DL-EPR.....	144
3.5.4.1. 304L – DL-EPR.....	145
3.5.4.2. N50 – DL-EPR.....	147
3.5.5. Resumen de resultados y discusión	152

3.5.5.1. Acero 304L.....	152
3.5.5.2. Nitronic 50.....	152
Capítulo 4.....	155
Conclusiones.....	155
Capítulo 5.....	157
Trabajos a futuro	157
Anexos: Detalles extras sobre la tesis	160
Elementos de aleación del Nitronic 50.....	160
Sobre el proceso GTAW y la torcha TIP TIG.....	162
Análisis de las curvas de nanoindentación	163
Referencias	165

Resumen

El acero inoxidable austenítico (ASS) Nitronic 50 (N50) se destaca por su alta resistencia mecánica, lo que permite mayores tensiones admisibles en el diseño respecto de los grados 304, 316 y 347. Por esta razón, fue seleccionado para un proyecto de la Comisión Nacional de Energía Atómica. En este trabajo se realizó un análisis microestructural y se evaluó la tenacidad al impacto de cupones soldados con metal de aporte ER209, químicamente equivalente al N50, en condición soldada y tras un envejecimiento de 100 horas a 400°C. También se analizó la resistencia a la corrosión intergranular del metal base con distintos tratamientos térmicos de sensibilización.

Se emplearon técnicas de caracterización como microscopia óptica, electrónica de barrido y de transmisión, microdureza, ensayos de flexión y de corrosión intergranular. Los resultados mostraron que el material está compuesto por austenita, ferrita y fase sigma, y que no es completamente homogéneo microestructuralmente. La energía absorbida en el ensayo de Charpy fue de 27 J a -20 °C en la condición envejecida, atribuible a la fase sigma y a la ferrita endurecida tras el envejecimiento. Además, durante el ensayo de plegado se observaron fisuras asociadas a la presencia de fase sigma.

Un tratamiento térmico a 1065 °C por 1 hora eliminó la fase sigma, recuperó la ductilidad en el ensayo de plegado y restableció la condición en la que el material debería haber sido suministrado.

La microestructura del ER209 es austenoferrítica. Tras el envejecimiento, no se observaron transformaciones de fase, pero la energía de Charpy disminuyó en un 40%, de 92 J a 55 J a -20 °C, y la dureza aumentó en 60 HV, lo que sugiere que el posible mecanismo de degradación es la fragilización de los 475°C debido a la presencia de la ferrita.

Dado que el envejecimiento representa una condición acelerada a la temperatura de operación, se propone extender los tiempos de envejecimiento del ER209 para conocer en profundidad las transformaciones de fase asociadas a la degradación de la tenacidad.

Finalmente, el N50 no está cubierto por la norma ASTM A262 para evaluar la susceptibilidad a la corrosión intergranular. Por ello, se realizaron tratamientos de sensibilización de hasta 24 horas a 675°C con el objetivo de evaluar la aplicabilidad de las prácticas A y E de esta norma. Los resultados confirmaron que estas prácticas son útiles para detectar material sensibilizado. Además, se determinó que el N50 posee una alta resistencia a la sensibilización, la cual no afectaría al acero durante los ciclos térmicos de la fabricación.

Palabras clave: *acero inoxidable austenítico, Nitronic, soldadura, fragilización de los 475°C, fase sigma, corrosión intergranular, sensibilización.*

Abstract

The austenitic stainless steel (ASS) Nitronic 50 (N50) stands out for its high mechanical strength, allowing higher allowable stresses in design compared to grades 304, 316, and 347. For this reason, it was selected for a project by the National Atomic Energy Commission of Argentina. In this study, a microstructural analysis was performed, and the impact toughness of welded coupons using ER209 filler metal, chemically equivalent to N50, was evaluated in both the as-welded condition and after aging at 400 °C for 100 hours. Additionally, the intergranular corrosion resistance of the base metal was analyzed under different sensitization heat treatments.

Characterization techniques such as optical microscopy, scanning and transmission electron microscopy, microhardness testing, bend testing, and intergranular corrosion testing were performed. The results showed that the material consists of austenite, ferrite, and sigma phase, and that it is not microstructurally homogeneous. The absorbed energy in the Charpy test was 27 J at -20 °C in aged condition, attributed to the presence of sigma phase and hardened ferrite after aging. Furthermore, cracks associated with sigma phase were observed during the bend test.

A heat treatment at 1065 °C for 1 hour eliminated the sigma phase, restored ductility in the bend test, and restored the material's expected supply condition.

The microstructure of ER209 is austenoferritic. After aging, no phase transformations were observed, but the Charpy energy decreased by 40%, from 92 J to 55 J at -20 °C, and hardness increased by 60 HV, suggesting that the possible degradation mechanism is 475°C embrittlement due to the presence of ferrite.

Since aging represents an accelerated condition at the operating temperature, it is proposed to extend the aging times of ER209 to gain a deeper understanding of the phase transformations associated with toughness degradation.

Finally, N50 is not covered by ASTM A262 standard for assessing intergranular corrosion susceptibility. Therefore, sensitization treatments of up to 24 hours at 675 °C were carried out to evaluate the applicability of Practices A and E of this standard. The results confirmed that these practices are useful for detecting sensitized material. Additionally, it was determined that N50 exhibits high resistance to sensitization, which would not affect the steel during the thermal cycles of fabrication.

Keywords: austenitic stainless steel, Nitronic, welding, 475°C embrittlement, sigma phase, intergranular corrosion, sensitization.

Proyectos Científicos – Tecnológicos

Proyecto PICT-2020-SERIEA-00149, Corrosión de materiales de interés nuclear. Evaluación, modelado y selección. Responsable: Dr. Gustavo S. Duffó.

Listado de presentaciones a congresos

“Soldadura del acero inoxidable austenítico Nitronic 50”, D. Guerrero Gil, M. Escoda, M. A. Rodríguez, M. Bergant. S. Di Toma. XLVIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, 2024.

“Caracterización microestructural y frente a la corrosión intergranular del acero inoxidable austenítico Nitronic 50.”, D. Guerrero Gil, M. A. Rodríguez, S. Di Toma. XLVIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, 2024.

Glosario por orden alfabético

A262: Norma ASTM A262

A262-A: Práctica A de la norma ASTM A262

A262-E: Práctica E de la norma ASTM A262

AF: Solidificación austenoferrítica

AR: *As received*

ASS: Aceros inoxidable austeníticos (*Austenitic Stainless Steel*)

AOD: *Argon Oxygen Decarburization*

ASSWs: Metales de soldadura de aceros inoxidable austeníticos (*Austenitic Stainless Steel Weld Metal*)

AW: Condición del material como soldado, es decir, después de la soldadura (*As welded*)

BWR: Reactores de agua en ebullición (*Boiling Water Reactors*)

CASS: Productos colados de aceros inoxidable austeníticos (*Cast Austenitic Stainless Steel*)

CNEA: Comisión Nacional de Energía Atómica

DSS: Aceros inoxidable dúplex (*Duplex Stainless Steel*)

DOS: Grado de sensibilizado (*Degree of sensitization*)

E_{CORR}: Potencial de corrosión

Envejecido: Tratamiento térmico de 100 horas a 400 °C (*Ageing*)

ET: Especificación técnica interna

FA: Solidificación ferrítico-austenítica

FL: *Línea de fusión (Fusion line)*

FSS: Aceros inoxidable ferríticos (*Ferritic Stainless Steel*)

GMAW: Proceso de soldadura *Gas Metal Arc Welding*

GTAW: Proceso de soldadura *Gas Tungsten Arc Welding*

HAZ: Zona Afectada por el calor (*Heat Affected Zone*)

IGA: Ataque intergranular

IGSCC: Corrosión bajo tensión intergranular en agua pura a alta temperatura

MB: Metal base

MS: Metal de soldadura

NCR: *Nuclear Regulatory Commission* de Estados Unidos

PWHT: Tratamiento térmico post soldadura (*Post Welding Heat Treatment*)

PWR: Reactores de agua presurizada (*Pressurized Water Reactors*)

SA: Tratamiento térmico de solubilizado aplicado a los aceros inoxidable austeníticos (*Solution Annealing*)

SCE: Electrodo de calomel saturado (*Saturated calomel electrode*)

MMS: Electrodo de Sulfato mercurioso-mercurio saturado (*Saturated mercury-mercurous sulfate*)

SEM: Microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*)

SMAW: Proceso de soldadura *Shielded Manual Arc Welding*

TEM: Microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*)

TS: Resistencia a la tracción (*Tensile Strength*)

TSmin: Resistencia a la tracción mínima especificada

TT: Tratamiento térmico.

WPS: Procedimiento de soldadura (*Welding Procedure Specification*)

Capítulo 1

1.1. Introducción

El acero inoxidable austenítico (ASS) Nitronic®50 es un acero endurecido por solución sólida con nitrógeno. Este elemento mejora las propiedades mecánicas en comparación a los ASS tipo 304 y 316, donde el nitrógeno se trata fundamentalmente como una impureza [1][2]. Como resultado, el Nitronic 50 (N50) permite mayores tensiones admisibles en el diseño de componentes.

Desde fines de la década de 1970, el N50 se ha utilizado en componentes internos de reactores nucleares de agua en ebullición diseñados por General Electric (GE) [3]. Actualmente, se utiliza en proyectos nucleares de organizaciones como la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), en el diseño del reactor modular pequeño (SMR: *Small Modular Reactor*) de NuScale [4], en el reactor de fusión del *International Thermonuclear Experimental Reactor* (ITER) [5] y *China Fusion Engineering Test Reactor* (CFETR) [6][7][8].

Los componentes que se desea fabricar en CNEA son elementos retenedores de presión, principalmente unidos por soldadura. Uno de los desafíos es garantizar que el metal de soldadura cumpla con los requisitos de tenacidad al impacto de 70 J a -20°C, establecidos en la especificación técnica (ET).

A su vez, durante la fabricación de componentes de ASS, es esencial detectar la susceptibilidad a la corrosión intergranular, que puede surgir por actividades de soldadura y/o tratamientos térmicos. La sensibilización, responsable de este tipo de corrosión, ocurre por la precipitación de fases ricas en cromo, que dejan zonas adyacentes empobrecidas en este aleante, tras la exposición a ciclos térmicos durante la fabricación [9]. Aunque la corrosión intergranular no es un mecanismo de degradación en servicio dentro de una central nuclear, el material sensibilizado es susceptible a la corrosión bajo tensión intergranular en agua pura a alta temperatura (IGSCC) [1][10].

Otros estudios señalan que los ASS, independientemente de su condición metalúrgica, son susceptibles a la IGSCC, y que la sensibilización incrementa esta susceptibilidad [13]. En ensayos realizados en N50 no sensibilizado, se ha observado que la velocidad de propagación de fisuras por IGSCC es mayor que las aleaciones 304 y 316, alcanzando valores comparables a los de estos materiales deformados hasta un 10% en frío [14]. Esto podría agravarse si el acero se encuentra sensibilizado.

Por estas razones, es esencial detectar la sensibilización debido a los ciclos térmicos de la soldadura y, en caso de existir, por los tratamientos térmicos durante la fabricación. La norma ASTM A262 (A262) que abarca los ensayos para detectar la sensibilización durante la fabricación, no incluye al Nitronic 50 entre los aceros sujetos a evaluación [15]. Por lo cual, uno de los objetivos de esta tesis es determinar si es posible distinguir la sensibilización del N50 usando la norma ASTM A262.

1.2. Estructura de la tesis

Esta tesis se estructura de la siguiente manera:

- **Capítulo 2:** Se describe la caracterización microestructural del metal base de N50 y sus soldaduras.
- **Capítulo 3:** Se describen los ensayos para detectar la sensibilización frente a la corrosión intergranular del N50, incluyendo al acero 304L como referencia para validar la correcta aplicación de los métodos de ensayo.

Ambos capítulos incluyen revisión bibliográfica, objetivos, métodos experimentales, resultados y discusión.

- **Capítulo 4:** Se exponen las conclusiones generales de este trabajo
- **Capítulo 5:** Se proponen las líneas futuras de investigación.
- **Anexo:** Se presenta información adicional referente a la tesis.

Capítulo 2

2. Caracterización microestructural del Nitronic 50 y sus soldaduras

2.1. Desafíos de soldadura asociados al Nitronic 50

El acero inoxidable Nitronic 50 (N50) fue seleccionado como material de uno de los proyectos de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Actualmente, los componentes que deben fabricarse con este material se encuentran en etapa construcción. En total, se construirán 12 componentes, cada uno compuesto por siete piezas distintas unidas mediante soldadura. Seis de estas soldaduras se realizarán entre componentes de N50, utilizando el metal de aporte SFA 5.9 ER209 [16]. La séptima soldadura, que es una junta disímil entre el N50 y un acero al carbono de baja aleación denominado SA-508 Gr. 3 Clase 1 (SA-508), queda fuera del alcance de esta tesis.

La elección del N50 se debe a que en el grupo de los ASS no deformados en frío es el de mayor resistencia mecánica, lo que permite utilizar mayores tensiones admisibles durante el diseño, indispensable para la verificación estructural de los componentes. Es decir, la necesidad de asegurar a la temperatura de diseño, una tensión admisible superior a la calculada impide el uso de los ASS tipo 304, 304N, 316, 316N y 347 [17][19].

Los componentes operarán bajo presión interna en un ambiente donde circula agua y vapor del circuito secundario, con un gradiente de temperaturas que oscila entre 200 y 325°C (temperatura de diseño de: 350°C). Su fabricación sigue los lineamientos del código ASME III, división 1, sección NB (componentes clase 1) [20].

Como se mencionó anteriormente, la selección del N50 deriva de la necesidad de fabricar un componente con mayor resistencia mecánica. Por lo tanto, no es posible utilizar un diseño de junta del tipo *undermatch* (material de aporte de menor resistencia que el material base). Sumado a las necesidades referidas a cumplir con propiedades físicas (dilatación térmica) y

químicas (resistencia a la corrosión), se decidió seleccionar un consumible de composición química equivalente al material base, como es el consumible SFA 5.9 ER209.

En cuanto a la calificación de los procedimientos de soldadura (*WPS: Welding Procedure Specification*), se ha logrado cumplir con la resistencia mecánica y requisitos adicionales establecidos en la especificación técnica (ET) para el ER209. Sin embargo, persiste el desafío de alcanzar los requerimientos de energía absorbida del ensayo de Charpy, que debe ser mayor a 70 J a una temperatura de -20 °C.

Debido a la falta de antecedentes del N50 y sus soldaduras como retenedores de presión en la industria nuclear, se estableció que el N50 debe tener, al menos, la mínima energía absorbida de Charpy del acero SA-508 al que se unirá. Este valor mínimo de 68 J, lo establece el código ASME III sección NB-2300 y el apéndice G de la guía regulatoria 10CFR10 de la Comisión Reguladora Nuclear de los Estados Unidos (NRC), como requisito a cumplir para los aceros al carbono utilizados en los recipientes a presión durante toda su vida útil [1][20][21]. Los 70 J que se establecieron en la ET para el N50 y sus soldaduras derivan del redondeo hacia arriba de estos 68 J.

El umbral de 68 J proviene de estudios realizados tras el cierre prematuro del reactor PWR de la central Yankee Rowe debido a la fragilización por radiación en el acero del recipiente a presión. Estos estudios demostraron que materiales con energías absorbidas superiores a 68 J mantienen todavía una resistencia adecuada a la fractura frágil durante toda la vida útil del recipiente a presión [1]. Sin embargo, esto no significa que los recipientes con energías menores a 68 J deban salir de operación, sino, que se empiezan a sumar requerimientos adicionales para verificar que pueden operar con seguridad.

Los componentes de la CNEA se están fabricando bajo el código ASME III, sección NB, lo que implica el cumplimiento de todos los requisitos allí expuestos. Los ASS, se caracterizan por tener alta tenacidad y ausencia de riesgo de fractura frágil, por lo cual están eximidos de los ensayos de impacto según NB-2310 [20]. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el valor mínimo de energía al impacto para el ER209 es un requerimiento adicional al código ASME.

En la Figura 2. 1 se presenta un resumen de los ensayos realizados por el proveedor del consumible ER209. Los resultados indican que se ha logrado cumplir parcialmente con los requerimientos de tenacidad al impacto.

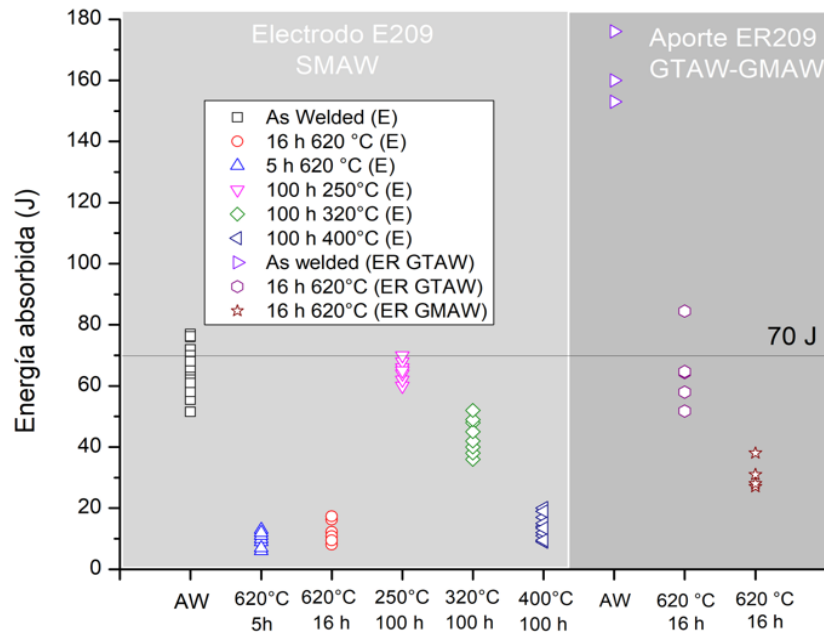


Figura 2. 1: Ensayos de Charpy en el metal de soldadura 209 realizados por el proveedor de consumibles. E corresponde a electrodo del proceso SMAW y ER a alambre de soldadura desnudo.

El esquema inicial de fabricación de los componentes contemplaba un tratamiento térmico post soldadura (PWHT) de 20 horas a 620 °C, con el objetivo de relevar tensiones del SA-508 tras el ensamble final. Sin embargo, la Figura 2. 1 muestra una disminución en la tenacidad al impacto del metal de soldadura realizado con el electrodo revestido para proceso SMAW (E209) y del alambre desnudo para proceso GMAW y GTAW (ER 209) tras exponerse a esta temperatura. Por este motivo, se decidió modificar el esquema de fabricación: los componentes entrarán en servicio en condición como soldado (AW), finalizando el ensamblaje después de aplicar el PWHT exclusivamente al SA-508.

A esto se suma que, el proveedor de consumibles reportó una disminución en la tenacidad al impacto del E209 al ser sometido a 250°C, 320°C y 400°C durante 100 horas. Este

comportamiento requiere análisis, ya que revela que la tenacidad se reduce con un tratamiento térmico de solamente 100 horas a temperaturas cercanas a las de diseño (350°C). Se debe considerar que estos componentes tienen una vida estimada de 40 años, sin contemplar una posible extensión de vida.

Finalmente, aunque, los componentes entrarán en servicio en la condición AW, los esfuerzos se concentraron en calificar un WPS que pudiera superar el criterio de aceptación con un tratamiento térmico de 400 °C durante 100 horas. Esta calificación, no solo representa un desafío pendiente para continuar con la fabricación, sino que, es un aspecto crítico para avanzar en otras tareas pendientes, como lo es la inspección no destructiva por ultrasonido, que depende estrechamente de la microestructura resultante del metal de soldadura según el WPS utilizado [22].

2.2. Introducción a los aceros inoxidables austeníticos

La adición de nitrógeno a nivel industrial comenzó en los años 50, durante la guerra de Corea, para reducir los costos debido al alto precio del níquel y restricciones comerciales [23]. Con la introducción del convertidor AOD y la reducción de los costos de las coladas de inoxidables, se desarrollaron aleaciones con altos porcentajes nitrógeno para aplicaciones específicas y no necesariamente de bajo costo. La compañía Armco empezó a introducir aleaciones que comenzaron a ser aceptadas en el mercado, por lo que decidió simplificar los nombres utilizando la marca registrada Nitronic; Armco 21Cr-6Mn-9Ni se convirtió en Nitronic 40 y Armco 22Cr-13Ni-5Mn se convirtió en Nitronic 50 [23][24].

Los aceros inoxidables austeníticos (ASS) representan el mayor tonelaje producido dentro del grupo de los aceros inoxidables, abarcando entre el 65 y 70 % de la producción mundial [25]. Entre las características de los ASS se distinguen que son aptos para el servicio criogénico y a altas temperaturas. Tienen alta tenacidad y ductilidad, se distinguen por su buena fabricabilidad, soldabilidad y resistencia a la corrosión en una amplia diversidad de medios. La resistencia a la fluencia mínima ronda aproximadamente 205 MPa a temperatura ambiente y no pueden endurecerse por tratamientos térmicos [9][17].

Los ASS de la serie 300 son los de mayor uso industrial, destacándose los grados 304, 304L, 316, 316L, 321 y 347 [9]. El N50 es un ASS, que a diferencia de estos aceros, se destaca por la adición de nitrógeno como elemento de aleación [17][18]. Algunas de las ventajas de la adición de nitrógeno son: aumento en la resistencia mecánica por medio del endurecimiento por solución sólida intersticial, aumento en la resistencia al picado en medios con cloruros y una mayor resistencia a la sensibilización [1][10]. En ese sentido, el N50 se propone como un sustituto a los aceros tipo 304 y 316 en aplicaciones más demandantes [1][18][26][27][28][29]. Al N50 se lo puede identificar de diversas maneras, tales como XM-19 [17], UNS S20910 [28], Armco 22-13-5 (22Cr-13Ni-5Mn). A lo largo de este trabajo se lo identificará como N50.

Tabla 2. 1: Composición química en porcentaje en peso de diferentes inoxidables austeníticos [1][17].

Elemento	304 (304 L)	316 (316 L)	347	N40	N50	N60
Ni	8,0 - 11,0	10,0 - 14,0	9,0 - 13,0	5,5 - 7,5	11,5 - 13,5	8,0 - 9,0
Cr	18,0 - 20,0	16,0 - 18,0	17,0 - 19,0	19,0 - 21,5	20,5 - 23,5	16,0 - 18,0
C (máx.)	0,08 (0,03)	0,08 (0,03)	0,08	0,04	0,06	0,10
Mn (máx.)	2,0	2,0	2,0	8,0 - 10,0	4,0 - 6,0	7,0 - 9,0
Si (máx.)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	3,5 - 4,5
P (máx.)	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,060
S (máx.)	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
Mo	-	2,0 - 3,0	-	-	1,5 - 3,0	-
N	-	-	-	0,15 - 0,40	0,20 - 0,40	0,08 - 0,18
Nb/C	-	-	10	-	-	-
Otros	-	-	-	-	V: 0,10 - 0,30 Nb: 0,10 - 0,30	-

En la Tabla 2. 1 se presenta la composición química nominal del N50 junto con una comparación con otros ASS [1]. Las mayores diferencias en la composición química pueden observarse en el manganeso y nitrógeno, y medianas diferencias en el porcentaje de cromo y níquel. Por otro lado, mientras el porcentaje de Nb está especificado en el N50, no guarda una relación

estequiométrica respecto al carbono como en el caso de los aceros estabilizados tipo 347. La influencia de cada elemento de aleación se discute en el Anexo: Elementos de aleación del Nitronic 50 basado principalmente en la información provista por la patente del acero [30].

En la Tabla 2. 2 se presenta un breve resumen de las propiedades mecánicas mínimas especificadas respecto a otros ASS [1][17]. El N50 presenta una resistencia a la fluencia a temperatura ambiente aproximadamente del doble respecto a los grados 304 y 316 [17]. A su vez, en la Tabla 2. 3 se puede observar que la resistencia mecánica del N50 con un recocido de solubilización es similar a los aceros 304 y 316 deformados 10 % en frío.

La deformación en frío aumenta la resistencia mecánica de los materiales metálicos. Sin embargo, tiene problemas asociados, tales como un aumento en las tensiones residuales, mayor susceptibilidad a mecanismos como la corrosión bajo tensión y pérdida de resistencia mecánica en la zona afectada por el calor después de la soldadura [1][9]. Por otro lado, a diferencia de los ASS de la serie 300, el N50 no adquiere propiedades magnéticas por trabajado en frío [28].

Tabla 2. 2: Propiedades mecánicas mínimas especificadas a temperatura ambiente con tratamiento de solubilizado según ASME SA 965 [17].

Propiedad	304 (304 L)	304N (304 LN)¹	316 (316 L)	316N (316 LN)¹	347	N50
Resistencia a la fluencia (MPa)	205 (170)	240 (205)	205 (170)	240 (205)	205	380
Resistencia a la tracción (MPa)	485 (450)	550 (485)	485 (450)	550 (485)	485	690
Elongación a 50 mm (%)	30 (30)	25 (30)	30 (30)	25 (30)	30	35

(1) Las designaciones N y LN son de igual composición que los grados de la tabla 1, solo que el contenido de nitrógeno está especificado para estar entre 0,10 y 0,16% p/p

Las aleaciones Nitronic usualmente se clasifican en la categoría de ASS con altos contenidos de nitrógeno y manganeso. Incluso algunos autores las clasifican dentro de la serie 200 [9]. No obstante, debido a sus particularidades en su composición química no se pueden agrupar en ninguna serie ASS como se observa en la Tabla 2. 1.

Una de las principales diferencias entre el Nitronic y los aceros clasificados en la serie 200, es que estos últimos por tener bajos porcentajes en peso de níquel y altos contenidos de manganeso y nitrógeno, presentan temperatura de transición dúctil-frágil [25][31][32]. En el caso del N50, no se ha observado que presente temperatura de transición dúctil-frágil, lo que se asemeja al comportamiento de los ASS de la serie 300. De hecho, el *ITER* y el CFERT utilizarán al N50 a una temperatura de 4 K [5][7][8][33][34][35][36][37].

Tabla 2. 3: Comparación de las propiedades mecánicas típicas a temperatura ambiente entre los ASS 304, 316 y 316Ti deformados en frío frente al N50 y el Nitronic®60 [12].

Type	Condition	Tensile Strength ksi, (MPa)	Yield Strength ksi, (MPa)	Elong. (%)	Red. in Area (%)	Hardness
Type 304 [17]	Cold worked ~10%	97 (669)	68 (469)	36		
Type 316 [17]	Cold worked ~10%	94 (648)	70 (483)	40		
Type 316Ti*	Solution annealed, quenched, cold worked	103 (710)	92 (634)	26	68	
Alloy XM-19 [18]	Annealed at 1950°F, water quench	125 (862)	65 (448)	45	65	HRC 23
Alloy XM-19 [18]	1-1/4 to 2" Hot rolled	135 min. (931) min.	105 min. (724) min.	20 min.	50 min.	260 HB
Nitronic®-60, UNS S21800 [4]	Annealed	103 (710)	60 (414)	64	74	95 HRB**

* German alloy 1.5471, a lightly cold worked stabilized stainless steel similar to Type 316 with addition of titanium or Type 321 with addition of molybdenum [6].

** HRB=Rockwell Hardness (B-scale).

2.2.0. Metalurgia de los aceros inoxidables austeníticos

2.2.0.1. Microestructura de los aceros inoxidables austeníticos

Los ASS se formulan y se procesan para que la microestructura sea principalmente austenítica (γ -FCC) a temperatura ambiente. Los elementos de aleación se clasifican en gammágenos o alfégenos según si promueven o estabilizan la fase austenítica, como el Ni, Mn, C, N, Cu, Co, o la ferrítica, como Cr, Mo, Si, Nb, Ti, Al y V, respectivamente [9].

El balance de la composición química junto con el procesamiento termomecánico son críticos para buscar la proporción de fases deseadas a temperatura ambiente [9][25]. Según el balance de los elementos promotores de la ferrita y la austenita, los productos colados o forjados serán completamente austeníticos o de austenita con una fracción de ferrita delta. En la Figura 2. 2 se observan dos micrografías de una chapa de un acero 304L: una con granos equiaxiales completamente austeníticos y otra con granos austeníticos y ferrita delta alineada en la dirección principal de laminación [9].

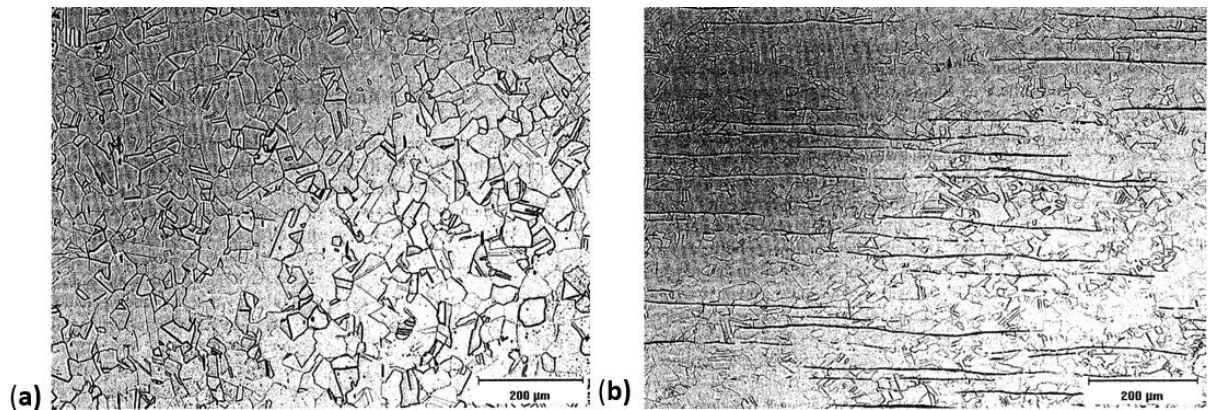


Figura 2. 2: Microestructura de una chapa de ASS 304. (a) Completamente austenítico y (b) Austenita más ferrita [9].

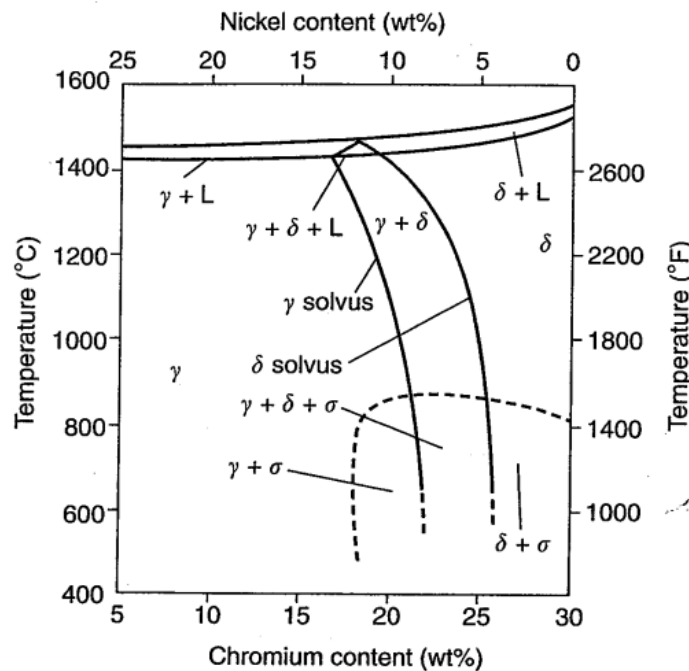


Figura 2. 3: Pseudodiagrama de fases a 70 % Fe [9].

La Figura 2. 3 muestra que el cociente entre cromo y níquel determina el modo de solidificación. Con bajos cocientes Cr/Ni, ocurre la solidificación mediante austenita y se espera una microestructura completamente austenítica a temperatura ambiente. A altos cocientes Cr/Ni la solidificación ocurre como ferrita delta, cuya transformación depende del enfriamiento. Si este es lento, la ferrita transforma en austenita, mientras que, en enfriamientos rápidos, se retiene ferrita [9]. Además de esto, la retención de ferrita delta puede deberse a la segregación de elementos promotores de la ferrita durante la solidificación y a los tratamientos termomecánicos posteriores [3][25].

De manera resumida, las transformaciones en fase sólida de los ASS son complejas y dependen de la composición química y la historia termomecánica, las cuales pueden generar una amplia variedad de fases. En la Tabla 2. 4 se resumen algunas de las fases reportadas. Entre las más conocidas están los carburos de cromo del tipo $M_{23}C_6$ y la fase sigma [9]. Por último, en la Figura 2. 4 se presenta un pseudodiagrama de fase generado con el software Thermocalc para el N50, utilizando una composición química similar a los materiales estudiados en este trabajo [28].

Tabla 2. 4: Tipos de precipitados que se pueden formar en los ASS [9].

Precipitate	Crystal Structure	Lattice Parameters (nm)	Stoichiometry
MC	FCC	$a = 0.424\text{--}0.447$	TiC, NbC
M_6C	Diamond cubic	$a = 1.062\text{--}1.128$	$(FeCr)_3Mo_3C$, Fe_3Nb_3C , Mo_5SiC
$M_{23}C_6$	FCC	$a = 1.057\text{--}1.068$	$(Cr,Fe)_{23}C_6$, $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$
NbN	FCC	$a = 0.440$	NbN
Z phase	Tetragonal	$a = 0.307$, $c = 0.7391$	CrNbN
Sigma phase	Tetragonal	$a = 0.880$, $c = 0.454$	Fe-Ni-Cr-Mo
Laves phase (η)	Hexagonal	$a = 0.473$, $c = 0.772$	Fe_2Mo , Fe_2Nb
Chi phase (χ)	BCC	$a = 0.8807\text{--}0.8878$	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$
G phase	FCC	$a = 1.12$	$Ni_{16}Nb_6Si_7$, $Ni_{16}Ti_6Si_7$
R	Hexagonal	$a = 1.0903$, $c = 1.9342$	Mo-Co-Cr
	Rhombohedral	$a = 0.9011$ $\alpha = 74^\circ 27.5'$	Mo-Co-Cr
ϵ Nitride (Cr_2N)	Hexagonal	$a = 0.480$, $c = 0.447$	Cr_2N
Ni_3Ti	Hexagonal	$a = 0.9654$, $c = 1.5683$	Ni_3Ti
$Ni_3(Al,Ti)$	FCC	$a = 0.681$	Ni_3Al

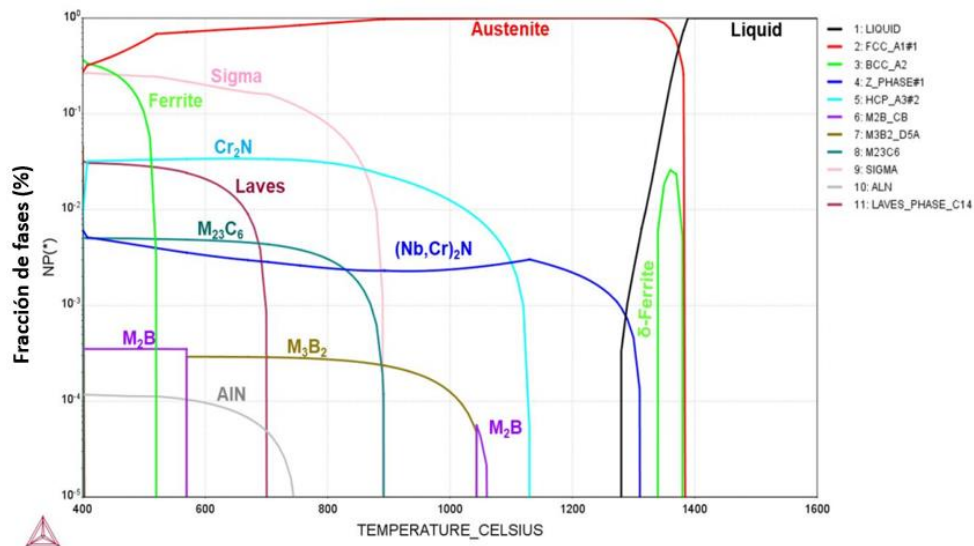


Figura 2. 4: Pseudodiagrama de fases para el N50, se modificó el eje “Y” respecto de la bibliografía [28].

2.2.1. Soldabilidad del acero inoxidable Nitronic 50

La soldabilidad se define como la capacidad de un material para ser soldado y cumplir con los requisitos del código/norma aplicable [38]. Esto se interpreta como la capacidad de obtener soldaduras sanas, minimizando la aparición de defectos durante el proceso de soldadura. Un ejemplo de ello es la reducción de nitrógeno en el aporte ER209 respecto del MB de N50 con el objetivo de disminuir la porosidad [2], denominada en este trabajo como soldabilidad de fabricación. Por otro lado, también se considera la capacidad del cordón de soldadura y la zona afectada por el calor para cumplir con los requerimientos de servicio, denominada soldabilidad de servicio.

2.2.2. Soldabilidad de fabricación

2.2.2.1. Diagramas constitutivos de los ASSWs

La microestructura de los productos colados (CASS) y metales de soldadura de aceros inoxidables austeníticos (ASSWs) generalmente no es completamente austenítica, sino, que contienen un porcentaje de ferrita delta típico que oscila entre 5 y el 15% [37].

A lo largo del siglo XX, se desarrollaron diagramas constitutivos para predecir la microestructura y el modo de solidificación de los ASSWs en función de la composición química. Estos diagramas se centraron en definir dos parámetros: el cromo equivalente (Cr_{eq}) y níquel equivalente (Ni_{eq}), los cuales asignan un peso a los elementos de aleación según su efecto promotor de la fase austenítica o ferrítica. Schaeffler fue pionero en este campo, seguido por DeLong, Hull y otros investigadores [9]. A partir de sus trabajos, se realizaron estudios adicionales con el objetivo de desarrollar diagramas para incluir ASSWs con diversas composiciones químicas y/o modificar el peso de los elementos en el Ni_{eq} o Cr_{eq} , ya que estos parámetros podían subestimar o sobreestimar el contenido de ferrita [25].

Para las aleaciones Nitronic, Espy desarrolló un diagrama basado en el de Schaeffler, que incluyen al nitrógeno en el cálculo del Ni_{eq} debido a su efecto en la formación de austenita, y el ajuste del Mn, que está presente en altas proporciones comparados a los ASSWs estándar [2]. Estas modificaciones pueden verse en la Ecuación 2. 1 y Ecuación 2. 2.

$$Ni_{eq} = Ni + 30 C + 0,5 Mn$$

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 0,7 Nb$$

Ecuación 2. 1: Según el diagrama de Schaeffler [9].

$$Ni_{eq} = Ni + 35 C + 0,87 Mn + 0,33 Cu + X (N - 0,45) \text{ siendo:}$$

$$X = 30 \text{ cuando } 0,0 < N < 0,20$$

$$X = 22 \text{ cuando } 0,21 < N < 0,25$$

$$X = 20 \text{ cuando } 0,26 < N < 0,35$$

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5 Si + 0,5 Nb + 5 V + 3 Al$$

Ecuación 2. 2: Según el diagrama de Espy [2].

En resumen, los diagramas constitutivos utilizan la composición química para predecir el porcentaje de ferrita delta, aunque esta predicción es válida dentro del rango de los procesos de soldaduras comunes. Cuando los procesos de soldadura tienen muy altas velocidades de enfriamiento como los procesos de soldadura por láser, el contenido de ferrita delta suele ser menor al predicho [9][16]. Además, existen otros tipos de diagramas constitutivos menos

conocidos que permiten predecir el porcentaje de ferrita en metal base después del trabajado mecánico y el tratamiento térmico de solubilizado, utilizados comúnmente durante la fabricación [25].

2.2.2.2. Ferrita delta en los ASSWs y fisuración por solidificación

La fisuración por solidificación (*fisuración en caliente*) se debe a la formación de líquidos de bajo punto de fusión. La persistencia de fase líquida a bajas temperaturas, junto con las tensiones asociadas al proceso de enfriamiento, pueden generar fisuras en la pieza solidificada. Estas zonas de líquido a baja temperatura, ricas en fósforo y azufre, se concentran alrededor de los bordes interdendríticos durante las etapas finales de solidificación [9][37]. En los ASSWs, la ferrita delta se emplea para reducir la susceptibilidad a este fenómeno.

La Figura 2. 5 muestra que, a mayores porcentajes de P+S, es necesario que el cociente Cr_{eq}/Ni_{eq} sea mayor para evitar la fisuración, es decir, se requiere más ferrita delta. La mayor resistencia a la fisuración se atribuye a la mayor solubilidad de P y S en la ferrita, lo que evita la formación de films líquidos ricos en estos elementos a bajas temperaturas. Además, a las complejas interfaces formadas entre las fases γ - δ , que a pesar de estar mojadas por el líquido al final de la solidificación, previenen la propagación de una fisura [9][37].

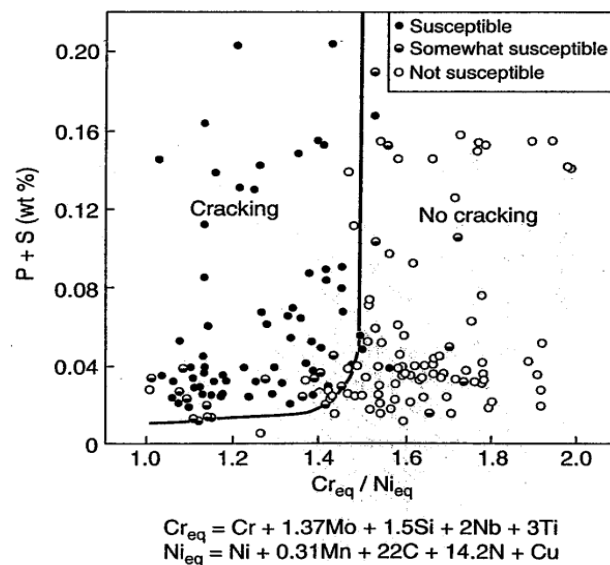


Figura 2. 5: Diagrama de Sotala para predecir la susceptibilidad a la fisuración en caliente [9].

Por esta razón, códigos de fabricación como ASME sección III, en puntos como NB-2433, exigen un mínimo de 5 % de ferrita delta en los ASSWs [20]. El porcentaje de ferrita puede determinarse mediante diagramas constitutivos, análisis metalográfico por conteo de puntos [64], o técnicas que se basan en el carácter magnético de esta fase [9][16][37].

Es importante mencionar que la presencia de ferrita no garantiza por sí sola la ausencia de fisuración. Del mismo modo, una soldadura completamente austenítica no siempre fisurará durante el proceso de soldadura [16]. El control del porcentaje mínimo de ferrita es una estrategia utilizada para reducir el riesgo de fisuración. Por ello, los requisitos de ferrita delta son especialmente importantes en juntas, que, por su diseño, contemplan elevadas tensiones durante la solidificación, como las juntas embridadas o las uniones de gran espesor.

En cuanto al consumible E209, un estudio sobre la fisuración por solidificación en dos coladas distintas mostró que, aunque ambas solidificaban de forma ferrítico-austenítica, una de ellas era susceptible a la fisuración debido a la presencia de Nb, lo que generaba eutécticos de bajo punto de fusión en las zonas interdendríticas [33]. Esto ocurría a pesar de tener un porcentaje similar de ferrita delta. Por este motivo, a diferencia del metal base de N50, el consumible E209 se especifica sin Nb en su composición química [16].

Como conclusión, la ferrita delta aumenta la resistencia a la fisuración por solidificación; sin embargo, en algunos casos no es suficiente para evitarla.

2.2.2.3. Efectos de la ferrita delta en los ASSWs

La ferrita en los ASSWs tiene efectos positivos, como el aumento en la resistencia mecánica [40] y a la IGSCC [1]. De hecho, la agencia regulatoria americana, la NRC recomienda un porcentaje mínimo de ferrita del 7,5 % para mejorar la resistencia a la IGSCC en componentes del circuito primario de reactores BWR [40]. Sin embargo, también presenta efectos negativos, como la disminución en la resistencia a la corrosión en algunos medios muy oxidantes [9], deterioro de la tenacidad para servicio criogénico [34] y pérdida de tenacidad por servicio a altas

temperaturas debido a la fragilización de los 475 °C y la precipitación de la fase sigma [1][9][25][37][40]. Por esta razón, en la práctica se restringe el porcentaje máximo de ferrita delta.

2.2.2.4. Soldabilidad de servicio

La soldabilidad de servicio se refiere a que el cordón de soldadura y la zona afectada por el calor (HAZ) puedan cumplir con los requerimientos de servicio. Los códigos de fabricación exigen que, para calificar un procedimiento de soldadura, la resistencia a la tracción (TS) de la soldadura debe ser mayor a la resistencia a la tracción mínima especificada (TS_{min}) del metal base [20]. De esta manera es posible asegurar la capacidad de soportar carga de esa junta respecto al metal base.

En el caso del N50, solo el consumible ER209, puede igualar la TS_{min} del metal base. Aunque estas soldaduras, cumplen con los requisitos de resistencia mecánica y otros requisitos adicionales, no se han alcanzado los requerimientos de tenacidad al impacto. Búsquedas bibliográficas confirmaron que no existen otros consumibles del tipo ASS para las soldaduras del N50, aparte del ER209, que igualen la TS_{min} del N50. Según catálogos de proveedores de consumibles, todos los aportes comerciales de ASS generarían una junta con una TS menor a la del MB, aunque en algunos cumplirían con los requisitos de impacto [43][44][45].

Se evaluó el uso de un consumible base níquel capaz de cumplir con los valores de resistencia mecánica y tenacidad. Sin embargo, las diferencias en los coeficientes de dilatación y coeficientes conductividad térmica entre el N50 y este consumible agravan las tensiones térmicas, ya que el componente opera con gradientes de temperatura. Como resultado, no es posible verificar los cálculos estructurales.

Como antecedente relacionado a la soldadura del N50, el proyecto ITER utiliza este acero como material estructural para el soporte de los imanes que confinan el plasma del reactor [5][35][36][37][46][47]. Sus investigaciones se centraron en estudiar la factibilidad de la soldadura en espesores gruesos (alrededor de 100 mm), inicialmente con el consumible ER209 y después con el ER316LMn. Los resultados mostraron que con el ER209 se obtenía una tenacidad a la fractura inferior a los requisitos del proyecto a una temperatura de 4 K, mientras que con el 316LMn se

cumplieron satisfactoriamente los requisitos fractomecánicos. Sin embargo, la TS de la junta fue menor a la TS_{min} del MB [35].

La baja tenacidad del ER209 se atribuyó a la presencia de ferrita en el MS, la cual es conocida por degradar esta propiedad a 4 K. Por ello, se optó por elegir un aporte como el ER316LMn, cuya microestructura es completamente austenítica [35][48]. Debido a los resultados insatisfactorios con los dos consumibles de soldadura, el ITER decidió fabricar los componentes sin soldaduras, optando por piezas completamente forjadas [46]. Por otro lado, países como Japón y China, que planean fabricar reactores de fusión, siguen trabajando para desarrollar consumibles de soldadura netamente austeníticos para el N50, que puedan cumplir con los requisitos de fractotenacidad a 4 K e igualen la TS_{min} del MB [6].

El segundo antecedente relevante, y más aplicable a este trabajo, corresponde al *Small Nuclear Reactor* estadounidense de NuScale, que seleccionó el Nitronic 50 para la virola inferior que compone el recipiente a presión del reactor. Esta virola y sus uniones soldadas corresponden a la *belt-line* del reactor, que es la zona de máxima exposición al flujo neutrónico y, por tanto, la más comprometida desde el punto de vista de los mecanismos de degradación en los materiales por radiación. Las soldaduras circunferenciales se realizarán con el aporte ER209. Sin embargo, en los documentos presentados para el licenciamiento no se informa cuál es el valor requerido de tenacidad para el N50 y ER209 [4][49]. Por lo que podría esperarse que sigan los lineamientos de la NRC y del código ASME sección NB (NB-2300), donde los ASS y sus soldaduras están eximidos de los ensayos de impacto [20].

2.2.2.5. Zona afectada por el calor

- **Crecimiento del tamaño de grano:** La mayoría de los ASS son soldados con el tratamiento térmico de solubilizado, por lo cual, podría verse crecimiento del tamaño de grano, si se utilizan procesos de soldadura con alto calor aportado [9].
- **Formación de ferrita:** Aleaciones completamente austeníticas pueden formar ferrita cuando se calientan por debajo de la temperatura de solidificación. La probabilidad de formación de

ferrita aumenta mientras mayor sea el cociente Cr/Ni, como se muestra en la Figura 2. 3. La ferrita se forma en las proximidades de la línea de fusión, alrededor de los bordes de grano como se observa en la Figura 2. 6, y puede limitar el crecimiento del tamaño de grano [9].

- **Precipitación y solubilización de fases:** La precipitación de fases en los ASS depende de la composición química y el ciclo térmico de la soldadura. Ejemplos incluyen la formación de carburos rico en cromo [9][37] o la precipitación de la fase sigma en la HAZ de la soldadura, como lo reportado para el caso del ER209 [50]. En algunos casos, fases como los (C,N)(Nb,Ti) de los aceros estabilizados pueden disolverse [9][37].

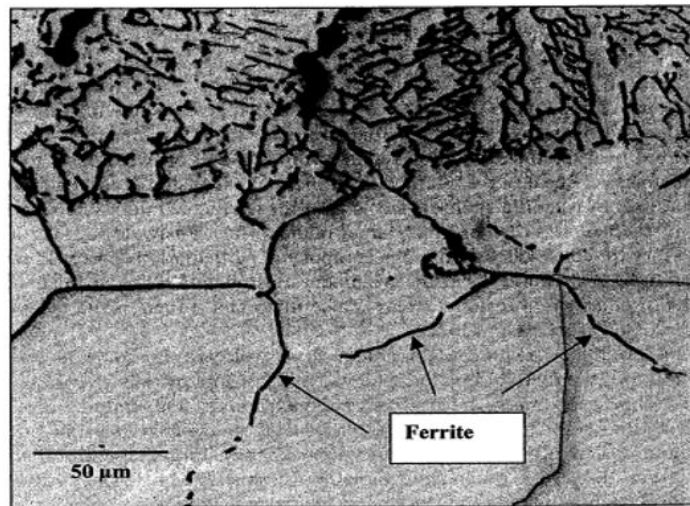


Figura 2. 6: Formación de ferrita en la HAZ de un ASS [9].

2.2.3. Fragilización de los aceros inoxidables austeníticos

2.2.3.1. Fragilización de los 475°C

Los aceros inoxidables con ferrita en su microestructura son susceptibles a fragilización durante el servicio en el rango de 250 a 550 °C, fenómeno conocido como fragilización de los 475 °C. Esta fragilización se debe a la precipitación de fases en la ferrita, lo que reduce la tenacidad al impacto y la fractotenacidad, aunque no afecta significativamente la resistencia mecánica y ductilidad [1][40][51][52][53][54].

Existen dos tipos de precipitación nanométrica asociados a la fragilización de los 475 °C. Una de ellas, consiste en la descomposición de la fase ferrítica (α) en $\alpha + \alpha'$, siendo la primera rica en hierro y la segunda rica en cromo. Esta separación de la ferrita puede ocurrir por descomposición espinodal o por nucleación y crecimiento [55]. El otro tipo, depende de la duración de los tratamientos térmicos y la temperatura de exposición, produciendo la precipitación de la fase llamada G, entre otras [51][52][53]. Aunque los ASS forjados muestran buena estabilidad a altas temperaturas, los productos CASS y los ASSWs con microestructura dúplex (austenita y ferrita) presentan una disminución en la tenacidad y un aumento en la dureza con el tiempo de exposición entre 250 y 450 °C. Este fenómeno originalmente detectado en la industria nuclear en productos CASS, también afecta a los ASSWs con porcentaje de ferrita en su microestructura [1].

Los cambios microestructurales ocurren en la ferrita, sin afectar a la austenita [55]. Estos no son detectables por microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido y/o difracción de rayos X [53]. Dependiente del tiempo de exposición, la fragilización de los 475°C puede detectarse mediante:

1. Transformaciones de fase en la ferrita, detectable por Espectroscopia Mössbauer y Microscopia electrónica de transmisión (TEM), donde se observa una morfología moteada indicativa de la transformación como muestra la Figura 2. 7 [51].
2. Aumento en la dureza de la ferrita [55][56][54].
3. Descenso en la tenacidad al impacto y fractotenacidad.

Dado que la fragilización de los 475 °C coincide con las condiciones de operación de los reactores nucleares del tipo BWR y PWR, se ha identificado como un problema potencial a medida que las plantas envejecen. Aunque se sabe que este fenómeno ocurre durante la operación normal, a la fecha no se reportan fallas, reparaciones o necesidad de reemplazo de materiales en centrales nucleares debido a este mecanismo de fragilización [1].

El mecanismo de fragilización de los 475°C es un proceso térmicamente activado, que puede modelarse mediante una ecuación del tipo Arrhenius, como se muestra en la Ecuación 2. 3:

$$\frac{t_2}{t_1} = e^{\frac{Q}{R(T_2 - T_1)}}$$

Ecuación 2. 3

Donde t_1 y t_2 son los tiempos correspondientes a las temperaturas absolutas T_1 y T_2 , Q es la energía de activación en el rango de temperaturas donde ocurre la fragilización y R es la constante de los gases ideales [55]. Este modelo es muy importante, ya que permite predecir el tiempo en servicio realizando tratamientos térmicos por periodos cortos de tiempo, pero a mayores temperaturas.

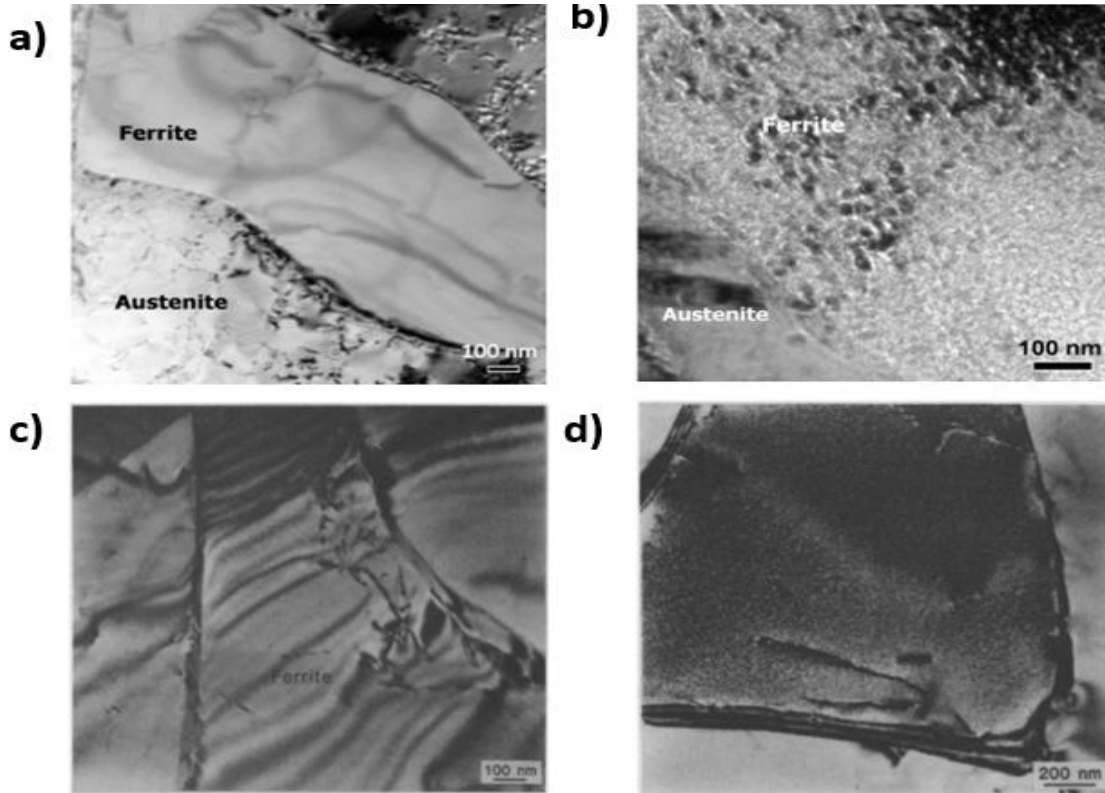


Figura 2. 7: Microscopia TEM, en las figuras (b) y (d) se observa la apariencia moteada indicativa de la descomposición espinodal.

(a) 308L como soldado y (b) 308L envejecido por 20.000 h a 335°C [56].

(c) 308L envejecido por 2 h a 475°C y (d) 308L envejecido por 100 h a 475°C [54].

La energía de activación de los productos CASS varía entre 60 y 300 kJ/mol y está influenciada por la composición química, el contenido de ferrita, la historia térmica y el método experimental utilizado para su determinación [51][55]. Existen correlaciones que vinculan las energías de activación con los porcentajes en peso de cada elemento de aleación, como se muestra en la *Ecuación 2. 4*. Estas ecuaciones permiten inferir el rol de cada elemento de aleación en la cinética de la fragilización en forma aproximada. La determinación de los valores de energía de activación es muy costosa ya que requiere una matriz de ensayos muy amplia. Estos valores se determinan experimentalmente siguiendo la evolución de alguna propiedad de interés, como puede ser el aumento de dureza en la ferrita o fijando un porcentaje de pérdida de tenacidad al impacto [51].

Los valores de energía de activación son de difícil acceso para los ASSWs comúnmente utilizados. En el caso del ER209, no se dispone de información relacionada al envejecimiento entre 250 y 450°C ni de un valor específico de energía de activación asociado.

$$Q(kJ/mol) = 90.54 + 9.62Cr - 8.12Ni - 7.53Mo + 20.59Si - 123.0Mn + 317.7N$$

Ecuación 2. 4.

Un antecedente relevante para la CNEA es el trabajo realizado por el investigador Ranalli [55], que estudió tratamientos térmicos de envejecimiento en el plaqueado de ASS (tipo 309L y 347) para recipientes a presión nucleares. Utilizando una energía de activación de 200 kJ/mol, se simulaban 30 y 60 años de servicio a 300°C con tratamientos a 425°C. La ley de Arrhenius es la única aproximación disponible para simular un determinado tiempo de servicio por medio de tratamientos térmicos cortos. Sin embargo, ligeras variaciones en cualquiera de los factores exponenciales conducen a predicciones con errores de años. En la Tabla 2. 5 se muestran algunos cálculos realizados con la Ecuación 2. 3 simulando un tiempo de servicio con un tratamiento térmico de envejecimiento por 100 horas a 400°C. Los resultados más conservadores provienen de los valores más bajos de energía de activación, lo que implica un menor tiempo simulado a la temperatura de operación.

Tabla 2. 5: Cálculo del tiempo de servicio en años solamente debido al envejecimiento térmico.

Tservicio/Q	150 kJ/mol	200 kJ/mol	250 kJ/mol
300°C	1,2	5,9	27,9
325°C	0,3	1,0	3,1
350°C	0,1	0,2	0,4

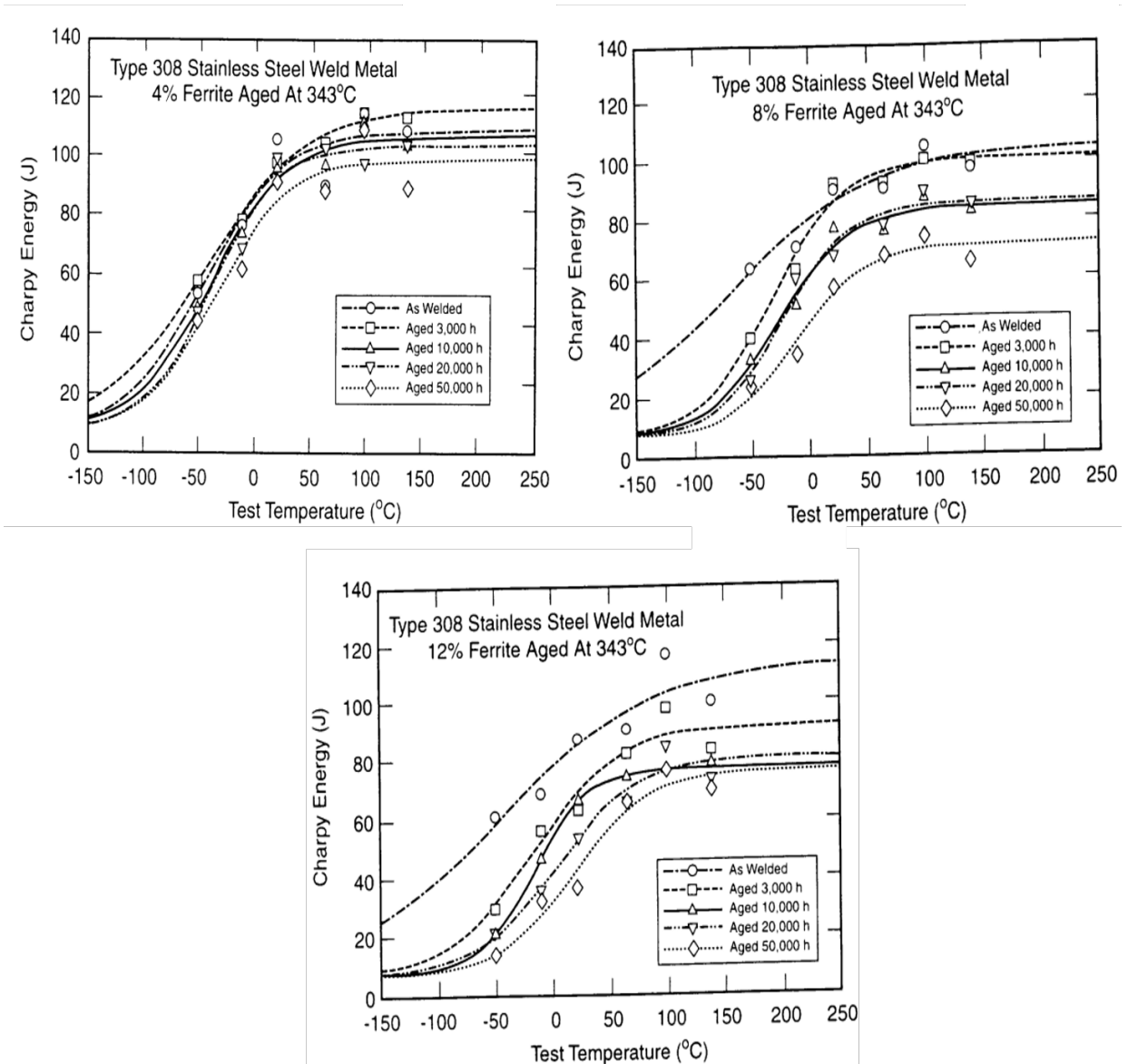


Figura 2. 8: Variación de la energía de impacto de Charpy en MS 308 con el tiempo del tratamiento de envejecimiento y porcentaje de ferrita delta [53].

Para finalizar, la Figura 2. 8 muestra un estudio de un MS tipo 308 con distintos contenidos de ferrita delta envejecido a 343 °C [53]. La conclusión de este estudio es que con el tiempo de tratamiento térmico la “temperatura de transición” aumenta y la energía de la meseta superior disminuye. Estos efectos son más pronunciados a medida que aumenta el contenido de ferrita delta.

2.2.3.2. Precipitación de la fase sigma

Los ASS son susceptibles a la precipitación de la fase sigma (σ) al exponerse a temperaturas entre 600 y 900 °C, siguiendo una curva de precipitación en forma de “C” [9][37][57]. Esta fase, rica en Cr y Fe, es no magnética, muy dura y frágil, lo que provoca una reducción en la ductilidad y la tenacidad a temperatura ambiente [9][57]. Cabe mencionar que la fragilización depende, no solo de la cantidad de fase sigma, sino, de su tamaño, distribución y dirección de sollicitación mecánica [58].

La fase σ puede precipitar en los ASS netamente austeníticos, pero esto requiere de cientos o miles de horas a alta temperatura. Es un problema que se presenta principalmente con el componente en servicio. La precipitación en los DSS y ASSWs requiere menos tiempo debido a la presencia de ferrita, ya que los elementos de aleación en esta fase pueden difundir hasta 100 veces más rápido que en la austenita. Es por esto que en ocasiones la fase σ puede aparecer durante los tratamientos térmicos de fabricación o incluso durante el forjado [58][59][60][61].

Elementos como Cr, Mo, Si, Ti y Nb, que promueven la aparición de la ferrita, también favorecen la formación de fase σ [55]. Además, la deformación en frío acelera significativamente la cinética de precipitación [27][58], lo que significa que la cinética de precipitación depende de la historia termomecánica. A diferencia de la fragilización de los 475°C, la fase sigma puede ser identificada mediante microscopía óptica [57][58][59].

En el caso del N50, la precipitación de fase σ se estima entre 600 y 1000°C [27]. Se ha reportado la presencia de fase σ en las islas de ferrita delta en N50 forjado, pero sin el tratamiento térmico final de solubilización, como muestra la Figura 2. 9 [60]. Además de fase σ , en los ASS pueden

aparecer otras fases intermetálicas, como χ , η y Laves, que también tienen un efecto fragilizante. No obstante, ninguna de estas tres fases se ha observado en N50 [5][7][8][11][26][27][29][33].

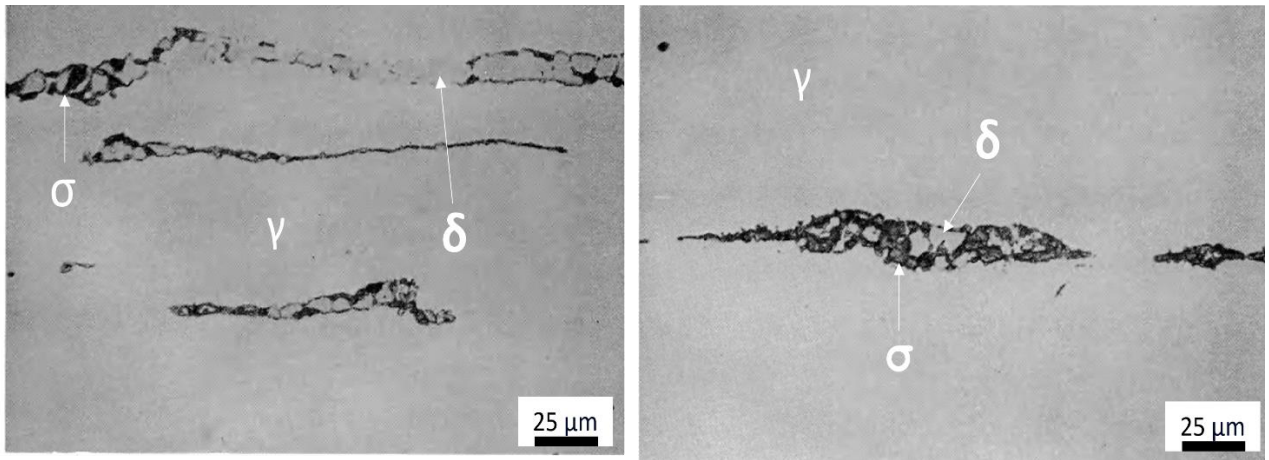


Figura 2. 9: Fase σ en islas de ferrita delta en N50. Se ha modificado la micrografía indicando las fases, austenita, ferrita delta y sigma respecto de la referencia [60].

2.3. Objetivos

1. Analizar la microestructura y la tenacidad al impacto de los tabiques forjados de Nitronic 50 destinados a la fabricación de componentes retenedores de presión para CNEA.
2. Estudiar la microestructura y la tenacidad al impacto de cupones soldados con proceso GTAW, consumible ER209 y tabiques de 50 mm de espesor de Nitronic 50.
3. Contribuir al desarrollo y calificación de los procedimientos de soldadura, priorizando el cumplimiento de los requerimientos de tenacidad al impacto según la especificación técnica correspondiente.

2.4. Procedimiento experimental

2.4.0. Materiales empleados

Para este trabajo se utilizaron tabiques (planchones) de Nitronic 50 calidad SA-965 FXM-19 [17]. Estos materiales son perfectamente representativos para su caracterización, ya que poseen la misma composición química (misma colada), relación de forja y tratamientos térmicos de los componentes a fabricar.

El historial termomecánico del material se resume a continuación:

1. Fusión y elaboración del acero en horno eléctrico de arco + convertidor AOD (Proceso de decarburización con argón y oxígeno)
2. Corte del lingote en tochos cilíndricos según las dimensiones requeridas.
3. Proceso de forja para obtener tabiques con una relación de forja entre 11 y 14, de aproximadamente 2000 mm de largo, 500 mm de ancho y 50 mm espesor. El suministro consta de 13 tabiques provenientes de una misma colada, con peso total aproximado de 5 toneladas. La dirección principal de trabajado mecánico de los tabiques es la dirección longitudinal.
4. Tratamiento térmico industrial de solubilizado a 1065°C por 4 horas seguido de temple en agua.

A continuación, se describen los materiales para el desarrollo de este capítulo y la nomenclatura a utilizar:

- **N50 SA (Tabique número 9 recorte A)**

Corresponde a material base de **Nitronic 50 del tabique 9 (T9)** con tratamiento térmico industrial de solubilizado (SA).

- **N50 + ER209 AW (Tabique número 10 recorte F)**

Corresponde a material base de **Nitronic 50 del tabique 10 (T10)**, con tratamiento térmico industrial de solubilizado y soldado con el aporte ER209 proceso GTAW (Lote A). La condición metalúrgica es como soldado (AW - *As Welded*).

- **N50 + ER209 Envejecido (Tabique número 11 recorte A y recorte B)**

Corresponde a material base de **Nitronic 50 del tabique 11 (T11)**, con tratamiento térmico industrial de solubilizado y soldado con el aporte ER209 proceso GTAW (*Lote A – el mismo que para el cupón AW*). Posteriormente, el cupón de soldadura fue sometido a un tratamiento térmico de laboratorio en aire a 400 °C durante 100 horas, seguido de un enfriamiento en aire. A esta condición metalúrgica se la denomina envejecido.

Un recorte del metal base envejecido de este cupón (N50+ER209 envejecido) fue sometido a un tratamiento térmico de solubilización de laboratorio a 1065 °C durante 1 hora en aire más temple en agua.

- **N50 + ER316LMn Envejecido (Tabique número 10 recorte D)**

Corresponde a material base de **Nitronic 50 del tabique 10 (T10)**, con tratamiento térmico industrial de solubilizado y soldado con el consumible SFA 5.9 ER316LMn. Este consumible fue seleccionado como posible reemplazo del ER209, basado en consultorías realizadas a las personas involucradas en la soldadura de N50 para el proyecto ITER [34][62]. Se soldaron tabiques de 50 mm de espesor con proceso GTAW. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico de laboratorio en aire a 400 °C durante 100 horas, seguido de un enfriamiento en aire. Al igual que el caso anterior, a esta condición metalúrgica se la denomina envejecido.

Un recorte del metal base envejecido de este cupón (N50+ER316LMn envejecido) fue sometido a un tratamiento térmico de laboratorio a 1065 °C durante 1 hora en aire más temple en agua.

2.4.1. Fabricación de los cupones de soldadura

El fabricante de los componentes realizó los cupones de soldadura y los tratamientos térmicos de envejecimiento a 400 °C durante 100 horas. Los cupones soldados con varillas de aporte ER209 (diámetro 1,2 mm) se realizaron con el proceso GTAW, utilizando una torcha del tipo TIP TIG semiautomática [63][64]. Detalles adicionales sobre esta torcha se dan en el Anexo. El cupón soldado con varillas de aporte ER316LMn (diámetro 2,4 mm) se realizó también con el proceso GTAW, pero sin la incorporación de la torcha TIP TIG.

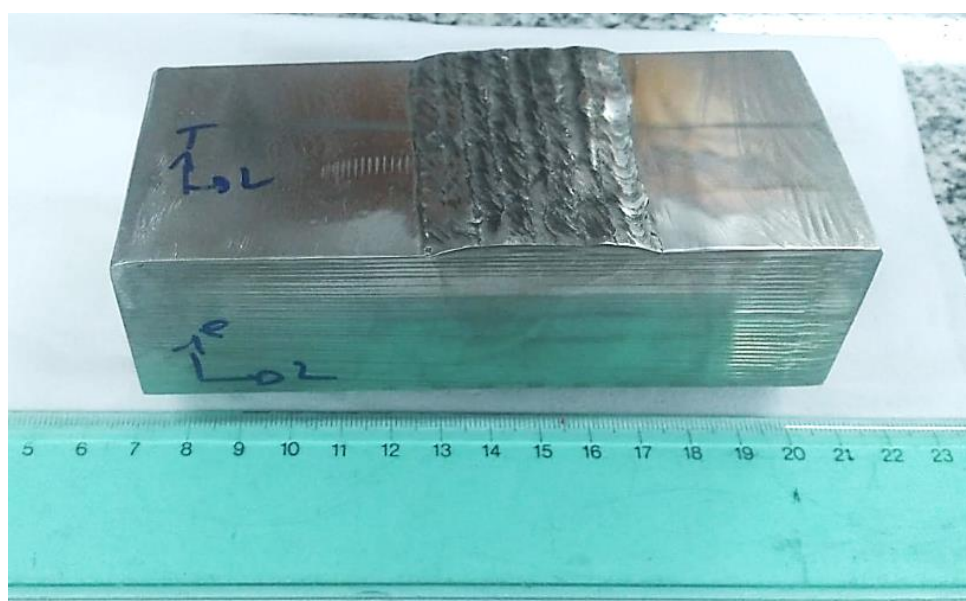


Figura 2. 10: Recorte de cupón de soldadura N50 + ER209 condición AW.

Para la fabricación de los cupones se utilizó un diseño de junta en K, con repelado de un lado mediante amolado (saneado de raíz). Se requirieron 45 pasadas de soldadura para el cupón ER209 y 65 pasadas de soldadura para el ER316LMn para rellenar los 50 mm de espesor. La Tabla 2. 6 resume los parámetros utilizados, y la Figura 2. 10 muestra un recorte de uno de los cupones recibidos.

Tabla 2. 6: Parámetros de soldadura aproximados de los cupones de soldadura.

Parámetros de soldadura	ER209 (Ø =1,2 mm)	ER316LMn (Ø =2,4 mm)
	GTAW	GTAW
Gas de protección	Argón	Argón
Corriente DCEN (A)	190 a 270	165 a 185
Voltaje (V)	13 a 16	16 a 18
Velocidad de soldadura (cm/min)	19 a 36	19 a 21
Temperatura entrepasadas (°C)	<150	<150
Calor aportado (kJ/mm)	<1,5	<1,5
Pre calentamiento del alambre (A)	60 a 80 A	-
Cantidad de pasadas de soldadura	45	65

2.4.2. Espectroscopia de chispa

La composición química de los tabiques se determinó mediante espectroscopia de chispa. Para ello, se desbastaron las superficies hasta papel de lija #600 y se realizaron cuatro mediciones por muestra.

Las mediciones se realizaron en el espectrómetro Spectromax X de AMETEK, perteneciente a la División Aleaciones Especiales de la Gerencia Materiales del CAC.

2.4.3. Caracterización metalográfica

2.4.3.1. Preparación de muestras

Las muestras para análisis metalográfico se incluyeron en frío en resina acrílica. El desbaste se realizó con papel de lija de carburo de silicio (SiC) desde tamaño de malla #120 hasta #1500. El pulido se realizó en un paño impregnado de etilenglicol y pasta de diamante de 6 µm y 1 µm para lograr una superficie pulida a espejo.

Para las muestras en las que no fue posible el pulido con paño, como el recorte utilizado para analizar la distribución de ferrita delta (sección 2.5.1.1.2), se empleó pulido electroquímico utilizando una solución de 10 % ácido perclórico y 90 % butil cellosolve, aplicando entre 30 y 35 V, con cátodo de acero inoxidable.

Para revelar la microestructura se utilizaron los siguientes ataques metalográficos bajo campana:

- **Ácido nítrico (HNO_3) al 50 %:** Ataque electrolítico entre 2 y 4 V y de 15 a 60 segundos, revela la microestructura en general.
- **Reactivo Murakami modificado:** Ataque por inmersión durante 45 segundos a 80°C aproximadamente. Este reactivo, preparado con 10 g de NaOH, 10 g de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y 100 mL de agua, no es reutilizable, revela la ferrita sin atacar a la austenita.
- **Persulfato de amonio:** Ataque electrolítico entre 6 y 10 V y de 30 a 60 segundos, revela la microestructura en general.

El ataque electrolítico con ácido oxálico (6-10 V, 45-90 segundos) y la inmersión en agua regia (3:1 HCl y HNO_3) durante aproximadamente 1 minuto también pueden revelar la microestructura [65]. No obstante, se obtuvieron mejores resultados con ácido nítrico, reactivo Murakami y persulfato de amonio. Salvo que se indique lo contrario, todas las micrografías presentadas en este trabajo corresponden al ataque con ácido nítrico al 50 %.

La preparación de las muestras se realizó en la División Metalografía y Ensayos Termomecánicos de la Gerencia Materiales del CAC.

2.4.3.2. Microscopia óptica y electrónica de barrido.

Las observaciones metalográficas se realizaron mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) equipado con espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS).

Se utilizó el microscopio óptico Olympus BX60M. En cuanto a microscopia electrónica, se emplearon los siguientes equipos: SEM FEI Quanta 200 de la División Microscopía Electrónica y Difracción de la Gerencia Materiales del CAC y Carl Zeiss EVO 10 de la Universidad Nacional de Lomas de Zamora, todos equipados con EDS.

2.4.3.3. Microscopia electrónica de transmisión.

2.4.3.3.1. Preparación de las láminas delgadas

La preparación de las láminas delgadas consistió en tres pasos:

- **Corte de la muestra:** Se utilizó una cortadora de disco de diamante y de baja velocidad para obtener muestras de un espesor entre 1 y 2 mm.
- **Desbaste abrasivo:** Se realizó con un tornillón con lijas de tamaño desde #400 a #600 hasta alcanzar un espesor de aproximadamente 0,15 mm. Posteriormente, por punzonado se obtuvieron muestras de un diámetro de 3 mm.
- **Electropulido tipo twin-jet:** Se prepararon con una solución de 5% ácido perclórico y 95% metanol. Las condiciones del electropulido fueron 20,5 V, flujo de solución de 20 cm³/s y temperatura entre -35 y -30 °C, controlada mediante refrigeración con nitrógeno líquido. El equipo Struers TenuPol-5 detecta automáticamente la perforación de la muestra durante el electropulido. Luego, se retira el disco y se lava con agua y etanol en sentido vertical para evitar deformaciones y eliminar residuos del electrolito.

Al final del proceso, las láminas presentan una superficie de tipo cuña, donde el espesor disminuye hasta el centro de la muestra. Un resumen de todo el proceso puede verse en la Figura 2. 11.

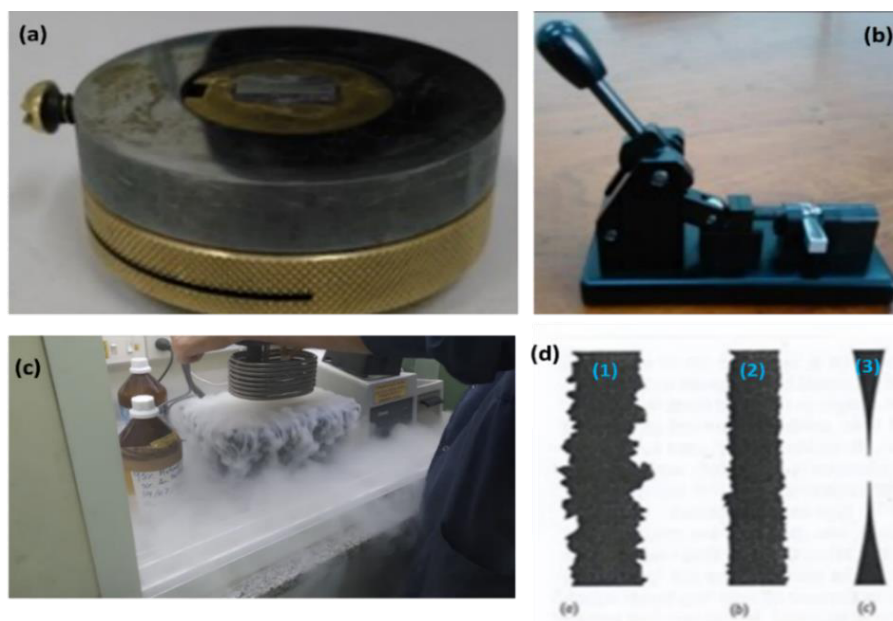


Figura 2. 11: (a) Tornillón para desbaste mecánico, (b) Punzón, (c) Nitrógeno líquido para enfriamiento, (d) (1) muestra después del corte con disco, (2) después del desbaste abrasivo y (3) muestra en forma de cuña luego del electropulido.

La preparación de las muestras y observaciones se realizaron en el TEM Philips CM200 de la División Microscopía Electrónica y Difracción de la Gerencia Materiales. La identificación de fases se realizó con el software JEMS®.

2.4.4. Medición de ferrita delta

2.4.4.1. Método metalográfico por conteo de puntos

La medición por conteo de puntos es un procedimiento que se utiliza para estimar la fracción volumétrica de una fase según la norma ASTM E 562 [66]. El procedimiento consiste en trazar un mallado de puntos en una micrografía, cuando los puntos caen dentro de la fase se suma un punto, cuando caen en un borde se suma medio punto y cuando caen afuera no se suma. El porcentaje de la fase se obtiene dividiendo la cantidad total de puntos que caen en la fase por el total de puntos en la micrografía, un ejemplo de esto puede verse en la Figura 2.12.

Para estimar el porcentaje de ferrita delta en el metal de soldadura se realizaron mediciones en un mallado de 9 x 12 (108 intersecciones) y en 20 micrografías tomadas aleatoriamente a una magnificación de 1000x.

2.4.4.3. Método magnético

Las técnicas magnéticas para medir ferrita delta adoptaron lo que se llamó el número de ferrita (FN) para identificar que la medición se realizó de acuerdo al procedimiento normado [16][41]. El FN es un valor estandarizado relacionado con el contenido de ferrita de un metal magnético equivalente. Así los valores determinados por los instrumentos magnéticos rondan entre 0 y 140 FN y hasta el valor de 10 FN puede considerarse que el valor es igual al porcentaje de ferrita [16].

El ferritómetro Fischer FMP 30 se utilizó para estimar el contenido de ferrita delta según AWS A4.2 [41]. Los cupones empleados corresponden a los utilizados previamente en las mediciones por conteo de puntos. Antes de las mediciones, se calibró el equipo con patrones de estándar para medir entre 0,50 y 10,2 %, destacándose que no es posible medir valores menores al 0,50 %.

El equipo se configuró para reportar los valores en porcentaje de ferrita en lugar de FN (número de ferrita), lo que permite realizar comparaciones directas con el método metalográfico. Se realizaron 5 series de mediciones, tanto en metal base como en el metal de soldadura. Cada serie consistió en el promedio de cinco mediciones evitando los bordes para minimizar errores.

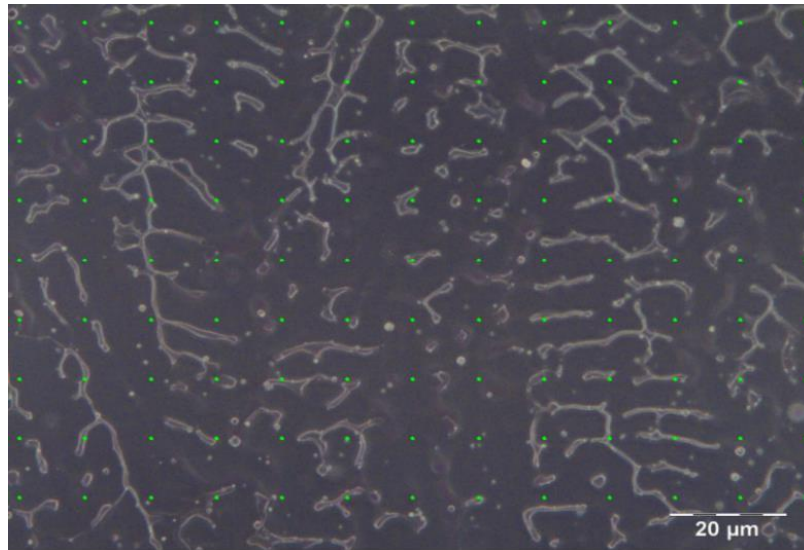


Figura 2.12: Esquema del método de conteo por puntos según ASTM E 56.

2.4.5. Caracterización de las propiedades mecánicas

2.4.5.1. Microdureza

La preparación de las muestras siguió el procedimiento de la sección 2.4.3.1. Las mediciones se realizaron en el microdurómetro Vickers Leitz Wetzlar de la División Metalografía y Ensayos Termomecánicos, aplicando un tiempo de penetración de 15 segundos.

Las indentaciones se fotografiaron en el microscopio óptico, y sus dimensiones se midieron con el Software ImageJ. Los valores de dureza se calcularon según la Ecuación 2. 5, donde “P” es la carga utilizada, “A” el área de la impronta y “d” el ancho promedio de las diagonales de la impronta Vickers. La carga se ajustó según las necesidades del ensayo.

$$HV = \frac{P}{A^2} = \frac{P}{1,854 * d^2}$$

Ecuación 2. 5

2.4.5.2. Nanoindentación

La nanoindentación instrumentada permite caracterizar propiedades mecánicas a escalas del orden del micrón mediante la penetración de una punta dura en el material, similar a la dureza tradicional, pero con un registro continuo de carga y desplazamiento [67]. Mediante el análisis de este registro es posible determinar propiedades como el módulo de Young (E) y la dureza (H). La Figura 2. 13 muestra un esquema de un equipo de nanoindentación.

Los ensayos pueden realizarse controlando la profundidad máxima de penetración (control por desplazamiento), o estableciendo una carga máxima (control por carga). El valor de E y H los devuelve el software del equipo, mediante el ajuste de la curva carga vs desplazamiento. Mayores detalles de este proceso se dan en el anexo: Análisis de las curvas de nanoindentación.

Las muestras se pulieron con paño a espejo según la sección 2.4.3.1 y se midieron con el nanoindentador marca Agilent del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET).

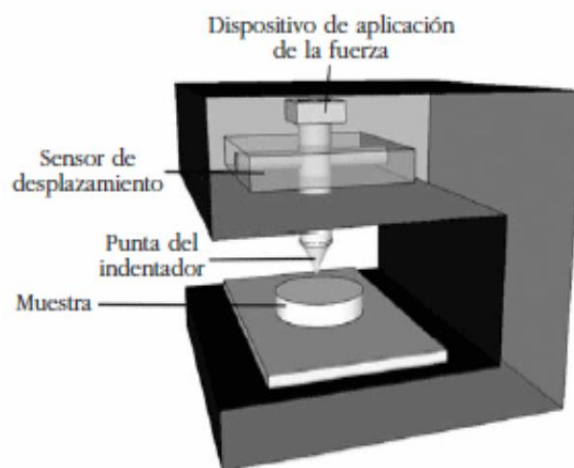


Figura 2. 13: Esquema de un equipo de nanoindentación instrumentada.

2.4.5.3. Ensayo de flexión por impacto método de Charpy

Se realizaron ensayos de flexión por impacto método de Charpy según ASTM E23 [68]. Las probetas de 10 x 10 x 55 mm se mecanizaron en el MS y el metal base, extrayéndolas

transversales a la dirección longitudinal de los tabiques. Los ensayos se realizaron a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, y los realizó el fabricante a cargo de los componentes. Posteriormente, se analizaron las superficies de fractura mediante metalografía y microscopía SEM.

2.4.5.4. Ensayo de plegado

El ensayo de plegado se utiliza principalmente para evaluar la sanidad de una soldadura o para estimar cualitativamente la ductilidad de un material [44][69]. Consiste en someter una probeta a la fuerza de un punzón, que la pliega sobre dos rodillos ubicados a una distancia normalizada, hasta alcanzar el ángulo deseado. Durante el ensayo, se generan esfuerzos de flexión, donde la superficie convexa del plegado está sometida a tensiones de tracción. Al finalizar el ensayo, se examina la superficie en busca de fisuras o irregularidades. El criterio de rechazo se basa en la fractura de la probeta o en la cantidad y el tamaño de las fisuras generadas durante el ensayo. En cambio, se acepta una muestra cuando no hay evidencia de la presencia de estos defectos [69].

Según la norma para el ensayo de plegado en materiales metálicos, las probetas deben tener entre 20 y 50 mm de ancho, 25 mm de espesor y un largo acorde a la máquina de ensayo. Asimismo, el diámetro del punzón de plegado se define en función del espesor de la probeta [69][70]. En el caso de materiales forjados, las dimensiones pueden establecerse según requerimientos o por común acuerdo [69].

Dado que en esta tesis se contó con una cantidad limitada de material, se mecanizaron las probetas con dimensiones aproximadas de 10 mm de ancho, 2 mm de espesor y 50 mm de largo. En función de estas dimensiones, los ensayos se realizaron con una morsa de banco, sin utilizar punzón y sin controlar la velocidad de avance.

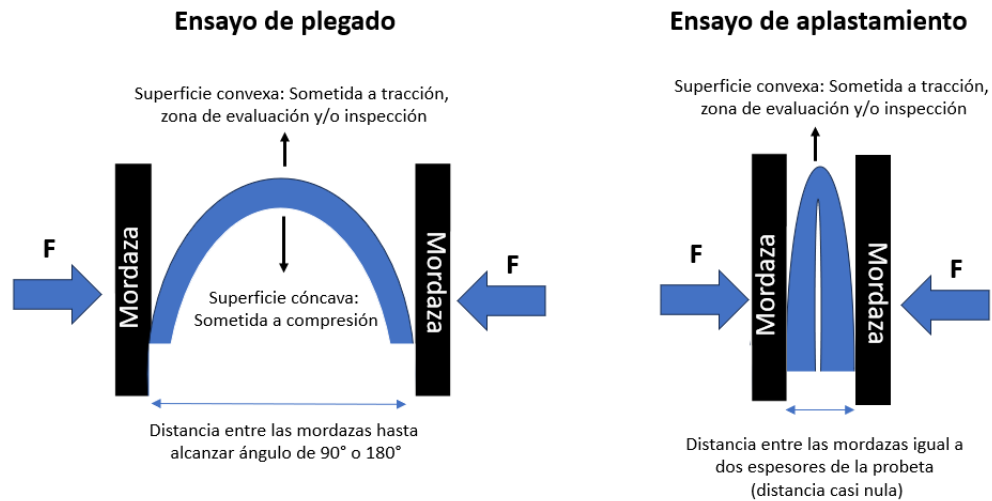


Figura 2. 14: Esquema del ensayo de plegado y aplastamiento.

Se realizaron los ensayos de plegado a 90° y 180°. Además, se realizó un ensayo de aplastamiento (*flattening test*), que consistió en comprimir los extremos de una probeta doblada a 180° entre las mordazas de la morsa, hasta que ambos externos entraran en contacto [70]. A modo ilustrativo, en la Figura 2. 14 presenta un esquema del ensayo de plegado y del ensayo de aplastamiento.

2.4.6. Capítulo 2: Matriz experimental

La Tabla 2. 7 presenta un resumen de la matriz experimental correspondiente a los ensayos realizados sobre los materiales descritos en este capítulo.

Los ensayos se han organizado separadamente para permitir una comparación directa entre las distintas condiciones metalúrgicas del metal base y el metal de aporte. A modo de ejemplo, las muestras N50 T10 AW y ER209 AW provienen del mismo cupón, pero se presentan de forma independiente.

Tabla 2. 7: Matriz experimental de ensayos del Capítulo 2.

	N50 T9 SA industrial	N50 T10 AW	N50 T11 Envejecido	N50 T10 Envejecido	ER209 AW	ER209 Envejecido	ER 316LMn Envejecido
Espectroscopía de chispa	X		X	X			
Microscopía óptica	X	X	X	X	X	X	X
Microscopía SEM	X	X	X	X	X	X	X
Microscopía TEM					X	X	
Medición de ferrita δ		X	X	X	X	X	
Microdureza Vickers		X	X	X	X	X	
Nanoindentación					X	X	
Ensayo de Charpy		X	X	X	X	X	X
Ensayo de Plegado		X		X			
Tratamiento térmico SA de laboratorio			Para microscopia óptica y microdureza	Para microscopia óptica, microdureza y plegado			

2.5. Resultados

2.5.0. Análisis de composición química de los tabiques.

Los resultados del análisis de composición química se presentan en la Tabla 2. 8. Los valores informados corresponden al promedio y desviación estándar de cuatro mediciones. Si bien la composición química corresponde al Nitronic 50, algunos elementos no cumplen con los rangos especificados por la norma SA 965 XM-19 [17]. Esto podría deberse a la ausencia de un criterio específico de muestreo para los análisis, ya que se las muestras no fueron extraídas exactamente del mismo lugar en los 3 tabiques. Esta discrepancia podría requerir un análisis de causa raíz y/o el uso de métodos de medición más precisos para elementos sensibles, como el carbono; sin embargo, dicho análisis queda fuera del alcance de esta tesis.

Tabla 2. 8: Composición química determinada por espectroscopia de chispa en los distintos tabiques de Nitronic 50.

Elemento	Tabique 9	Tabique 10	Tabique 11	Certificado de la forja (1)	Norma SA-965 XM-19 (2)
Ni	11,35 ± 0,025	11,19 ± 0,028	12,13 ± 0,160	12,07	11,5 - 13,5
Cr	21,56 ± 0,048	21,59 ± 0,050	21,41 ± 0,07	21,82	20,5 - 23,5
C	0,0530 ± 0,0025	0,0580 ± 0,0041	0,0638 ± 0,0020	0,039	0,06
Mn	4,80 ± 0,023	4,72 ± 0,032	5,15 ± 0,038	5,02	4,0 - 6,0
Si	0,322 ± 0,001	0,322 ± 0,002	0,345 ± 0,004	0,30	1,0
P	0,035 ± 0,002	0,035 ± 0,002	0,044 ± 0,004	0,024	0,045
S	0,008 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,009 ± 0,001	0,0003	0,030
Mo	2,14 ± 0,031	2,11 ± 0,028	2,20 ± 0,055	2,20	1,5 - 3,0
N	0,269 ± 0,014	0,255 ± 0,006	0,343 ± 0,007	0,271	0,20 - 0,40
Nb	0,146 ± 0,007	0,129 ± 0,004	0,188 ± 0,009	0,149	0,10 - 0,30
V	0,158 ± 0,001	0,154 ± 0,002	0,165 ± 0,001	0,135	0,10 - 0,30
Co	0,093 ± 0,002	0,094 ± 0,003	0,093 ± 0,002	0,065	-
Fe	58,5 ± 0,010	58,7 ± 0,076	57,2 ± 0,204	Balance	Balance

(1) Se determinó con el espectrómetro de chispa Spectro Test Q8 Magellan

(2) Los valores únicos corresponden a máximos

En la Tabla 2. 8 se observa que el contenido de níquel de los tabiques 9 y 10 está ligeramente por debajo de 11,5 % p/p, mientras que el carbono del tabique 11 supera levemente el límite de 0,06 % p/p establecido por norma. Para más detalle sobre el rol de los elementos de aleación, consultar el Anexo: Elementos de aleación del Nitronic 50.

2.5.1. Caracterización metalográfica

2.5.1.1. N50 MB SA (Tabique 9)

2.5.1.1.1. Caracterización microestructural por microscopia óptica y SEM

La Figura 2. 15 muestra la microestructura típica del metal base de N50, caracterizada por granos austeníticos equiaxiales y ferrita delta alargada. La ferrita está orientada en la dirección longitudinal, coincidente con la dirección principal de trabajado mecánico de los tabiques forjados. En los metales base de ASS, es común encontrar ferrita delta aislada o en bajo porcentaje. En el caso del Nitronic 50, la presencia de esta fase es frecuentemente reportada en la bibliografía [5][8][30].

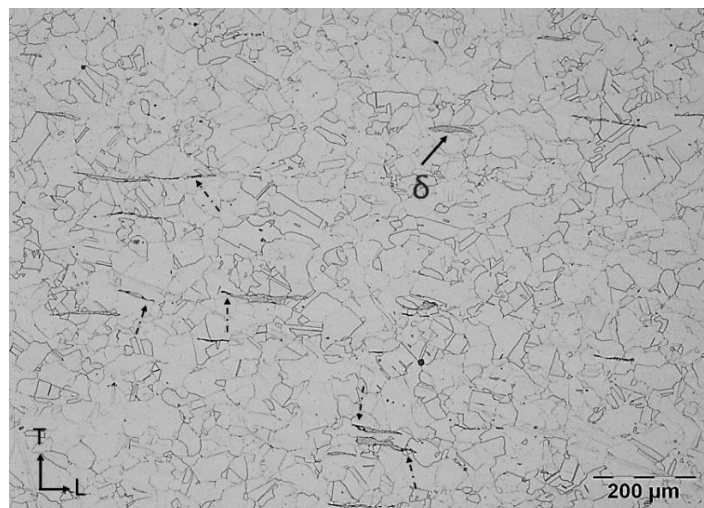


Figura 2. 15: Metal base de Nitronic 50 con tratamiento térmico SA (As received).

En algunos casos, la ferrita delta aparece sobreatacada o ennegrecida en ciertas zonas, debido a la dificultad de revelar los bordes de grano austeníticos sin “dañar a la ferrita”. Este efecto se observó con todos los ataques metalográficos empleados en este trabajo, y se indican con

flechas a trazos en la Figura 2. 15. Asimismo, en la Figura 2. 16 se muestra una metalografía donde únicamente se revela la ferrita. En esta figura se puede observar la presencia de otra fase dentro de la ferrita, denominada provisionalmente delta prima, cuyos detalles se discutirán en las próximas secciones. Además, se observan algunas inclusiones.

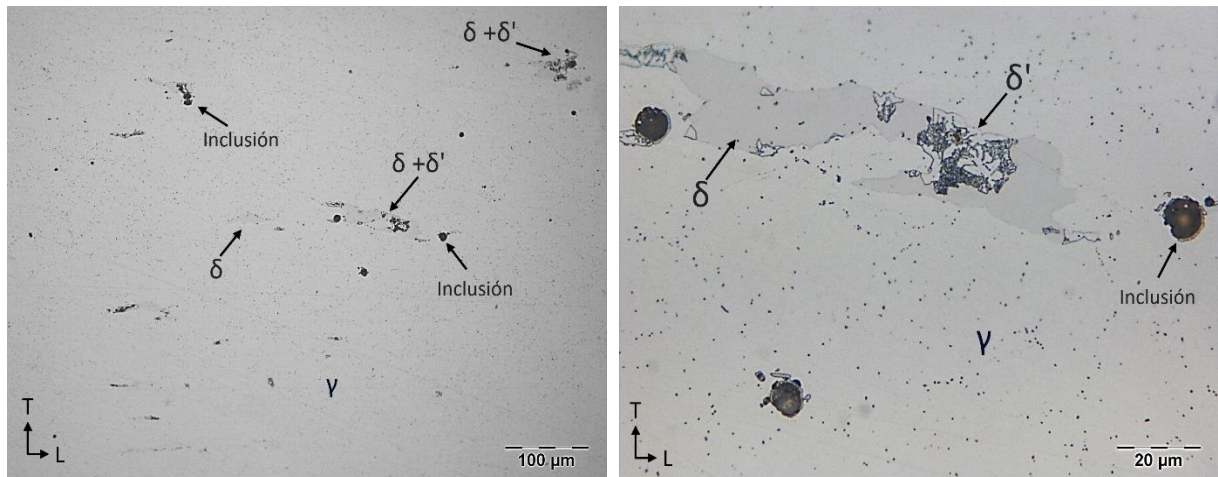


Figura 2. 16: Ferrita delta con delta prima e inclusiones.

Por otro lado, durante el análisis por microscopía óptica y electrónica de barrido se observaron precipitados con distintas morfologías, algunos de los cuales se muestran en la Figura 2. 17. A continuación, se realiza una clasificación de manera cualitativa de algunos de los precipitados según su composición química, morfología y referencias bibliográficas:

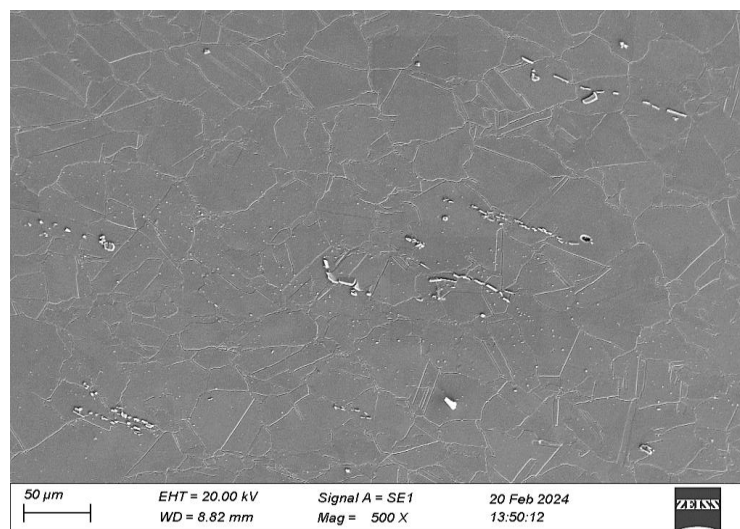


Figura 2. 17: Microestructura típica observada en el SEM del N50 SA.

Precipitados ricos en niobio de forma esferoidal: En la Figura 2. 18 se observan precipitados intragranulares ricos en Nb con morfología esferoidal, en el caso del N50 a estos precipitados se los identifica como (C,N)Nb. En bibliografía se reporta una distribución inhomogénea formando bandas de carburos en la matriz, asociada a la tendencia del Nb a segregar [28]. Esta característica también fue observada en las muestras estudiadas.

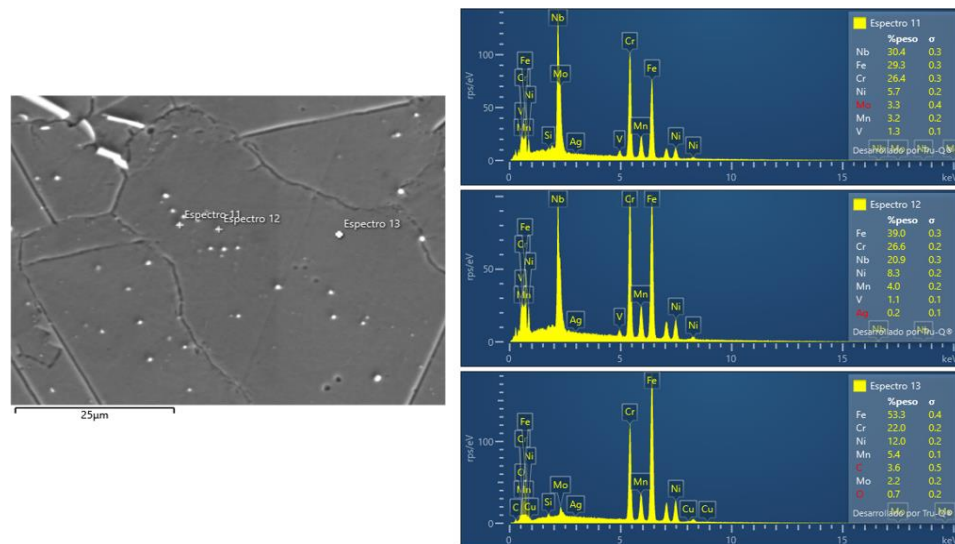


Figura 2. 18: Precipitados esferoidales ricos en Nb. Los espectros 11 y 12 corresponden a los precipitados con alguna contribución de la matriz y el espectro 13 a la matriz austenítica.

Precipitados ricos en niobio de forma de varillas: En la Figura 2. 19 se observan precipitados ricos en Nb con morfología en forma de varillas (*rod shape*). Según su morfología, los espectros ricos en Nb y la bibliografía, estos precipitados pueden identificarse como la fase Z. Esta fase se caracteriza por tener altos contenidos de cromo y niobio, con ligeras trazas de hierro, vanadio, níquel y molibdeno [1][11][26][27][28][33]. La fase Z es un nitruro complejo de la forma NbCrN o $(\text{Fe,Mn,Cr})_4(\text{Nb,Mo})_3\text{N}_3$, que se forma durante el tratamiento térmico de solubilizado [11] o durante el conformado en caliente [28].

La fase Z es estable en tratamientos térmicos de hasta 1000 horas a 675 °C [11]. En este trabajo, esta fase se observó con un tratamiento térmico a 675 °C hasta 24 horas (sección 3.4.2). La Figura 2. 20 muestra un mapeo por EDS para ver la distribución de los elementos de aleación en estos precipitados. Aunque no se detectaron diferencias apreciables en cromo (< 2% p/p) entre

los precipitados y la matriz, posiblemente debido la contribución de esta última, los precipitados están enriquecidos en niobio y molibdeno.

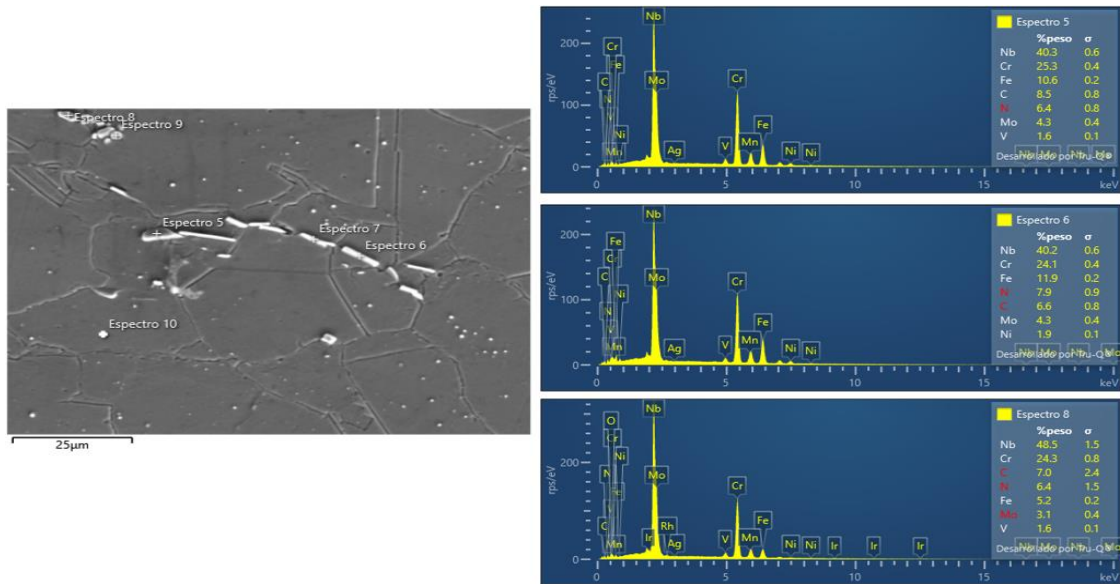


Figura 2. 19: Precipitados en forma de cables ricos en niobio, se muestran sólo los espectros en los precipitados.

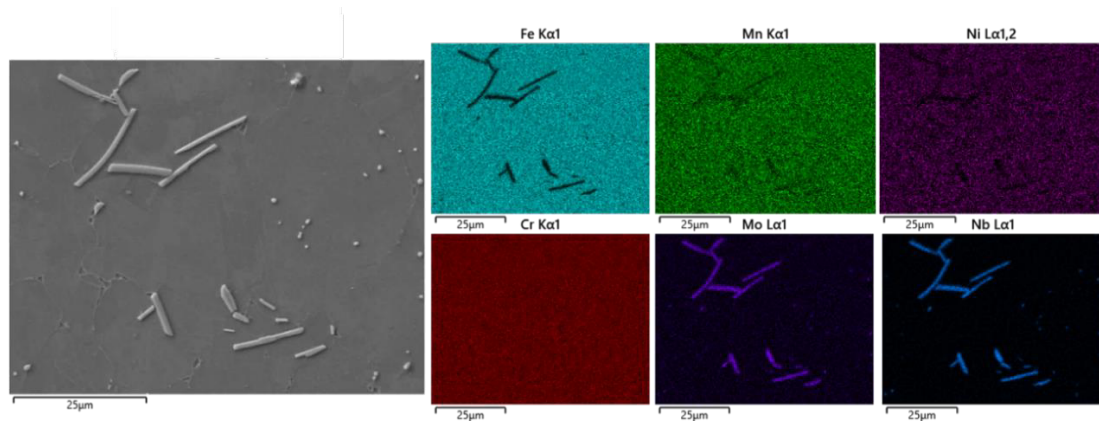


Figura 2. 20: Mapeo de elementos en precipitados en forma de cables.

Adicionalmente, se identificaron precipitados intragranulares ricos en Ti mediante EDS, con una morfología facetada. En el microscopio óptico, se distinguen por su color anaranjado, y podrían tratarse de (C,N)Ti [69]. También se detectaron inclusiones ricas en Al, Si, Ca, Ti, O y Mg, y algunas enriquecidas en Al, Si, Ca y con bordes ricos en Ti, como las mostradas en la Figura 2. 16. Es importante destacar que la identificación unívoca de los precipitados observados requiere el uso de técnicas de caracterización mediante TEM.

2.5.1.1.2. Distribución de ferrita delta en el material recibido (Tabique 9)

En la Figura 2. 21 se muestra un recorte del tabique 9 preparado mediante pulido electroquímico. Después del ataque con ácido nítrico, no se observaron cambios de coloración que indicaran posible segregación química en la dirección del espesor. Esto se debe a que el ataque con ácido nítrico es excelente revelando el borde de grano austenítico, pero no permite detectar zonas segregadas mediante cambios en la coloración, como ocurre con ácido oxálico [60]. En la misma figura, se superpone un esquema aproximado de la distribución y orientación de la ferrita en las direcciones e-L y T-L basado en las observaciones metalográficas.

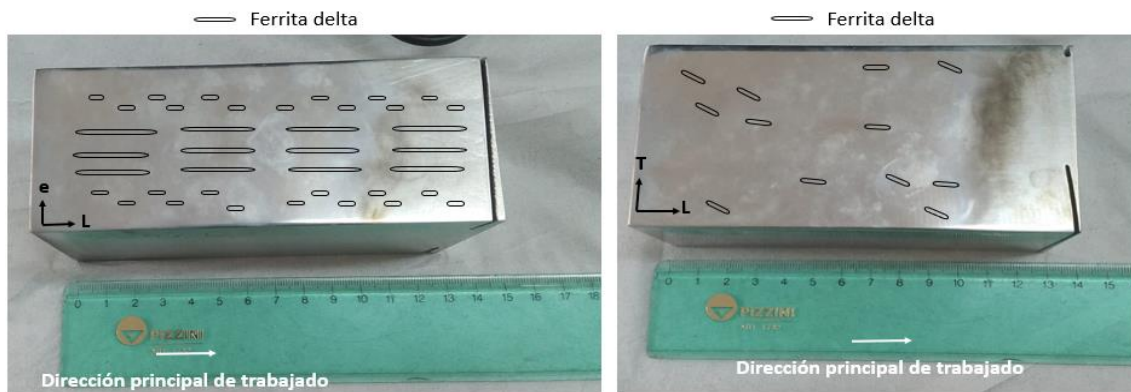


Figura 2. 21: Recorte de N50 del tabique 9 en condición SA. Se superpone un esquema aproximado de la distribución y orientación de la ferrita delta.

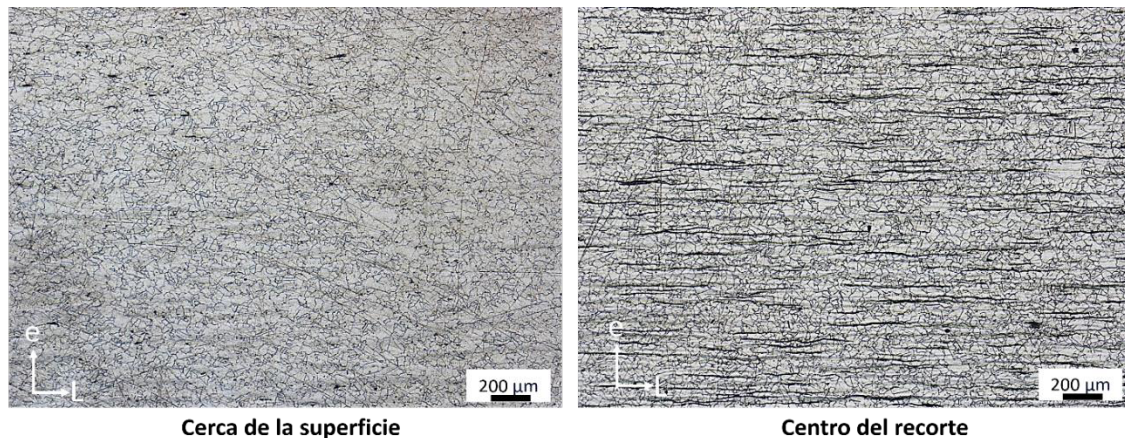


Figura 2. 22: Distribución de la ferrita delta cerca de la superficie y el centro del espesor en la dirección e-L.

En la dirección e-L, la cantidad de ferrita delta varió según su ubicación, encontrándose más cantidad e islas más largas en el centro del espesor, lo que coincide con observaciones previas en productos similares [60]. La discusión sobre las causas de la aparición de la ferrita delta en los ASS se presenta en la sección 2.5.1.5. En la dirección T-L, la cantidad de ferrita es aleatoria en su distribución y orientación, en algunos casos, se presenta a 45°, mientras que en otros casos está alineada a la dirección principal de trabajado mecánico. Finalmente, en la Figura 2. 22 se muestra la microestructura típica cerca de la superficie y en el centro del espesor en la dirección e-L, donde la ferrita delta aparece como la fase alargada y ennegrecida en la micrografía, esta vez no debido a la fase delta prima, sino al sobreataque.

A continuación, se presentan los resultados de los análisis metalográficos de los cupones de soldadura:

- N50 + ER209 condición AW
- N50 + ER209 condición envejecida
- N50 + ER316LMn condición envejecida.

2.5.1.2. Cupón de soldadura N50 (Tabique 10) + ER209 AW

- **Metal base del T10 AW**

En la Figura 2. 10 se observa una macrografía del recorte del cupón de soldadura. Las mediciones con el ferritómetro muestran que un lado del metal base es magnético, con un porcentaje de ferrita aproximado de 1 %, mientras que el otro lado no es magnético. Este detalle será mejor comprendido al analizar lo expuesto en la sección 2.5.1.3. Para esta sección, únicamente se realizaron metalografías en el lado magnético.

Las observaciones metalográficas en la sección e-L revelan que el metal base está compuesto por granos austeníticos, ferrita delta alineada en la dirección principal de trabajado termomecánico durante el forjado y bandas de precipitados, como se muestra en la Figura 2. 24. Se debe mencionar que no se identificaron zonas no recristalizadas, lo que indica que no hubo deformación en caliente insuficiente en ningún punto del espesor [3].

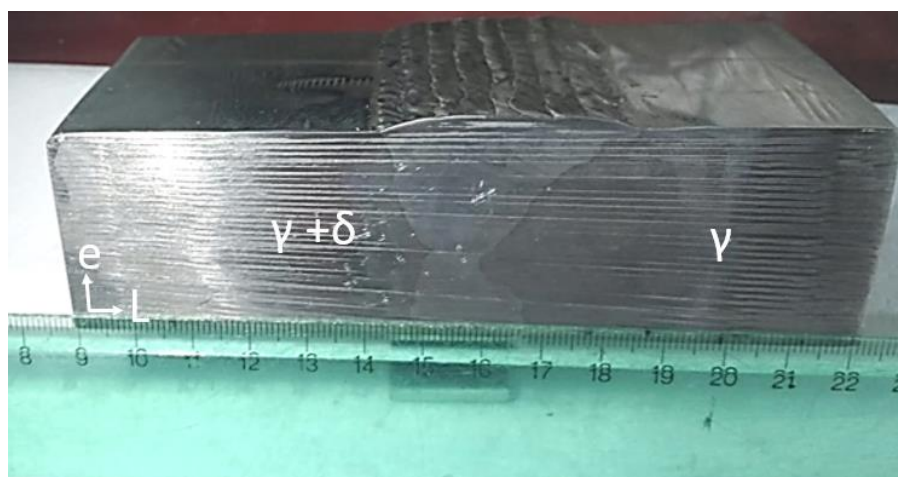


Figura 2. 23: Macrografía sobre corte transversal del cupón de soldadura N50 + ER209 condición AW. γ indica zonas austeníticas, mientras que $\gamma + \delta$ indica zonas de austenita con ferrita.

En la Figura 2. 24, la ferrita delta aparece ennegrecida por el ataque químico. Por esta razón, se empleó el reactivo Murakami específicamente para revelar la fase alargada. En la Figura 2. 25 se observa que la ferrita delta contiene otra fase en su interior, la que previamente se llamó delta prima y en realidad parece ser fase sigma. Según la bibliografía, el reactivo Murakami colorea la fase sigma de color azul o naranja [55][58][60][61]. La experiencia de esta tesis muestra que, al inicio de la inmersión, el ataque tiende a colorear esta fase de color azul, pero con el tiempo adquiere un tono anaranjado. Sin embargo, distintas zonas de la muestra, expuestas al mismo tiempo pueden presentar variaciones en la coloración.

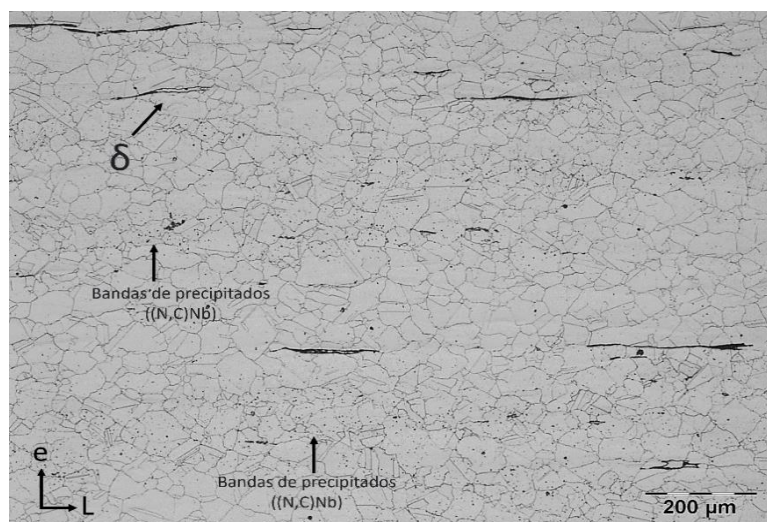


Figura 2. 24: Metal base de N50 del cupón de soldadura AW

La ferrita delta favorece la precipitación de la fase sigma [9][55][57][59], cuya aparición ha sido reportada durante el forjado de las aleaciones N40 y N50 que no han recibido el tratamiento térmico final de solubilización [58][60][61]. En la sección 2.5.1.6 se discute un posible mecanismo para la formación de sigma durante la forja.

Además de fase sigma, los ASS con molibdeno pueden formar otras fases intermetálicas, como χ , η y Laves. Sin embargo, en N50 solamente se ha reportado la presencia de fase sigma [5][7][8][11][26][27][29][33]. Debe destacarse, que la identificación definitiva de esta fase requiere de un análisis mediante TEM, pero en esta tesis, se hará referencia a esta fase como fase sigma.

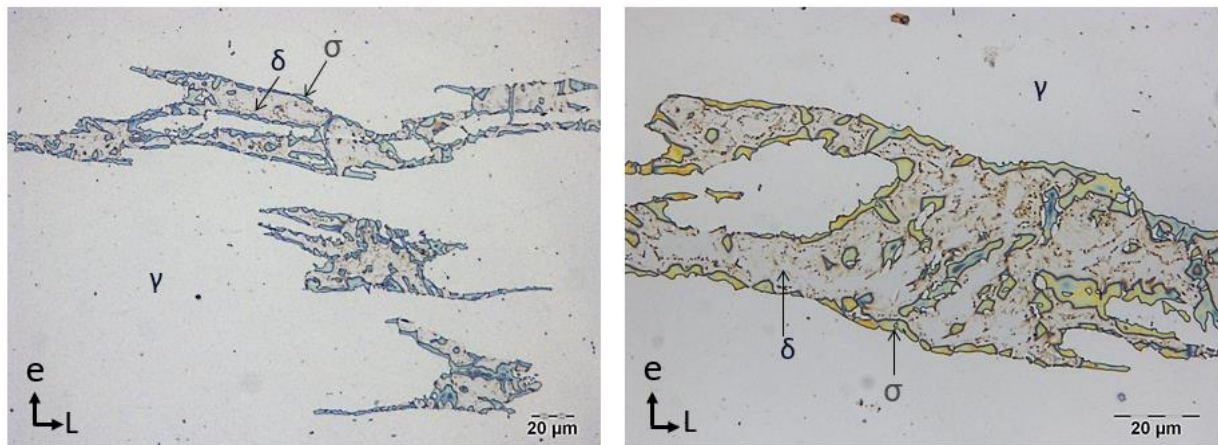


Figura 2. 25: Metal base de N50 del cupón de soldadura AW atacado con reactivo Murakami.

- **Zona afectada por el calor del T10 AW**

En la zona afectada por el calor (HAZ), los ciclos térmicos de la soldadura a la soldadura generan dos efectos principales: la disolución de la fase sigma y, de manera cualitativa, un leve aumento en el tamaño de grano de austenítico:

1. La ferrita cerca de la línea de fusión (FL) no contiene la fase sigma, como se observa en la Figura 2. 26. Esto podría atribuirse a que los ciclos térmicos en esta región provocan un efecto análogo a un tratamiento térmico de solubilización, disolviendo la fase sigma. Esta zona tiene un ancho aproximado de 800 micrones.

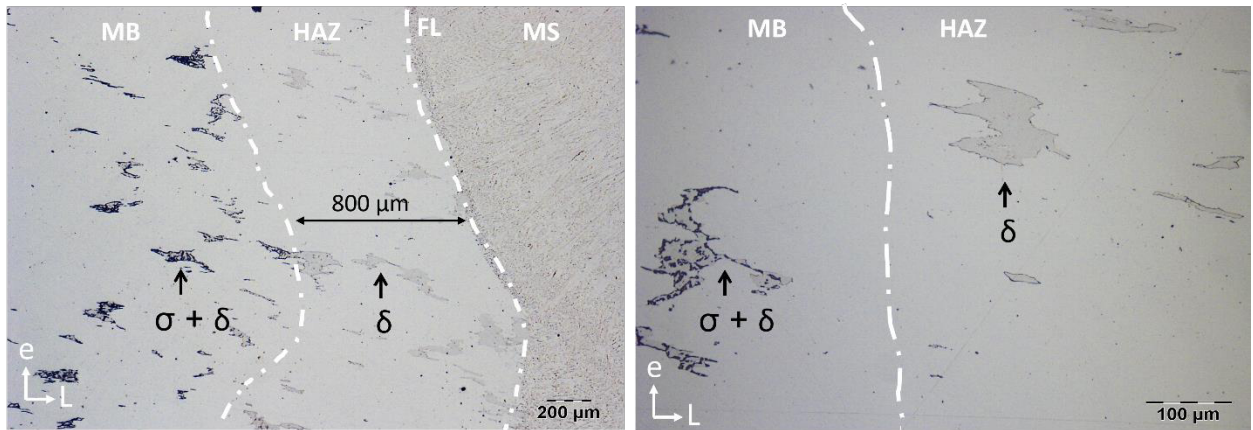


Figura 2. 26: Solubilizado en la ferrita delta en la zona afectada por el calor del metal base.

Ataque con reactivo Murakami.

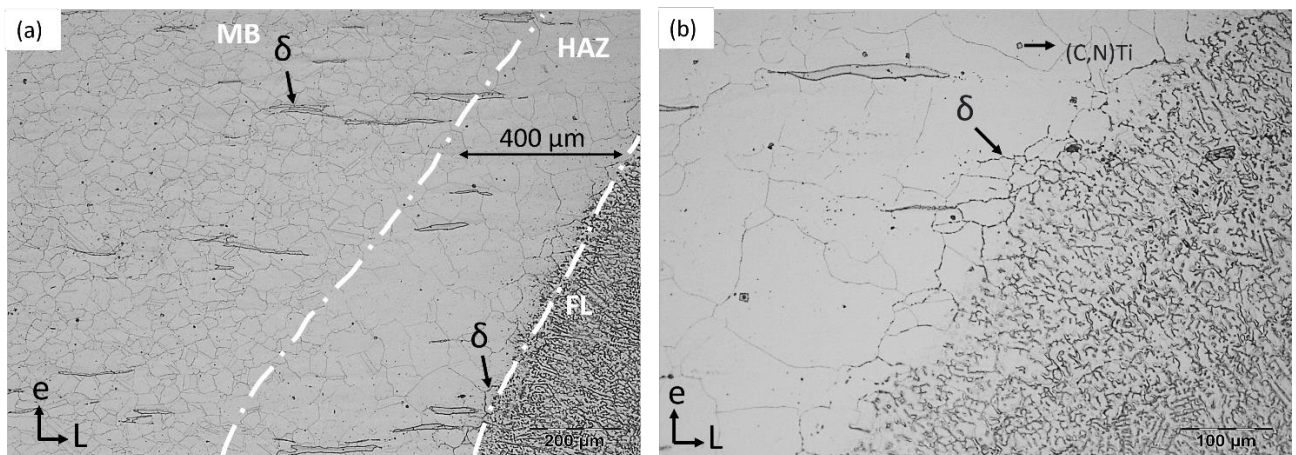


Figura 2. 27: (a) HAZ del metal base. (b) Detalle de la formación de ferrita en borde de grano austenítico. Ataque con ácido nítrico.

2. En la Figura 2. 27 se observa un ligero aumento del tamaño de grano austenítico en un ancho aproximado de 400 micrones. Este efecto ocurre en regiones cercanas a la FL donde se alcanzan las temperaturas picos más altas [9][37]. Adicionalmente, se aprecia la formación de ferrita delta en los bordes de grano austeníticos adyacentes a la FL. Esto es común en los ASS durante la soldadura, cuando la temperatura alcanza valores cercanos a la temperatura de solidificación. Se destaca que, en las zonas donde se forma la ferrita en el borde de grano, los granos

austeníticos son ligeramente más pequeños que los contiguos, ya que la ferrita en borde de grano inhibe su crecimiento [9].

- **Metal de soldadura ER209 AW**

En la Figura 2. 28 se muestra la microestructura típica del metal de soldadura ER209, caracterizada por una solidificación ferrítico austenítica (F/A), donde la austenita ocupa los espacios interdendríticos y la ferrita delta el núcleo de las dendritas [9][40]. En esta microestructura, se observan dos tipos de morfologías asociadas a la ferrita, denominadas ferrita esquelética (*skeletal*) y ferrita *lathy* [9], las cuales pueden encontrarse en un mismo campo metalográfico, aunque en ciertos sectores predomina una sobre la otra.

Durante las observaciones, no se identificaron otras fases, además de la austenita y la ferrita. Por ejemplo, se empleó el reactivo Murakami para identificar la posible aparición de fase sigma en las entrepasadas de soldaduras, dado que existen reportes sobre la formación de fase sigma en el ER209 dentro de la ferrita en dichas zonas [50].

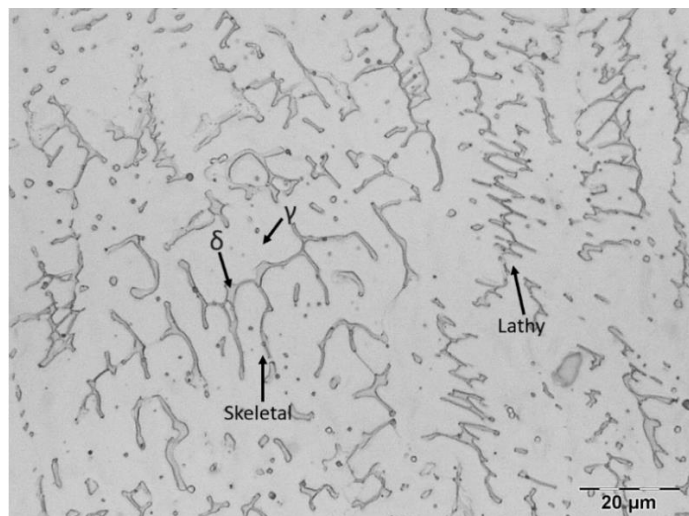


Figura 2. 28: Microestructura típica del metal de soldadura ER209.

En la Figura 2. 29, se presenta un mapeo por EDS de los elementos de aleación. Se observa que la ferrita está enriquecida en cromo y molibdeno, ya que estos elementos son promotores de

esta fase, mientras está empobrecida en níquel, ya que este es promotor de la austenita. Este fenómeno ocurre debido a la segregación producida en los enfriamientos de la soldadura [9][37].

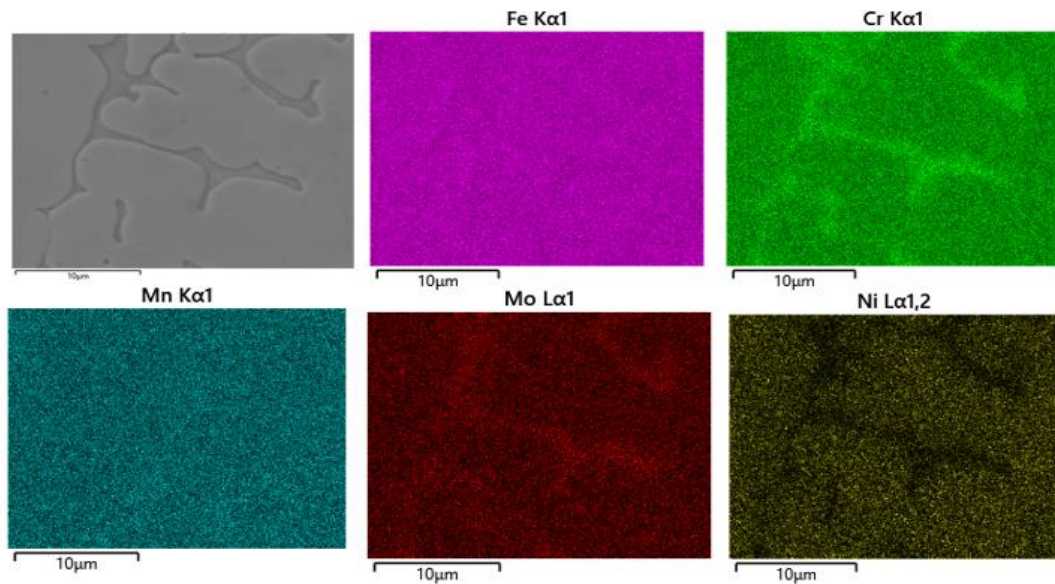


Figura 2. 29: Mapeo EDS que muestra la composición química cualitativa del metal de soldadura.

2.5.1.3. Cupón de soldadura N50 (Tabique 11) + ER209 envejecido

- Metal base del T11 envejecido

En la Figura 2. 30 se muestra una macrografía del corte transversal del cupón de soldadura N50+ER209 envejecido, acompañado de un esquema que ilustra las direcciones del espesor (e), longitudinal (L) y transversal (T).

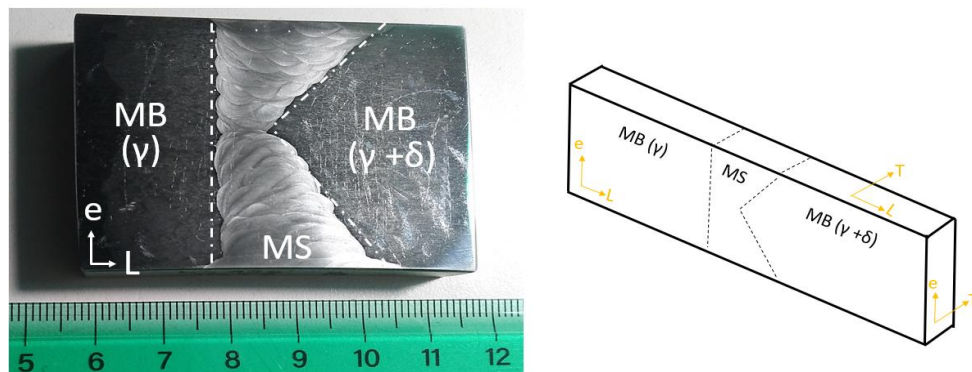


Figura 2. 30: Macrografía sobre corte transversal del cupón de calificación ER 209 con tratamiento en envejecimiento.

Durante las observaciones por microscopia óptica, se identificó que un lado del metal base está compuesto por austenita y ferrita delta ($\gamma+\delta$ - lado magnético), mientras que el otro lado es completamente austenítico (γ - lado no magnético), como se muestra en las metalografías de la Figura 2. 31 y en el esquema de la macrografía de la Figura 2. 30. A su vez, no se observaron zonas no recrystalizadas en todo el espesor de la dirección e-L [3], siendo estas observaciones idénticas a las del cupón AW.

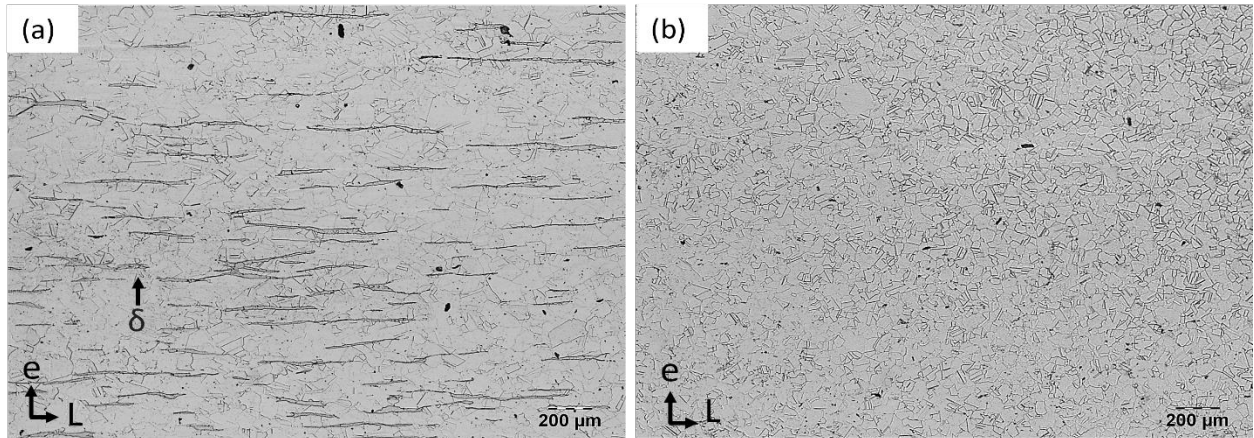


Figura 2. 31: (a) MB con ferrita delta y (b) metal base completamente austenítico.

Uno de los interrogantes planteados fue si la diferencia en la microestructura de estas zonas se debía a que solo se estaba observando la sección e-L. Por esta razón, en la Figura 2. 32 se presentan metalografías de las secciones e-L, e-T y L-T, donde se observa una tendencia similar a la descrita anteriormente. Un lado es completamente austenítico, mientras el otro es de austenita y ferrita delta. En este último, se comprobó que el porcentaje de ferrita delta en la dirección e-T parece ser menor que en la dirección e-L. En la dirección T-L, la distribución de la ferrita no fue homogénea dentro de la sección analizada, encontrándose campos metalográficos a 10x (de 1,3 mm²) completamente austeníticos.

Respecto a la provisión completa de los tabiques, algunos muestran signos de magnetismo, a veces localizado, mientras que otros lo presentan en menor medida [62]. Una posible explicación para las zonas austeníticas y austeníticas con ferrita es que para fabricar el cupón de soldadura envejecido se usaron dos recortes distintos del tabique 11; sin embargo, para el cupón AW se empleó un solo recorte del tabique 10, donde se observan las mismas tendencias.

Considerando las dimensiones de los tabiques (500 mm de ancho, 50 mm de espesor y 2000 mm de largo), y que los 13 tabiques provienen de una misma colada, son esperables inhomogeneidades en su composición química y que presenten cierta heterogeneidad microestructural.

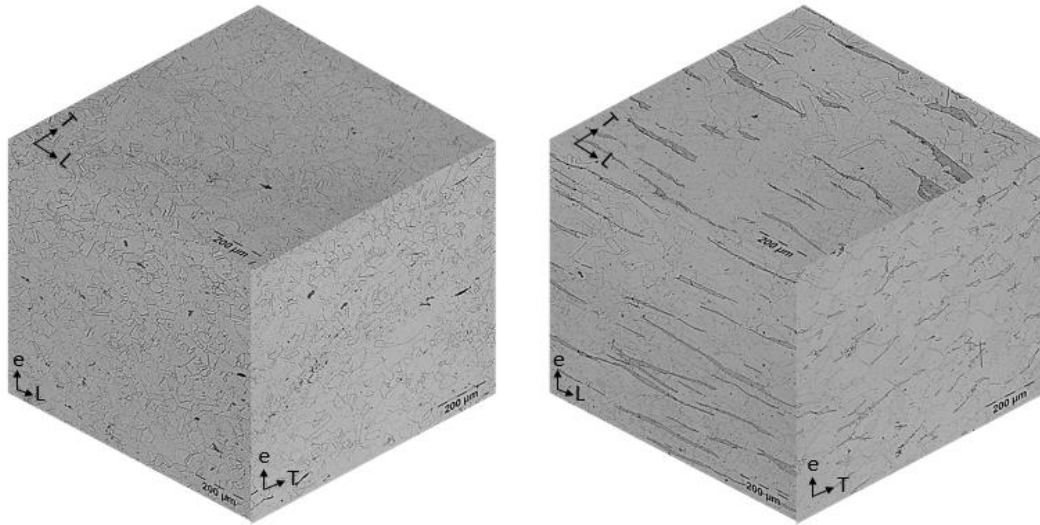


Figura 2. 32: Microestructura en las direcciones e-L, e-T y T-L del metal base del tabique 11.

En la Figura 2. 33 se presenta una micrografía donde se observa una isla de ferrita que contiene otra fase, presumiblemente austenita. El mapeo de elementos de aleación realizado a mayor magnificación muestra que la ferrita se encuentra enriquecida en cromo y molibdeno, mientras que la austenita está enriquecida en níquel. Los análisis puntuales por EDS confirman que la composición química de la austenita dentro de la ferrita es idéntica a la de la austenita fuera de ella. Estas islas de ferrita con austenita se observan con frecuencia.

Por otro lado, al atacar el metal base del tabique 11 envejecido sin revelar el borde de grano austenítico, se identificaron algunas islas de ferrita con fase sigma, como se muestra la Figura 2. 34. Es importante destacar que la cantidad de islas de ferrita con fase sigma, es significativamente menor en comparación al tabique 10 AW, donde cada isla de ferrita tiene esta fase.

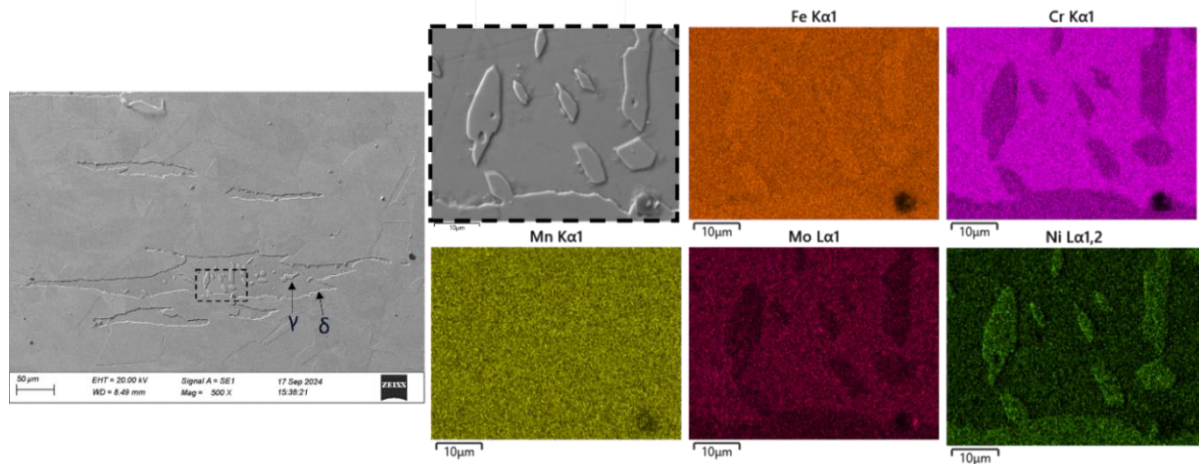


Figura 2. 33: Mapeo de elementos de aleación en ferrita delta en la zona magnética del metal base ($\gamma+\delta$).

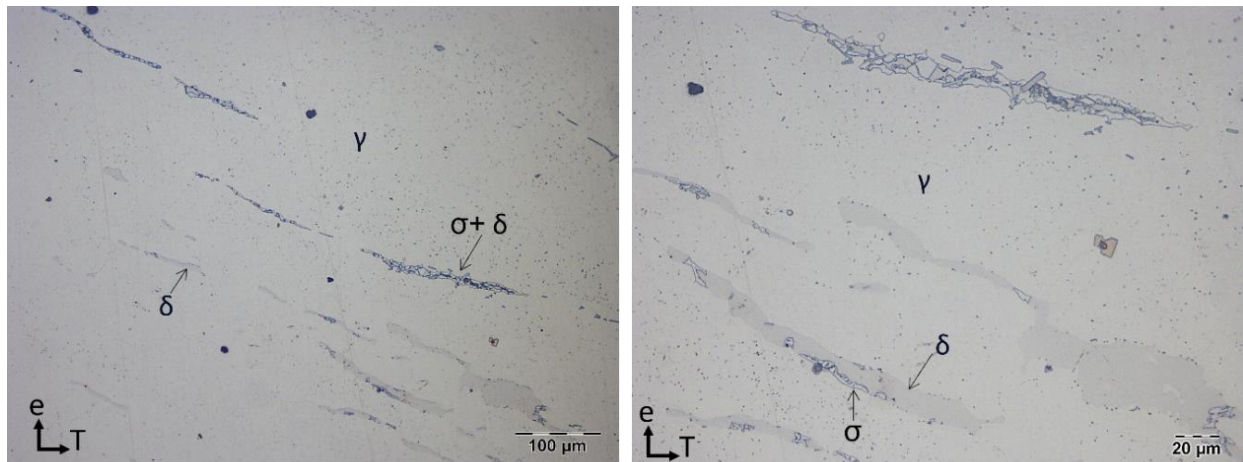


Figura 2. 34: Fase sigma en la ferrita del metal base del tabique 11. Ataque con ácido nítrico.

- Zona afectada por el calor del T11 envejecido**

Se debe aclarar que la ferrita delta alargada no se forma debido a los ciclos térmicos de la soldadura. Esto se confirma al observar que en la HAZ del MB no magnético no hay ferrita alargada, mientras que, en el lado opuesto, sí se encuentra, como se observa en la Figura 2. 35. La única ferrita que se forma debido a los ciclos térmicos de la soldadura es aquella que aparece en el borde de grano austenítico adyacente a la FL [9][37].

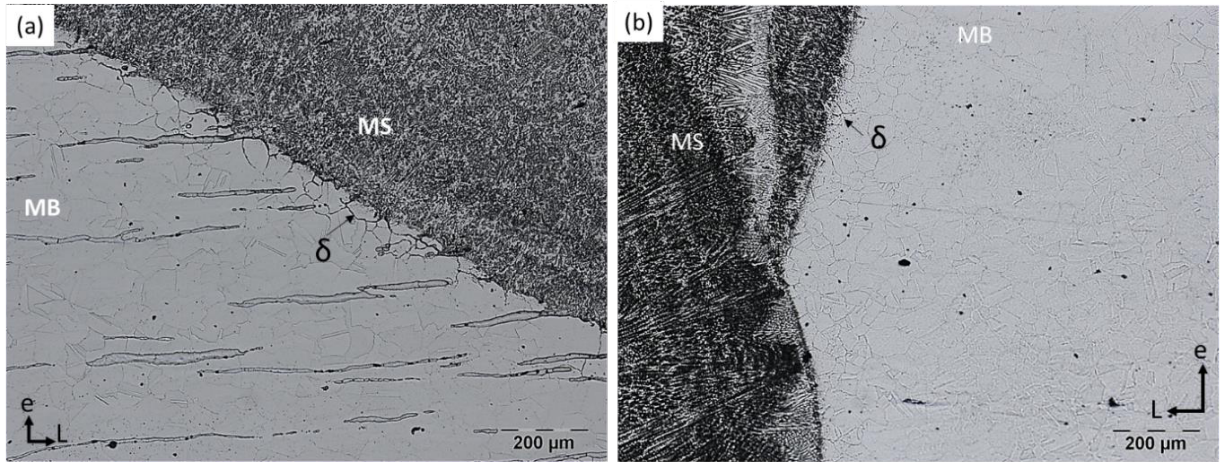


Figura 2. 35: (a) HAZ con ferrita delta alargada y (b) microestructura completamente austenítica. Ataque con persulfato de amonio.

- **Metal de soldadura ER209 envejecido**

La Figura 2. 36 muestra la microestructura del ER209 observada en el SEM, junto con un mapeo de elementos de aleación por EDS tras el tratamiento térmico de envejecimiento. Se observa la austenita ocupando los espacios interdendríticos y la ferrita ocupando el núcleo de las dendritas. Al igual que el caso AW, la ferrita delta está empobrecida en níquel y enriquecida en cromo y molibdeno [9][37]. No se identificaron cambios morfológicos ni microestructurales discernibles respecto a la condición AW.

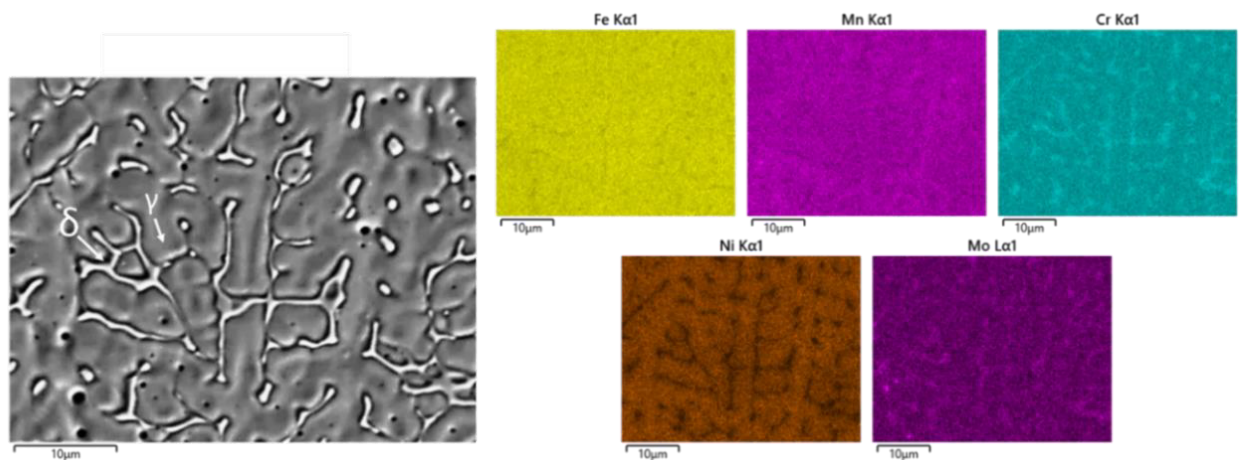


Figura 2. 36: Microestructura y mapeo de elementos de aleación en el metal de soldadura ER209 (ver Figura 2. 24).

2.5.1.3.1. Análisis por TEM del metal de soldadura ER209 AW y envejecido.

En la Figura 2. 7 se observa la morfología moteada de la ferrita del metal de soldadura 308L, asociada en la bibliografía a la descomposición espinodal α y α' . No se encontraron reportes que incluyan diagramas de difracción donde ambas fases se observen simultáneamente [51][52][53][55][56], los análisis existentes son mayormente morfológicos. Por el contrario, sí existen reportes de los diagramas de difracción para otras fases, como la fase G, que tiende a precipitar en la ferrita tras largos períodos de envejecimiento.

La Figura 2. 37 muestra la microestructura en el TEM del metal de soldadura ER209 en condiciones AW y envejecida. No se observaron cambios morfológicos claros que indiquen la descomposición espinodal de la ferrita ni la formación de otras fases. Cabe destacar que las micrografías que exhiben la morfología moteada suelen corresponder a tiempos de envejecimiento superiores a las 5000 horas [51][72]. Por su parte, en la Figura 2. 38 se muestra el diagrama de difracción correspondiente a la ferrita en la condición envejecida.

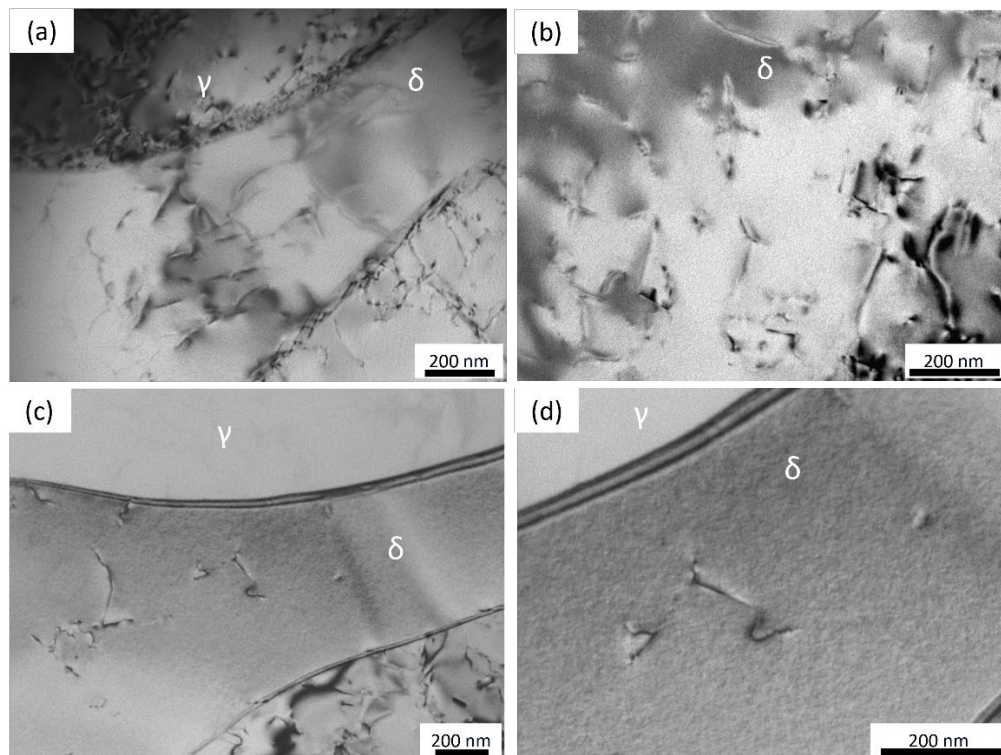


Figura 2. 37: Microestructura por TEM del ER209, (a) y (b) corresponden a la condición AW y (c) y (d) a la condición envejecida.

El tratamiento de envejecimiento de 100 horas a 400°C empleado en este trabajo es considerablemente más corto en comparación a los estudios sobre la fragilización de los ASS con ferrita. La descomposición de la ferrita es un fenómeno dependiente del tiempo, que involucra etapas de nucleación y crecimiento. Por ello, es probable que tras 100 horas, las transformaciones en la ferrita se encuentren en su etapa inicial, dificultando la observación del fenómeno mediante TEM. También es posible que sea necesario un microscopio de mayor resolución para verlo.

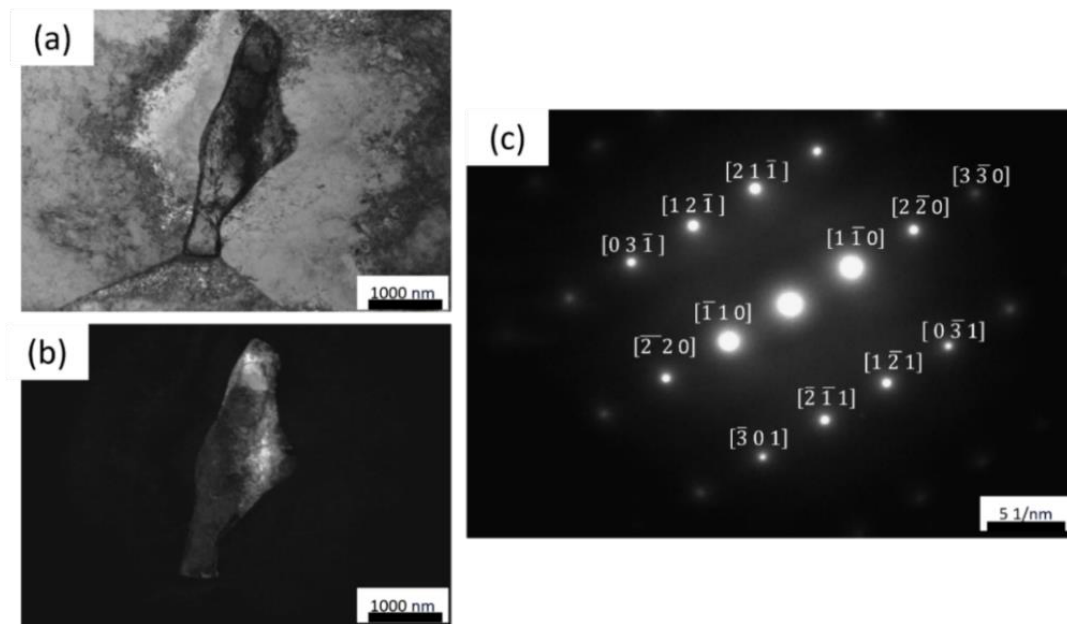


Figura 2. 38: (a) campo claro y (b) campo oscuro de la ferrita envejecida (ER 209) con su respectivo diagrama de difracción en (c).

Aunque no se observaron directamente las transformaciones en la ferrita del ER209 envejecido, los efectos del envejecimiento son evidentes en la disminución de la tenacidad al impacto, como se muestra en la Figura 2. 1 y Figura 2. 63.

2.5.1.4. Cupón de soldadura N50 (Tabique 10) + ER316LMn Envejecido

- Metal base del T10 envejecido

En la Figura 2. 39 se observa un corte transversal del cupón de soldadura realizado con ER316LMn, se recuerda que el metal base corresponde al mismo tabique que el cupón AW. No obstante, a diferencia del caso AW, el material base de ambos lados de la junta soldada es magnético.

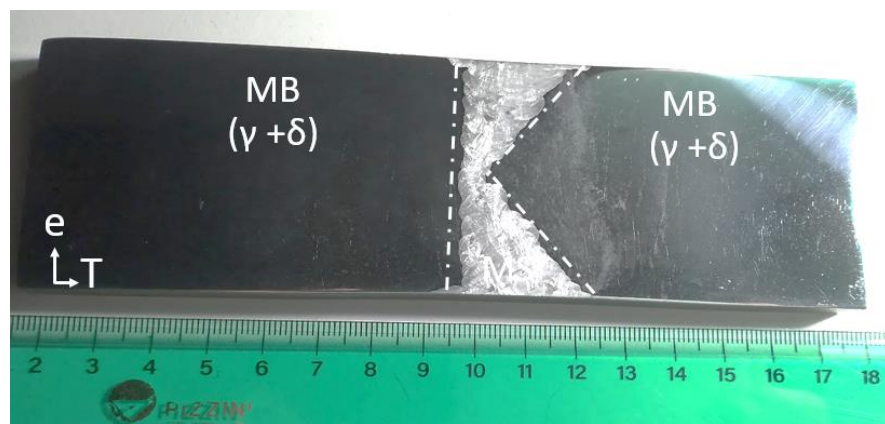


Figura 2. 39: Macrografía sobre corte transversal del cupón de soldadura ER316LMn envejecido.

En la Figura 2. 40 se observa el metal base atacado con reactivo Murakami, donde se distingue la ferrita delta y la fase sigma. La diferencia entre (a) y (b) radica en el tiempo de inmersión del ataque metalográfico: en (a) fue de aproximadamente 30 segundos, mientras que en (b) fue de 60 segundos.

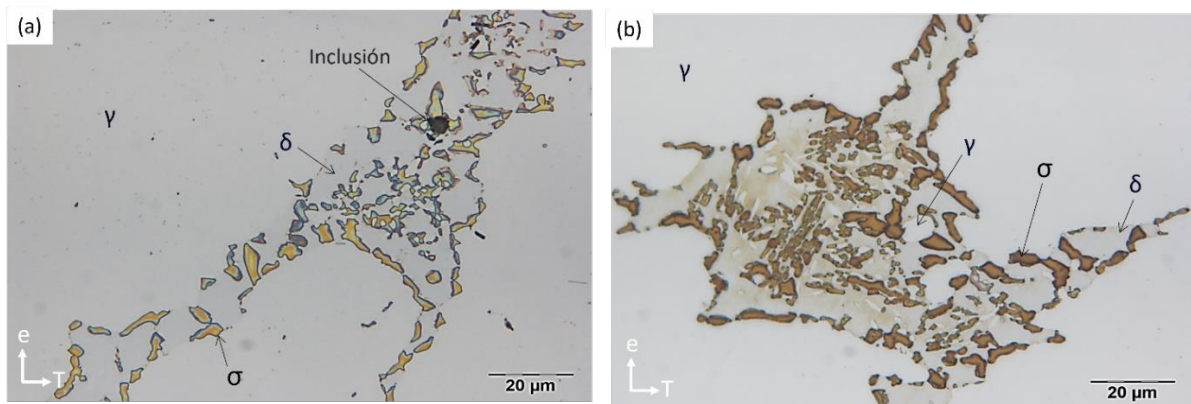


Figura 2. 40: Detalle de la ferrita delta y sigma atacada con reactivo Murakami.

En la Figura 2. 41 se presenta un mapeo por EDS en la ferrita que contiene fase sigma. Los resultados indican que la ferrita y fase sigma están enriquecidas en cromo y empobrecidas en níquel respecto de la austenita. Mientras que, la fase sigma está enriquecida en molibdeno respecto de la ferrita y la austenita.

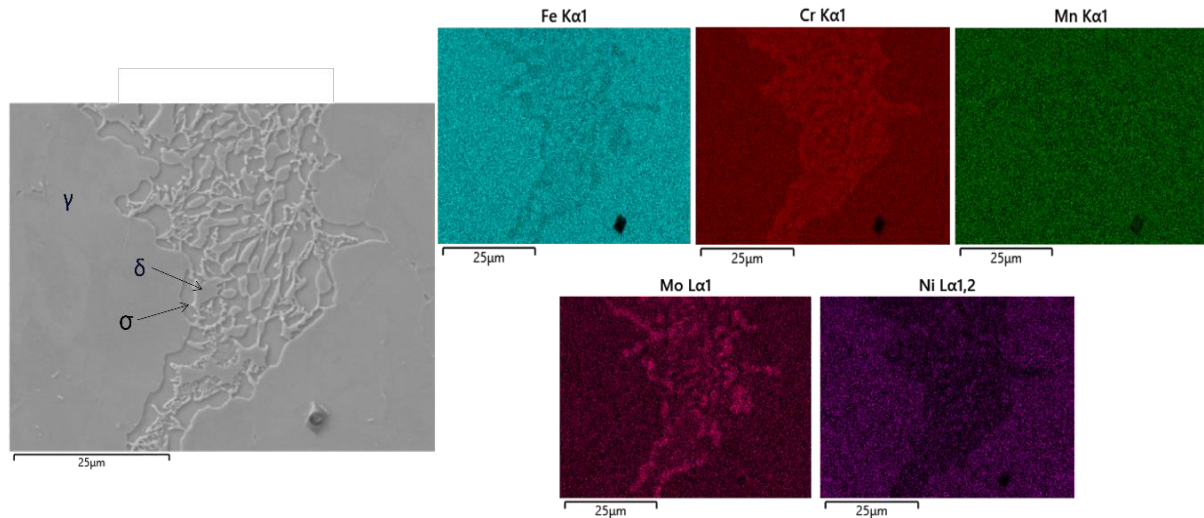


Figura 2. 41: Mapeo de elementos de aleación en la ferrita y la fase sigma del metal base del tabique 10 envejecido.

En la Figura 2. 42 se incluyen puntos de EDS sobre cada fase, adicional a lo mostrado anteriormente, confirmando que la fase sigma está enriquecida en molibdeno respecto de la austenita y la ferrita. Ritter reporta que la composición de la fase sigma que nuclea la ferrita del N50 presenta concentraciones promedio determinados EDS/TEM de 4.4-11.3 %p/p para Mo, 29.9-33.2 %p/p para Cr, y 3.0-5.0 %p/p para Ni [27]. Los valores más bajos corresponden a fase sigma intragranular en la ferrita, mientras que los más altos se encuentran en la interfaz. Se debe mencionar que, la composición química de la fase sigma puede variar con el tiempo de los tratamientos térmicos hasta llegar a alcanzar los valores del equilibrio.

Por otro lado, cerca del borde de la muestra metalográfica en la condición envejecida, se observaron fisuras internas en el material, que se producen en la ferrita y se arrestan en la austenita, como puede verse en la Figura 2. 43. En (a) se observa la superficie pulida a espejo y en (b) con el ataque metalográfico. Una posible explicación es que las tensiones del corte hayan

provocado fisuras únicamente cerca del borde de la muestra. Este comportamiento se explicará con mayor profundidad en las siguientes secciones.

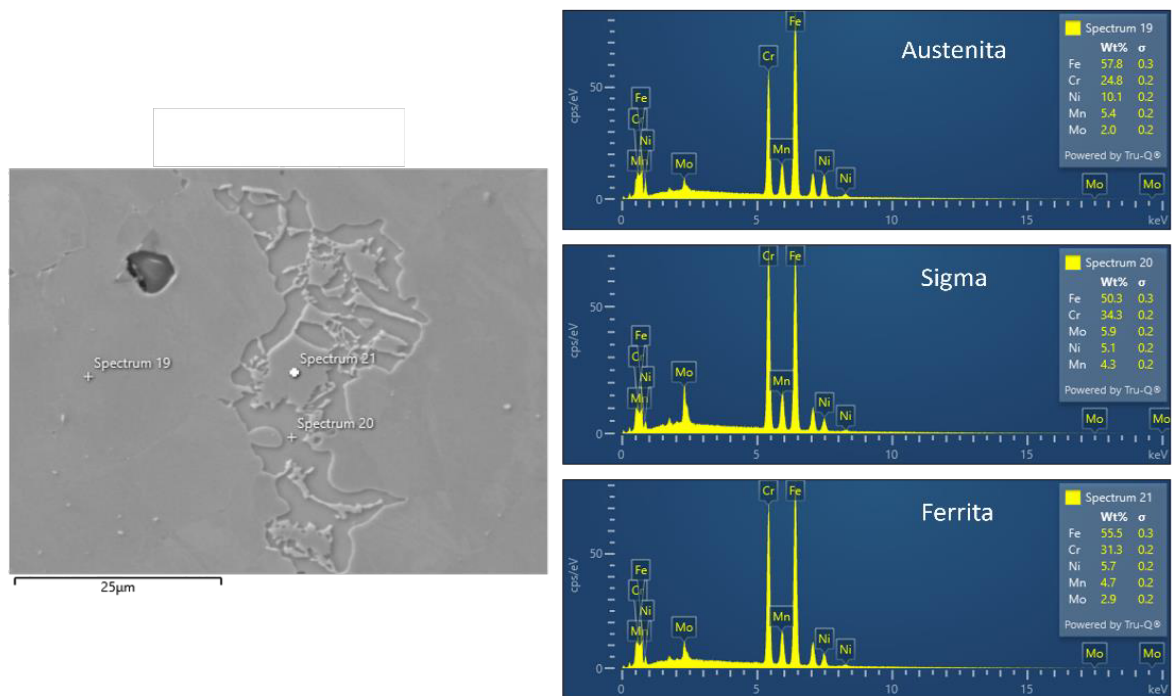


Figura 2. 42: Puntos de EDS sobre la austenita, ferrita y sigma en el metal base del tabique 10 envejecido.

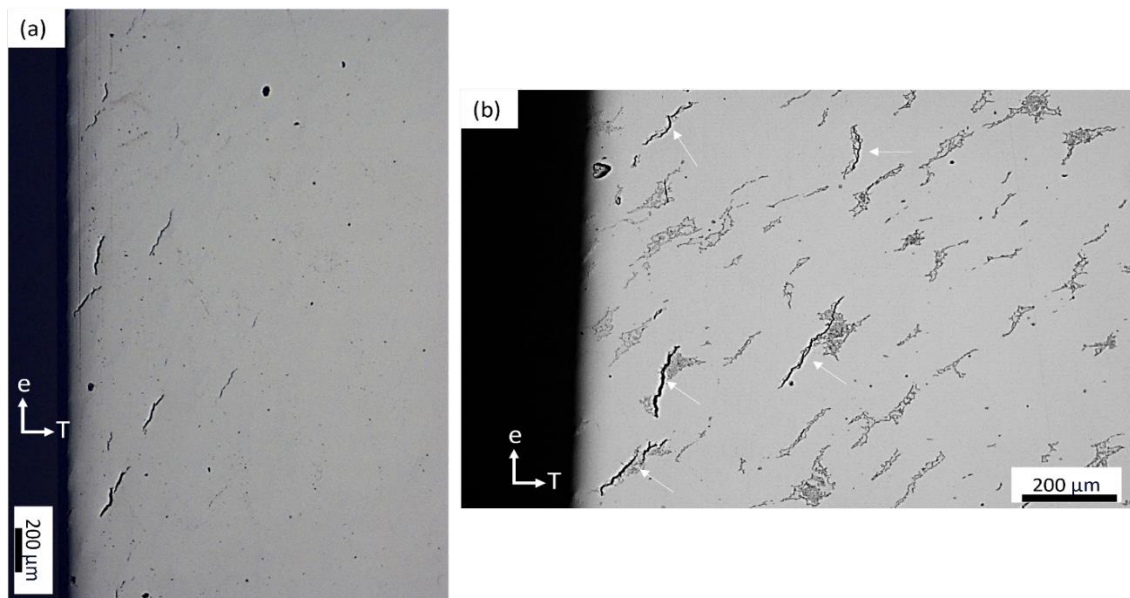


Figura 2. 43: Fisuras en la ferrita en el metal base del tabique 10 envejecido, cerca del borde del corte de la muestra. (a) Muestra pulida a espejo y en (b) con ataque metalográfico.

En la Figura 2. 44 se compara un mismo recorte metalográfico antes y después de someterlo a tratamiento térmico de solubilización en laboratorio. Se observa que la ferrita delta permanece, ya que solo puede disolverse mediante trabajado en caliente [3][9], pero la fase sigma se disuelve completamente tras el tratamiento.

La fase sigma no es magnética [9][37][57][58][61]. Las mediciones realizadas con el ferritómetro en la muestra envejecida indican un valor aproximado de 1%, mientras que, después del solubilizado, el valor asciende a un 3%. Estos resultados confirman que la fase sigma se revierte a ferrita durante el tratamiento de solubilizado.

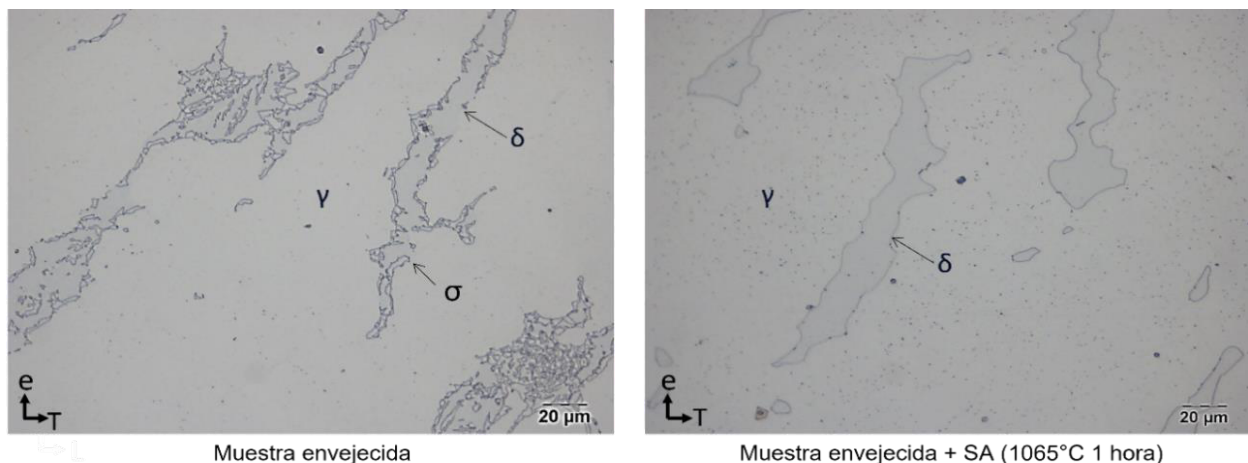


Figura 2. 44: Comparación entre muestra envejecida y después del tratamiento térmico de solubilizado de laboratorio. Ataque con ácido nítrico.

- **Zona afectada por el calor del T10 envejecido**

En la Figura 2. 45 se muestra la HAZ, donde la ferrita cerca de la línea de fusión “está libre” de la fase sigma, y alejándose hacia el metal base se vuelve evidente. Estas observaciones coinciden con las realizadas en el cupón AW, ya que, a pesar de emplear un aporte de soldadura diferente, los ciclos térmicos de la soldadura producen efectos similares. Cabe destacar que la metalografía corresponde a la sección e-T y no a la e-L, como en los cupones de soldadura anteriores, esta diferencia se explica en la sección 2.4.5.3.

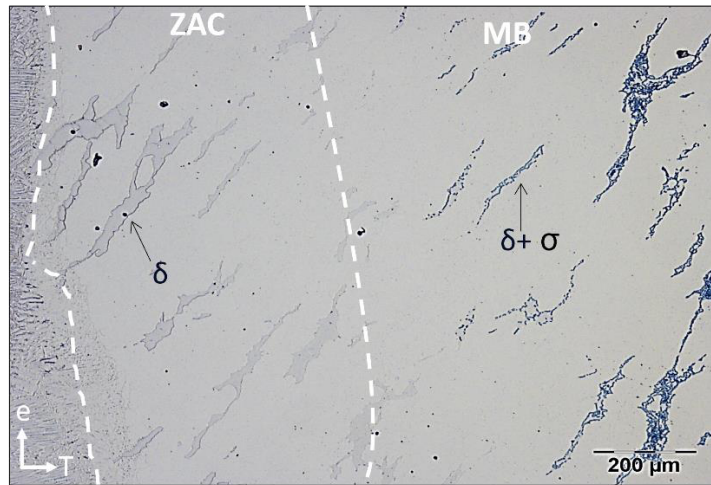


Figura 2. 45: HAZ del cupón atacado con ácido nítrico.

○ Metal de soldadura

En la Figura 2. 46 se presenta la microestructura de ER316LMn, destacándose una subestructura de células y dendritas, atribuida a la baja difusividad de los elementos de aleación durante el enfriamiento de la soldadura. Durante la solidificación de las aleaciones tipo 316, el Cr y Mo muestran mayor tendencia a segregar en las células o dendritas, lo que se evidencia mediante el ataque metalográfico [9]. Sin embargo, en el mapeo que se presenta en la Figura 2. 47, se observa un comportamiento contrario a lo reportado, ya que las células están empobrecidas en hierro y enriquecidas en molibdeno y manganeso.

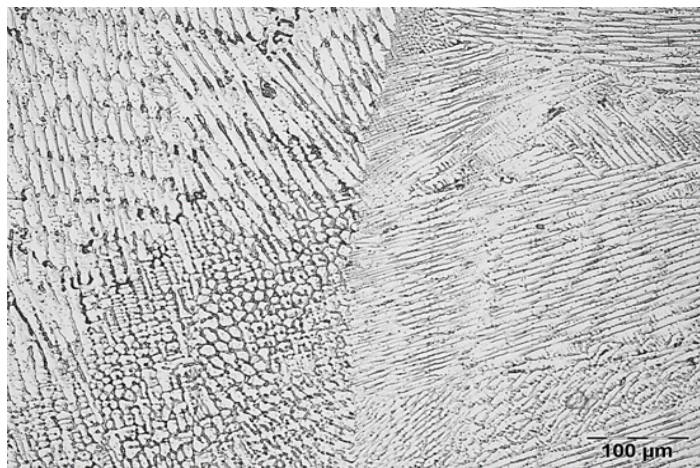


Figura 2. 46: Metal de soldadura ER316LMn envejecido. Ataque electrolítico con ácido oxálico al 10 %.

A pesar de la estructura dendrítica, el metal de soldadura es completamente austenítico, es decir, no es magnético. Esto se debe a que la composición química del material de aporte está diseñada específicamente para esto [48]. Este tipo de solidificación ocurre cuando la microestructura, al final de la solidificación es completamente austenítica y se mantiene de esta manera hasta enfriarse a temperatura ambiente [9].

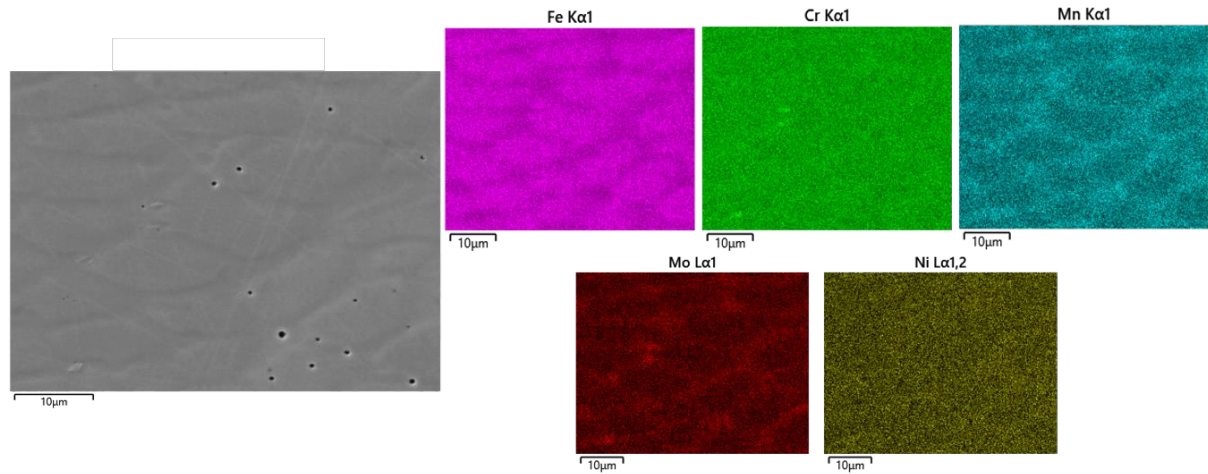


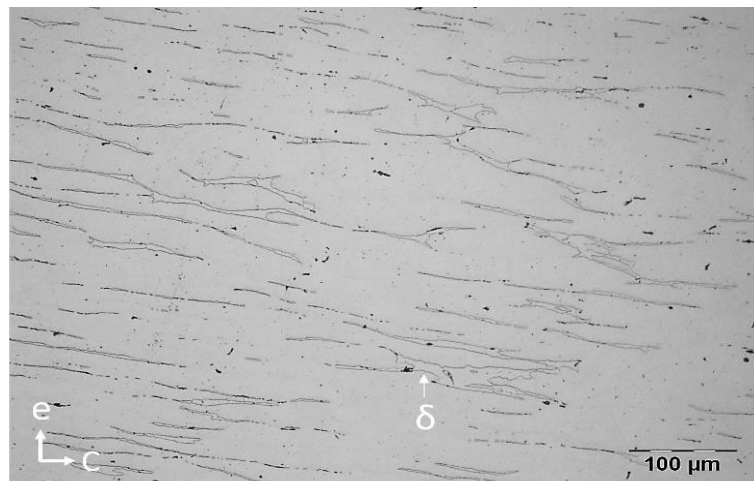
Figura 2. 47: Mapeo de elementos de aleación por EDS en el metal de soldadura ER316LMn.

2.5.1.5. Discusión sobre la formación y/o retención de ferrita delta en el forjado

La ferrita delta se forma durante la solidificación y su presencia depende principalmente de la composición química del ASS. Los aceros de la serie 300 suelen solidificar con una microestructura compuesta de austenita y ferrita, cuyos porcentajes varían según el cociente C_{req}/Ni_{eq} [9][25][30][37]. Aunque el contenido inicial de ferrita puede estimarse mediante un diagrama constitutivo, generalmente se reduce después del trabajo en caliente, hasta lograr una microestructura austenítica. En este sentido, la estimación de ferrita delta mediante un diagrama constitutivo es conservativa, ya que predecirá valores superiores de lo que podría tener el producto trabajado [3][25][73]. No obstante, si la estructura de solidificación no se “rompe” completamente o si las dendritas de ferrita no se eliminan debido a que la deformación plástica fue insuficiente, éstas se alinean en la dirección principal de trabajo mecánico [3][73].

El trabajado en caliente afecta la disolución de la ferrita delta, ya que, a mayores porcentajes de deformación (mayores ratios de forja) y exposición a alta temperatura, se reduce la segregación, lo que favorece la homogeneidad del producto [3][73][74] . En productos de espesor grueso, como los tabiques analizados en este trabajo, la deformación en caliente es menor, ya que es más fácil alcanzar las dimensiones finales desde el producto colado. En el trabajo de M. Morra se sostiene que esta limitación plantea un desafío para la industria nuclear [3], donde a menudo se requieren espesores gruesos de ASS con uniformidad microestructural.

Los grados L son más propensos a la retención de ferrita delta [25], dado que el carbono promueve la formación de austenita. Esto se evidencia en el acero 304L de uno de los proyectos de CNEA, cuya micrografía en la Figura 2. 48 muestra cantidades considerables de ferrita alineadas en la dirección principal de laminación, donde la dirección del espesor corresponde a “e” y la circunferencial a “c”. Este material, además de ser grado L, tiene espesores superiores a 50 mm, similar a los tabiques de N50. La muestra fue donada por Andrés Barrón para esta tesis [77].



*Figura 2. 48: Acero 304L con 4% de ferrita determinado con el ferritómetro.
Ataque con ácido oxálico.*

Las desventajas de la ferrita radican en que es un sitio preferencial para las transformaciones de fase que conllevan un deterioro en las propiedades mecánicas, como la descomposición espinodal [56][78], fase sigma [57][58][59][61] y la precipitación de carburos de cromo [9][37][25]. Aunque, se espera que un metal base de ASS sea monofásico, no está claramente

definido si existe un porcentaje límite de ferrita donde los efectos se hagan más evidentes o si se requiere especificar un máximo [1][9][25][37]. Es razonable pensar que esto dependerá de múltiples factores, como la composición química, la historia termomecánica, de la propiedad bajo análisis y de las condiciones de servicio.

Por ejemplo, el proyecto ITER especificó un máximo de 1% de ferrita delta para el N50, debido a los requerimientos de fractoténacidad a 4 K y baja permeabilidad magnética, necesarios para su función como soporte estructural de los superimanes que confinan el plasma del reactor de fusión [5][17]. Aunque parte de los forjados de N50 para el ITER fueron fabricados por el mismo proveedor del material de esta tesis [46], la ruta de fabricación para el ITER incluyó métodos de metalurgia secundaria como *Electroslag Remelting* (ESR), *Vacuum Oxygen Decarburization* (VOD), *Vacuum degassing* (VD) y procesos de forja multidireccional y redundantes [5][46][47]. Estos métodos adicionales reducen la segregación de la solidificación y pueden disminuir el porcentaje de ferrita, pero aumentan considerablemente el costo por kilo de material. Por ello, es importante evaluar si vale la pena asumir costos adicionales si no se puede justificar el impacto de la ferrita en las condiciones de servicio.

Por su parte, el proyecto CFETR utilizará N50 como material para las chaquetas que contienen los imanes superconductores. En este caso, para obtener una microestructura completamente austenítica se diseñó una ruta especial de fabricación combinada con ajustes estrictos en la composición química [8].

2.5.1.6. Discusión sobre el origen de la fase sigma

En la década de 1980, se investigó la fisuración durante el forjado de la aleación N40, atribuible a la presencia de fase sigma en la ferrita durante el proceso. Antes de esta operación, los autores [58][61] consideraron que el N40 presentaba “altos” porcentajes de ferrita ($> 0,6\%$, medidos con un ferritómetro).

Debe mencionarse que la ferrita delta y la deformación plástica aceleran la precipitación de la fase sigma [12][13][60][63][65]. Para explicar el fenómeno de fisuración, los autores

argumentaron que la formación de fase sigma se debe a la deformación acumulada durante las operaciones de forja y a los sucesivos calentamientos en el rango de precipitación de fase sigma, lo que es común en los procesos de forja. Además, señalaron que la ferrita delta, enriquecida en elementos promotores de la ferrita respecto de la austenita, también favorece la aparición de fase sigma. Por esta razón, debido a la poca ductilidad de la fase sigma, los forjados se fisuraban durante el trabajado en caliente [58][61].

Para validar esta hipótesis, se realizaron tratamientos térmicos a 850 °C, donde se observó que la precipitación de fase sigma en la ferrita comenzaba a los 30 minutos y se completaba después de 24 horas. El problema de la fisuración en los forjados fue resuelto al reducir la cantidad de ferrita antes de esta operación, mediante ajustes más precisos en la composición química, tratamientos de homogeneización de las coladas y optimización en el proceso de ruptura de la estructura de solidificación [58][61].

En el caso del N50, Perkins reportó la presencia de fase sigma en la ferrita en una barra cilíndrica en su condición *as received*, concluyendo que el material no había recibido el tratamiento térmico final de solubilización [60]. La precipitación de fase sigma en N50 ocurre entre 600 y 1000°C aproximadamente, y como en otros ASS, la deformación plástica acelera la precipitación [26][27]. La temperatura de forja de los tabiques de este trabajo se especificó entre 900 y 1200°C, lo que sugiere que la precipitación de sigma en las islas de ferrita podría haber ocurrido durante la forja, de manera similar a lo explicado anteriormente para el N40. Sin embargo, a diferencia de este caso, no se hallaron fisuras en los tabiques forjados. Además, a diferencia de Perkins, los tabiques fueron sometidos al tratamiento térmico final de solubilización, lo que debería haber disuelto esta fase.

Por lo tanto, el origen de la fase sigma en la ruta de fabricación de los tabiques no es concluyente. No obstante, este trabajo demuestra que la fase sigma puede disolverse mediante el tratamiento térmico de solubilizado de laboratorio. Esto sugiere que, aunque los 13 tabiques pertenecen al mismo lote de tratamiento térmico, es posible que dicho tratamiento no haya sido uniformemente efectivo para todos ellos.

2.5.2. Medición de ferrita delta

2.5.2.1. Metal base

En la Tabla 2. 9 se presentan los valores predichos de ferrita según el diagrama de Espy [2] y la composición química de los tabiques (Tabla 2. 8). La Figura 2. 49 indica que, en todos los casos, se predice una microestructura completamente austenítica. Este resultado es consistente con las predicciones de los diagramas WRC-1992 propuesto por ASME III NB [20] y de Delong de KTA 3204 [83].

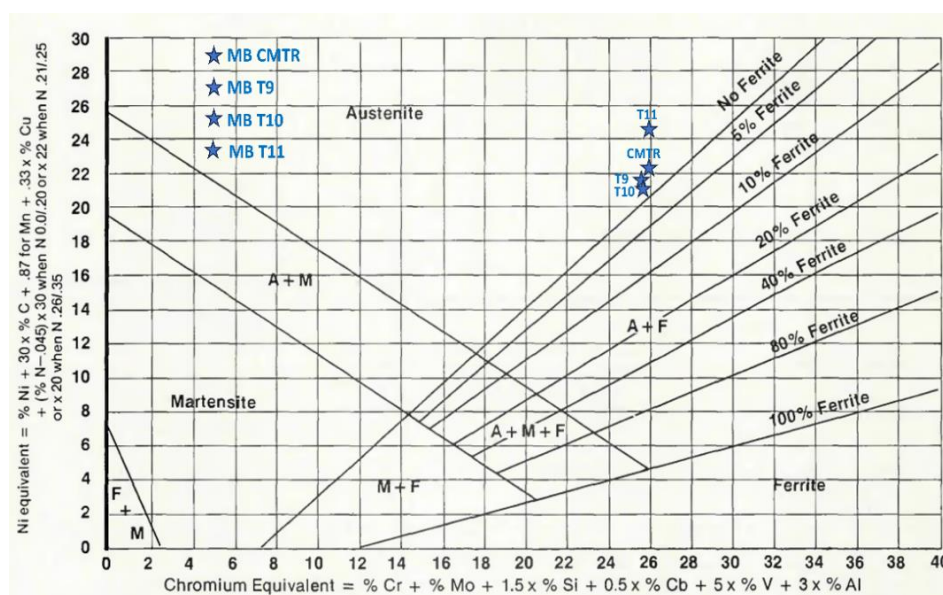


Figura 2. 49: Valores predichos por el diagrama de Espy para el metal base de N50.

Inicialmente, se utilizó el método de conteo por puntos en 20 micrografías aleatorias de sección e-L con ferrita del cupón envejecido, obteniéndose un valor de $6,0 \pm 2,0$ %. Este resultado difiere considerablemente del obtenido por el método magnético, de $2,35 \pm 0,23$ %. Cabe mencionar que, en la sección e-T del mismo cupón, el porcentaje de ferrita parecía ser menor, y en algunos campos metalográficos de $1,3 \text{ mm}^2$ de la sección L-T la microestructura era completamente austenítica. Esto sugiere que la medición metalográfica en e-L no representa con precisión la fracción en volumen. Además, la norma por conteo de puntos resalta la dificultad de obtener un valor preciso en volumen cuando las microestructuras son bandeadas,

como en este caso [64]. Por ello, las mediciones en el metal base se realizaron únicamente mediante el método magnético.

Tabla 2. 9: Medición de ferrita delta en el metal base de los distintos cupones de soldadura, solamente en las zonas magnéticas.

	Espy (%)	Método magnético (%)
N50 AW (T10)	0	0,94 ± 0,28
N50 envejecido (T11)	0	2,35 ± 0,65
N50 envejecido (T10)	0	1,63 ± 0,20

En la Tabla 2. 9 se resumen los valores medidos en el metal base de N50 en las zonas magnéticas de los distintos cupones de soldadura, obtenidos como un promedio de las direcciones e-L, e-T y L-T. Estas mediciones están influenciadas por la presencia de la fase sigma, que es no magnética. Por ejemplo, en el tabique 10 envejecido, las mediciones magnéticas en la misma muestra indicaron un 1% de ferrita, pero tras el tratamiento de solubilización de laboratorio, este valor aumentó a 3%.

2.5.2.2. Metales de soldadura

Conteo por puntos y método magnético para el ER209.

En la Tabla 2. 10 se resumen los valores de ferrita obtenidos en el ER209. Los resultados indican que las mediciones por el método metalográfico son aproximadamente el doble de las obtenidas con el método magnético. En cuanto a la diferencia de los valores entre las condiciones AW y envejecida, la descomposición espinodal de la ferrita delta en las fases α y α' no son detectables por el método magnético, ya que ambas fases son magnéticas [54][75]. Por tanto, no se espera un cambio en la cantidad de ferrita con el envejecimiento, al menos en un tratamiento de envejecimiento tan corto como 100 horas [51][52][53][54][75].

Tabla 2. 10: Medición de porcentaje de ferrita en el MS ER209.

	Reactivo	Método	Ferrita delta (%)
AW	Oxálico 10 % 6 a 10 V 20 a 45s	Conteo por puntos	14,7 ± 2,2
AW	-	Magnético	7,6 ± 1,3
Envejecido	Oxálico 10 % 6 a 10 V 20 a 45s	Conteo por puntos	18,0 ± 3,8
Envejecido	-	Magnético	6,7 ± 0,4

No se pudo establecer una causa específica para la discrepancia entre ambos métodos. Sin embargo, el método de conteo por puntos presenta sensibilidad al definir si un punto se encuentra por dentro, fuera o toca el límite de la ferrita delta, dado que la morfología de la misma es angosta. La bibliografía señala que este método puede verse afectado por factores como el ataque químico utilizado para revelar la microestructura, la habilidad del operador de distinguir la ferrita delta y la reproducibilidad entre laboratorios [80]. En estudios interlaboratorio, se ha reportado que, cuando el promedio en una muestra es del 10% de ferrita, los valores obtenidos por los participantes varían entre 6 y 16% [81].

Por otro lado, el método magnético es no destructivo, fácil de aplicar y los valores obtenidos son reproducibles. No obstante, no permite observar la microestructura del metal de soldadura. En la Tabla 2. 11 se presentan mediciones realizadas por una sola persona, empleando cortes metalográficos de los mismos cupones de soldadura utilizados en esta tesis. Aunque se utilizó la misma sección de análisis, se observa que el ataque metalográfico afecta los resultados.

Respecto al método magnético, la disparidad de los resultados entre laboratorios llevó a la *Welding Research Council* (WRC) a publicar la norma AWS A4.2, que define procedimientos específicos para medir el porcentaje de ferrita y mejorar la reproducibilidad. Según esta norma, las diferencias entre las mediciones magnéticas deberían ser menores al 10% [16]. Si se comparan los resultados magnéticos de la Tabla 2. 10 y la Tabla 2. 11, la diferencia supera ligeramente este límite; sin embargo, sigue siendo menor que la observada con el método metalográfico.

Tabla 2. 11: Medición de porcentaje de ferrita en el MS ER209 realizado por una segunda parte.

	Reactivo	Método	Ferrita delta (%)
AW	Oxálico 10 % 8V 45s + NaOH 40% 10V 10s	Conteo por puntos	19,8
AW	Oxálico 10 % 6V 2s + NaOH 40% 2V 30s	Conteo por puntos	14,9
AW	Oxálico 10 % 6V 2s	Conteo por puntos	12
AW	Oxálico 10 % 8V 45s	Conteo por puntos	20,3
AW	-	Magnético	7,2
Envejecido	Oxálico 10 % 8V 45s + NaOH 40% 10V 10s	Conteo por puntos	15,4
Envejecido	Oxálico 10 % 6V 2s + NaOH 40% 2V 30s	Conteo por puntos	19,4
Envejecido	-	Magnético	7,6

El comité de la WRC señala que, actualmente no se ha podido determinar con exactitud el valor de ferrita delta de los ASSWs [17][37]. En este contexto, aunque rara vez esta opción está disponible, lo ideal es utilizar un método reproducible y que la experiencia en servicio avale si esos valores son aceptables para la aplicación.

En la industria nuclear, es esperable que los límites de ferrita se basen en la experiencia acumulada durante los años de operación. El límite mínimo se fija para disminuir el riesgo de la fisuración por solidificación y el límite máximo busca minimizar la fragilización del metal de soldadura cuando se expone a alta temperatura [9][53].

Los valores mínimos para los ASSWs están fijados en un 5% por ASME, la NRC y NuScale [1][4][20][49], mientras que KTA establece un 2% [82][83]. Respecto al valor máximo, ASME no lo especifica, mientras que la NRC y NuScale fijan 20 % y KTA 10 % [1][4][49][83]. ASME se basa en el método magnético y en el diagrama de WRC; la NRC, en el método magnético; y KTA en el método metalográfico para componentes sometidos a presión [82] y aplica un enfoque mixto para componentes internos que incluye el diagrama de DeLong, el método magnético o metalográfico según el porcentaje de ferrita determinado inicialmente [83].

En conclusión, el propietario del componente basado en un código de fabricación y/o en una especificación técnica debe definir cuáles son los valores aceptables para su aplicación y cuál es el método de medición a emplear.

2.5.3. Propiedades mecánicas relacionadas al metal base N50

Hasta ahora, se han presentado los resultados relacionados con la caracterización metalográfica y cuantificación de ferrita delta. A continuación, se exponen los resultados más relevantes relacionadas a las propiedades mecánicas del N50, en los cuales la caracterización metalúrgica previa tiene impacto.

2.5.3.1. Ensayos de microdureza

Se realizaron mediciones en el metal base del tabique 10 en condición AW, envejecido y sometido al tratamiento térmico de laboratorio de 1 h a 1065°C (SA), así como en el tabique 11, tanto en condición envejecida como con el SA. Para los ensayos se utilizó una carga de 25 gramos, ya que cargas mayores dificultaban que las improntas indentaran exclusivamente dentro de la ferrita.

En las secciones 2.5.1.2 y 2.5.1.4 se determinó que en la HAZ - cerca de la línea fusión - del tabique 10 AW y T10 envejecido la fase sigma se disuelve y las islas en esta zona corresponden exclusivamente a ferrita. Esto ocurre, en ambos cupones debido a que los ciclos térmicos de soldadura son similares, a pesar de que ambos cupones se soldaron con dos materiales de aporte distintos (ER209, ER316LMn). Posteriormente, el cupón de soldadura envejecido fue sometido al tratamiento térmico de envejecimiento.

La Figura 2. 50 presenta las mediciones de dureza en la HAZ del tabique 10 en condición envejecida y después de aplicar el tratamiento térmico de solubilizado. Se observa una disminución significativa en la dureza de la ferrita tras el tratamiento, lo que indica que los altos valores dureza en la ferrita son consecuencia del envejecimiento. Esto sugiere posibles

transformaciones microestructurales asociadas a la fragilización de los 475 °C durante el tratamiento térmico de envejecimiento.

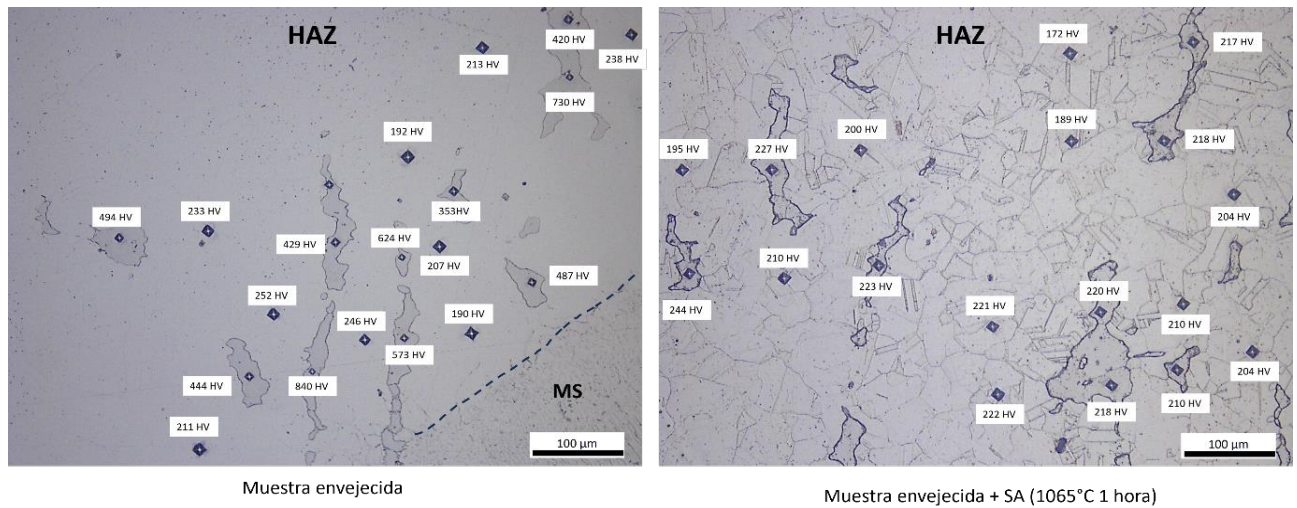


Figura 2. 50: Mediciones de dureza en la HAZ del metal base del tabique 10 envejecido (Cupón ER316LMn envejecido - ver Figura 2. 39) y después del tratamiento de solubilizado de laboratorio.

En la Figura 2. 51 (a) se presenta el promedio y la desviación estándar de las mediciones de dureza en el metal base del T10. Los resultados indican que la dureza en la austenita en este tabique es similar tanto en condición AW y envejecida. Sin embargo, al aplicar tratamiento de solubilizado de laboratorio (SA), la dureza de esta fase disminuye levemente, siendo esta reducción un aspecto a investigar en trabajos futuros. En cuanto a la ferrita del T10, su dureza en condición AW es elevada en comparación a la austenita, lo que podría atribuirse a la presencia de la fase sigma en todas las islas de ferrita. En la condición envejecida, además de la fase sigma, debido a la fragilización de los 475°C podría haber un aumento teórico en la dureza; no obstante, en este caso, los valores no muestran un incremento.

Después de aplicar el SA, la dureza de la ferrita disminuye hasta valores cercanos a la austenita, lo que puede atribuirse a la disolución de la fase sigma y a la posible eliminación del efecto del endurecimiento asociado al envejecimiento. En la condición solubilizada, la ferrita delta presenta una dureza levemente superior a la austenita, en concordancia con lo reportado por otros autores para el N50 [8].

En suma, en la Figura 2. 51 (b) se observan algunas improntas en ambas fases para el tabique 10 en condición solubilizada y envejecida. Es evidente que las improntas en la ferrita envejecida son más pequeñas que en la condición solubilizada.

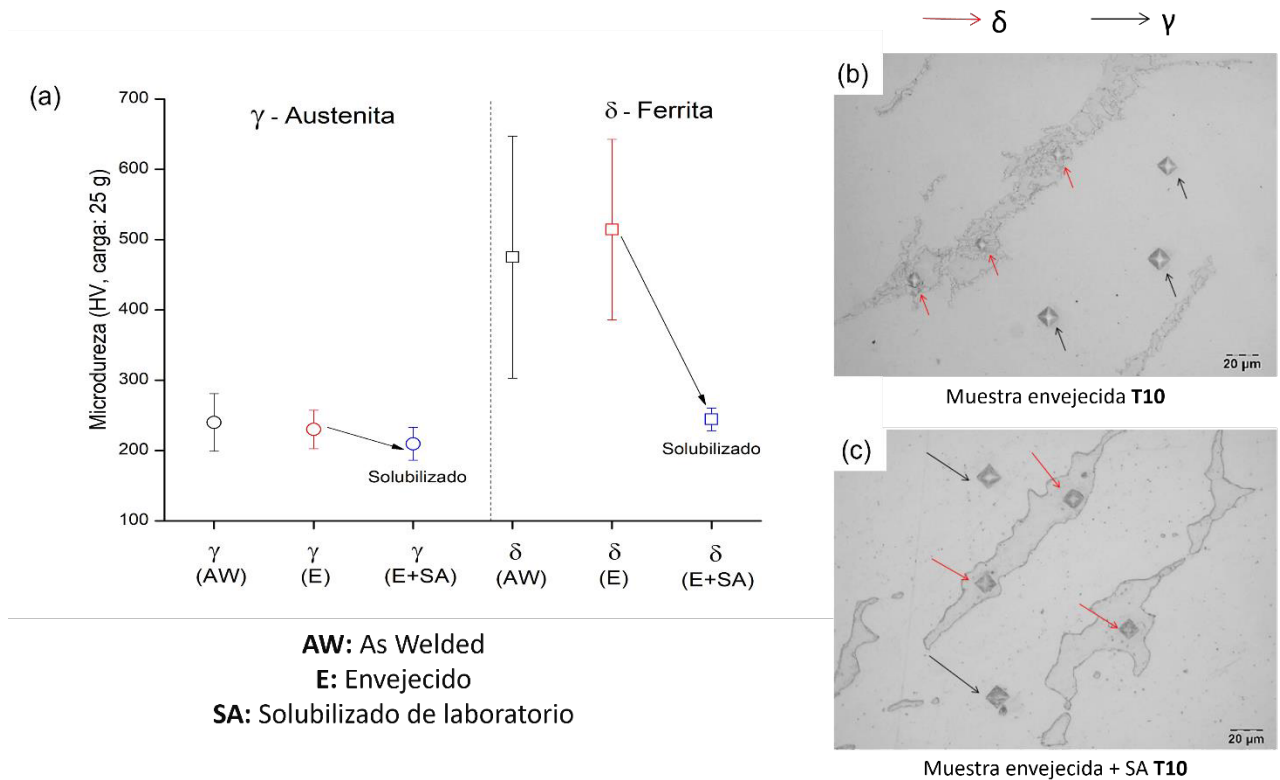


Figura 2. 51: (a) Resultados de microdureza en la austenita y ferrita del metal base en el tabique 10. (b) Improntas en el T10 envejecido y (c) improntas en el T10 con el SA de laboratorio.

En la Figura 2. 52 (a) se presenta el promedio y la desviación estándar de las mediciones de dureza en el metal base del T11. Al igual que el caso del T10, al aplicar el SA, la dureza de la austenita disminuye levemente, siendo esta reducción un aspecto a investigar en estudios futuros. En cuanto a la ferrita, el tratamiento de solubilizado reduce significativamente su dureza respecto del estado envejecido. Sin embargo, aunque en este tabique se observa una menor cantidad de fase sigma en la ferrita, no se dispone de mediciones en condición sin envejecer del T11 debido a la falta de material disponible, por lo que no es posible afirmar que el endurecimiento sea consecuencia del envejecimiento.

Lo que sí puede afirmarse es que, tras el tratamiento de solubilizado, la dureza de la ferrita resulta levemente superior a la de la austenita, en concordancia con lo observado en el T10 solubilizado y con lo reportado en bibliografía [8].

En suma, en la *Figura 2. 52 (b)* se observa que el tamaño de las improntas en la ferrita envejecida es menor que en la condición solubilizada, mientras que las improntas en la austenita son aproximadamente iguales.

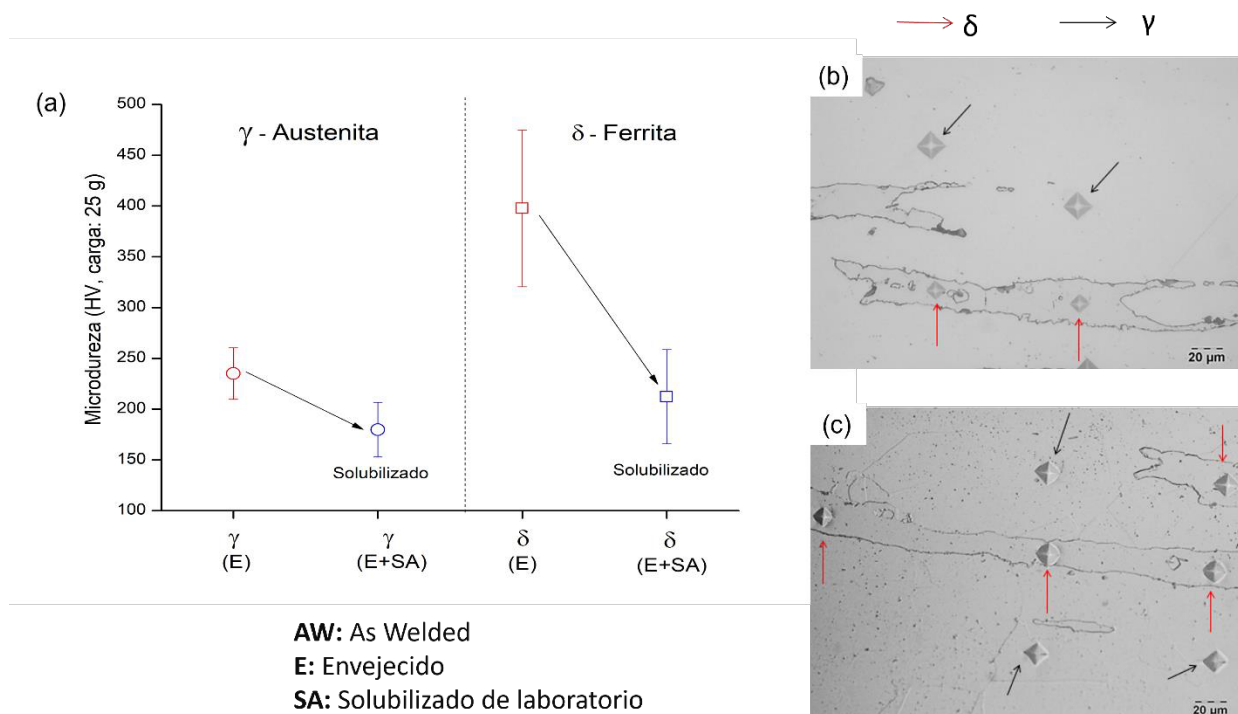


Figura 2. 52: (a) Resultados de microdureza en la austenita y ferrita del metal base en el tabique 11. (b) Improntas en el T11 envejecido y (c) improntas en el T11 con el SA de laboratorio.

Respecto a las mediciones de dureza, podría decirse que la gran dispersión observada en los valores correspondientes a la ferrita no se debe únicamente a la baja carga utilizada en los ensayos, sino también a la posible influencia de la austenita adyacente y a la naturaleza dependiente del tiempo de los fenómenos asociados a la precipitación de la fase sigma y a la posible formación de nuevas durante el envejecimiento (fragilización de los 475° C). Es probable que no toda la ferrita tenga la misma evolución microestructural, lo que daría lugar a islas con diferentes niveles de dureza.

En conclusión, no puede afirmarse que en el metal base del T10 y T11 se haya producido un endurecimiento de la ferrita atribuible al envejecimiento. Sin embargo, se observa una elevada dureza en la ferrita en la condición AW y envejecida del T10, así como en la condición envejecida del T11. El tratamiento de solubilizado elimina tanto la fase sigma como los posibles efectos del envejecimiento, lo que permite confirmar, que la dureza de la ferrita es levemente superior a la de la austenita.

2.5.3.2. Ensayo de tenacidad al impacto en el metal base – Método de Charpy

La Figura 2. 53 muestra los resultados del ensayo de Charpy realizados en el metal base. El promedio de energía absorbida fue de 107 J para el T10 en condición AW, de 88 J para el T11 envejecido y de 27 J para el T10 envejecido. Esta última condición presentó una menor expansión lateral en comparación a las demás.

Es importante recordar que en el metal base del cupón de soldadura AW, se identificaron zonas netamente austeníticas y zonas de austenita, ferrita y fase sigma (ver sección 2.5.1.2). Por lo tanto, se sospecha que el valor con energía de 150 J del T10 AW podría corresponder a material netamente austenítico. Sin embargo, no se tuvo acceso a esta muestra para su análisis. De las cuatro probetas ensayadas, solo se obtuvo acceso a dos que contenían ferrita y fase sigma.

En cuanto a los valores de tenacidad del tabique 11 envejecido, puede afirmarse que estos superan el criterio de aceptación. Sin embargo, no es posible evaluar el efecto del tratamiento de envejecimiento, debido a la ausencia de resultados en la condición AW, lo que impide establecer una comparación directa.

Comparado con el T10, el T10 presenta una menor cantidad de fase sigma y un mayor porcentaje de ferrita delta cercano al 2%. Como antecedente, debe mencionarse que no es concluyente cuál es el porcentaje de ferrita que puede provocar un deterioro significativo en la tenacidad de los ASS forjados. Por ejemplo, el ASS tipo 316Ti, con contenidos de ferrita delta

entre 4 y 8 %, ha operado desde la década de 1970 en internos de los reactores alemanes sin reportes de fragilización [1][84]. En contraste, los DSS con porcentaje de ferrita entre 40 y 60% son susceptibles a los efectos de la fragilización de los 475°C, razón por la cual la temperatura de servicio máxima se limita aproximadamente a 300 °C [19][56][78].

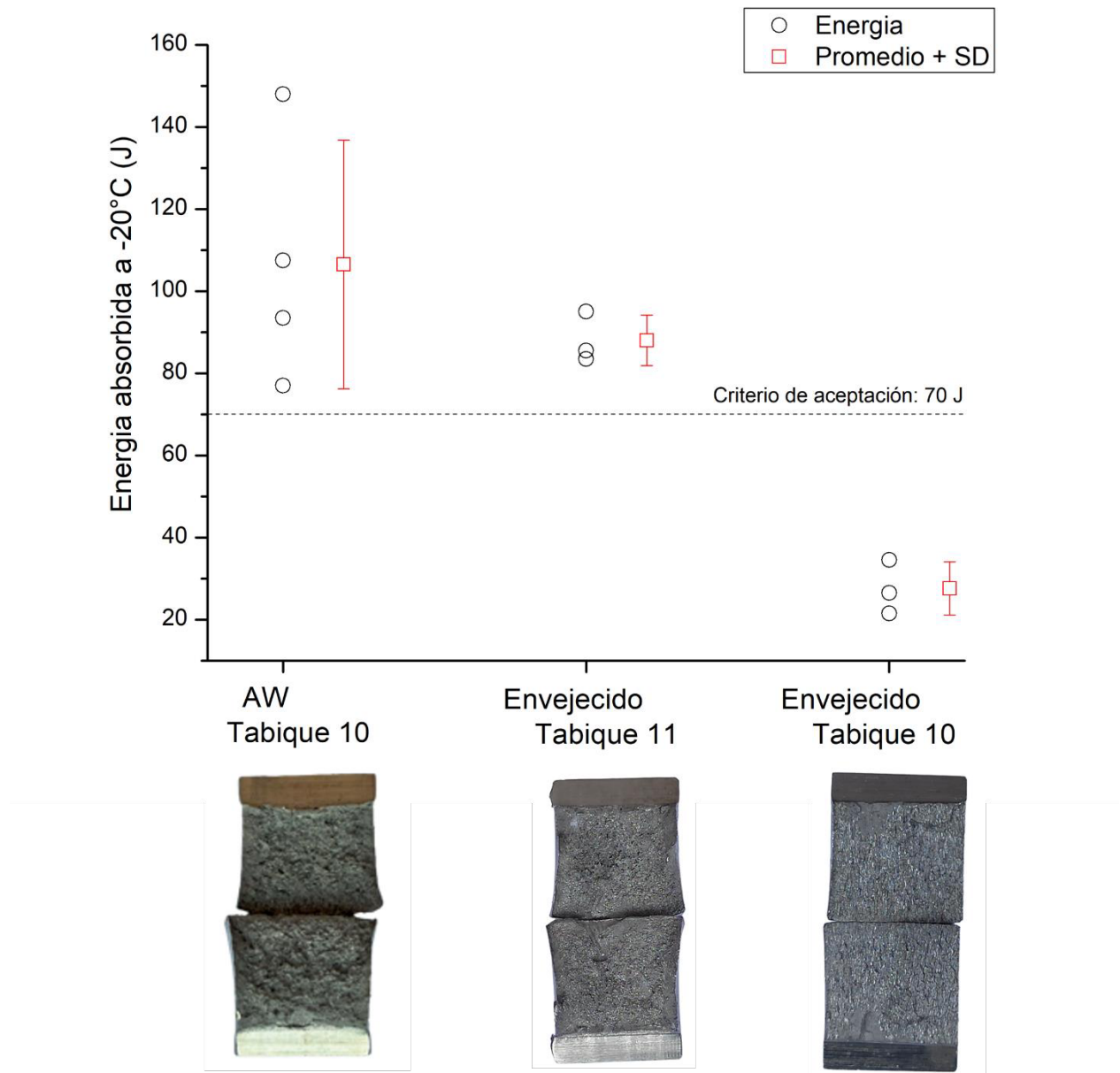


Figura 2. 53: Ensayo de Charpy en el metal base.

Por otro lado, los resultados de la Figura 2. 53 indican que la tenacidad al impacto del T10 en condición AW es significativamente mayor en comparación al T10 envejecido. Esto sugiere, que la reducción en la tenacidad podría ser atribuible al tratamiento térmico de envejecimiento.

Además, se podría inferir que la fase sigma presente en la condición AW no afecta significativamente a la tenacidad al impacto.

Sin embargo, es importante destacar que los valores obtenidos para el T10 en ambas condiciones no son directamente comparables. Esto se debe a que el armado de los cupones de soldadura responde a la prioridad de optimizar los procedimientos de soldadura para buscar las propiedades deseadas en el metal de soldadura ER209, minimizando la cantidad de material base utilizada. Por esta razón, los cupones no respetan la dirección principal de trabajado mecánico, manteniéndose únicamente la dirección en el espesor (eje Z). Así, las soldaduras en la sección del espesor en los que se muestra la junta tipo K (Figura 2. 10, Figura 2. 30 y Figura 2. 39), podrían haberse realizado con metales base en las direcciones e-T, e-L o una combinación de ambas.

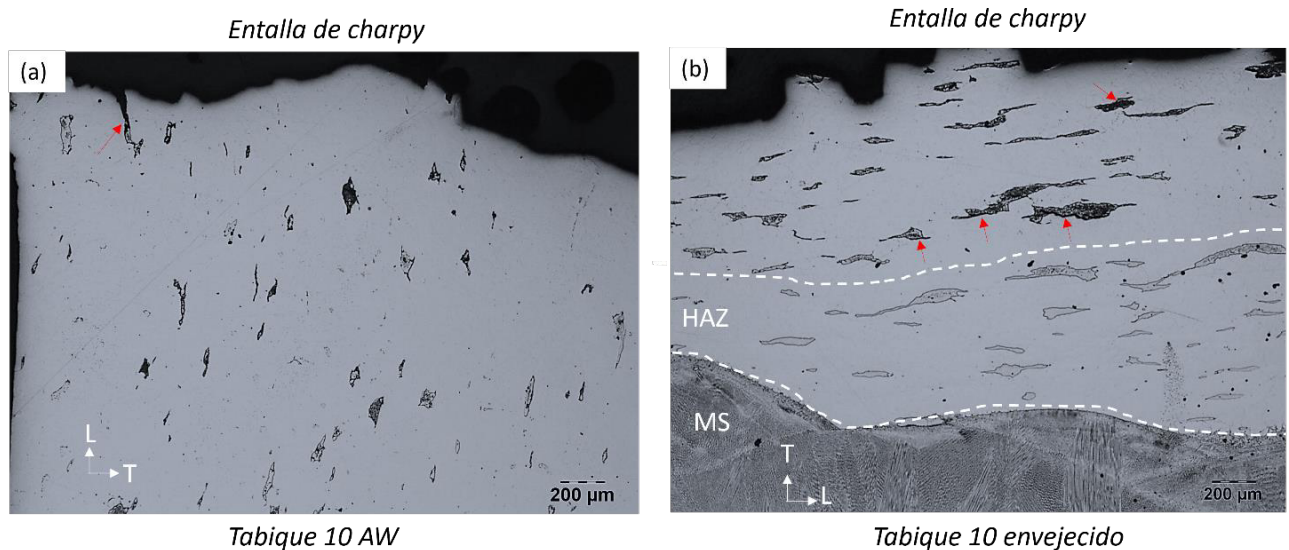


Figura 2. 54: Vista lateral a la superficie de fractura de las probetas de Charpy, (a) corresponde a al T10 AW y (b) al T10 envejecido. Las flechas indican algunas fisuras secundarias sobre la ferrita.

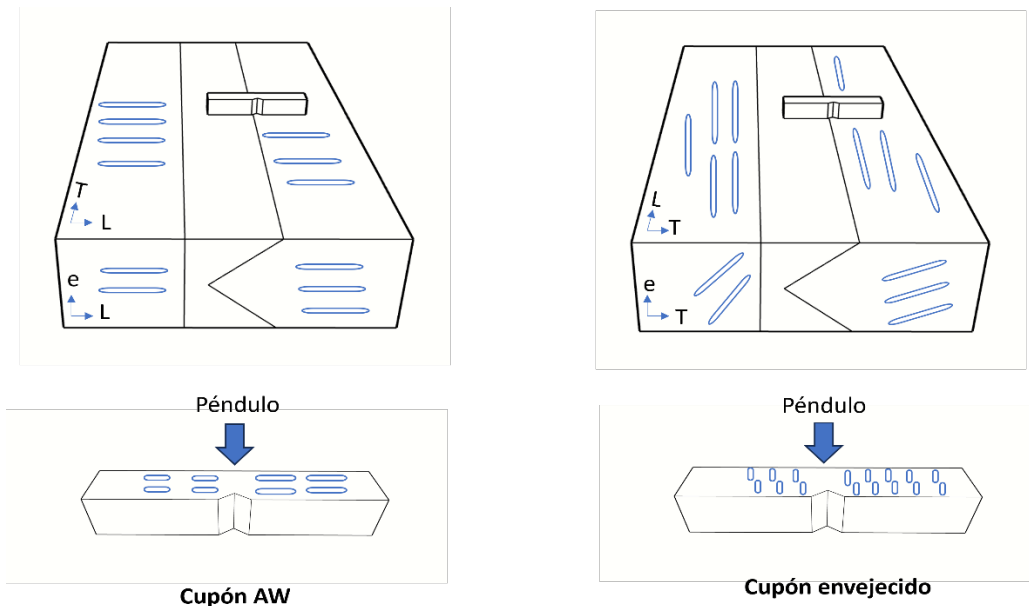


Figura 2. 55: Esquema de la orientación de la ferrita en los cupones de soldadura y en las probetas de Charpy del tabique 10.

Una demostración de lo anterior se presenta en la Figura 2. 54, donde se observan metalografías de la sección lateral de la superficie de fractura de las probetas de Charpy del T10 en condición AW y envejecida. En ellas puede observarse que la dirección de la ferrita y, por tanto de la fase sigma no coincide entre ambas probetas. Complementariamente, la Figura 2. 55 muestra esquemáticamente la orientación de la ferrita en los cupones, basada en los resultados de las metalografías, y detalla cómo se mecanizaron las probetas de Charpy.

En el ensayo de Charpy, la condición más crítica es aquella en la que la ferrita envejecida y/o la fase sigma se orientan transversalmente al eje longitudinal de la probeta (dimensión más larga). Si estas fases se fisuran preferencialmente, las mismas puedan coalescer, y al coincidir con la dirección de fractura, se requiere menor energía para romper la probeta durante el ensayo. Es así que en la Figura 2. 54 (b), se observa que algunas de las fisuras secundarias en la condición envejecida se ubican específicamente sobre la ferrita, se arrestan en la austenita y coinciden con la dirección de rotura de la probeta.

En el caso de los ASS, se ha reportado que la fractura suele propagarse a lo largo de la interfaz entre austenita y ferrita, la cual ha sido fragilizada por la presencia de fase sigma [58]. El

comportamiento de la orientación de la fase sigma respecto de las probetas es análogo al de las inclusiones alargadas de sulfuro de manganeso en los aceros al carbono [85][86]. La fase sigma tiene un impacto negativo en las propiedades mecánicas, principalmente cuando se ensayan en la dirección transversal, como ocurre en el T10 envejecido, mientras que su efecto es menos pronunciado en la dirección longitudinal, como en el caso del T10 AW [58][59][61].

En resumen, los bajos valores del T10 envejecido pueden atribuirse a la presencia de fase sigma y al posible efecto de la fragilización de los 475°C. Las probetas de este caso fueron extraídas en la dirección menos favorable. No pueden extraerse conclusiones sobre los valores del T10 AW con fase sigma ni del T11 envejecido, ya que fueron ensayados en una dirección favorable, presumiblemente incorrecta para manifestar los efectos perjudiciales de la ferrita envejecida y/o fase sigma.

Finalmente, en la Figura 2. 56 se presenta la superficie de fractura de una de las probetas del T10 envejecido. Se observa una superficie de fractura mixta, con zonas dúctiles caracterizadas por hoyuelos y otras frágiles con clivaje. En las demás condiciones ensayadas en direcciones favorables, la fractura fue completamente dúctil.

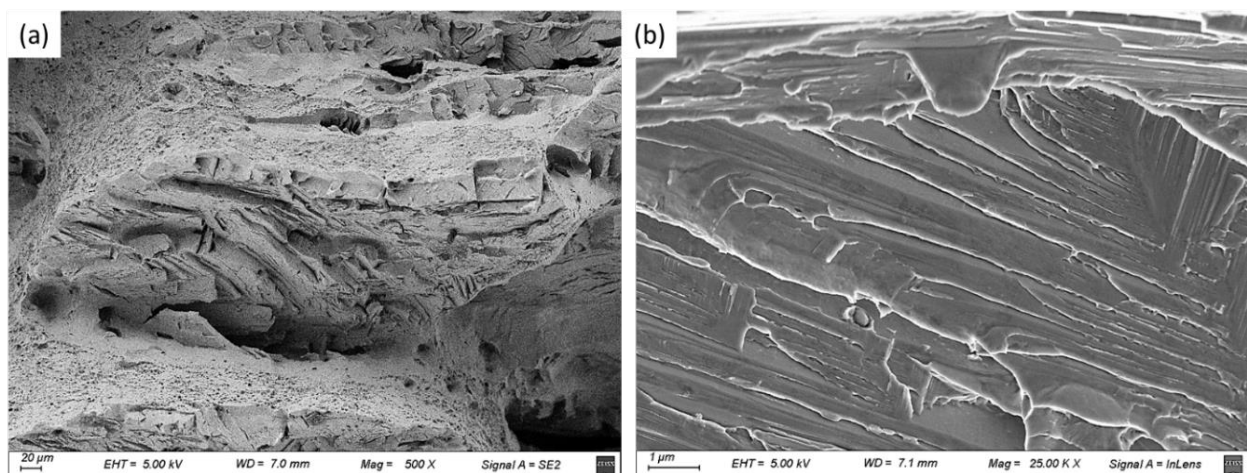


Figura 2. 56: Fractografía de la superficie de Charpy del tabique 10 envejecido. (a) Superficie mixta dúctil-frágil y (b) fractura en clivaje.

2.5.3.3. Ensayo de plegado en el metal base del T10

El ensayo de plegado puede utilizarse para estimar cualitativamente la ductilidad de un material (ver sección 2.4.5.4) [44][69]. En esta sección, se realizaron plegados a 90 y 180° utilizando una morsa de banco, sin punzón y sin controlar la velocidad de desplazamiento. También se realizó un ensayo de aplastamiento, que consistió en comprimir los extremos de una probeta doblada a 180° entre las mordazas de la morsa, hasta que ambos extremos entraran en contacto.

Tabla 2. 12: Resultados del ensayo de plegado en el tabique 10 en diferentes condiciones metalúrgicas.

Tipo de plegado	Grupo I		Grupo II	
	AW zonas austeníticas	AW zonas con ferrita y sigma	Envejecido	Envejecido + 1 h 1065°C
90°	-	-	Rechazado	Aprobado
180°	Aprobado	Rechazado	Rechazado	Aprobado
Aplastamiento	Aprobado	Rechazado	Rechazado	Aprobado

Estos ensayos se realizaron de manera comparativa entre distintas condiciones metalúrgicas del metal base del tabique 10. La Tabla 2. 12 resume los resultados obtenidos, junto con las condiciones metalúrgicas ensayadas. Para su análisis, las muestras se agruparon en dos conjuntos:

- **Grupo I:** Probetas en condición AW provenientes de zonas completamente austeníticas y de zonas con austenita, ferrita y fase sigma.
- **Grupo II:** Probetas envejecidas y envejecidas con tratamiento de solubilización de laboratorio (SA).

Esta clasificación responde a diferencias en el espesor de las probetas: las del Grupo I tenían un espesor menor que las probetas del grupo II debido a la disponibilidad de material, por lo que los resultados de ambos grupos no son directamente comparables.

Se consideró que una muestra está rechazada si presentó fisuras tras el ensayo, y aprobada en caso contrario. Dentro del grupo II, las muestras con el tratamiento térmico de solubilizado de laboratorio están aprobadas, mientras que las muestras envejecidas en todas las condiciones presentaron fisuras. En el grupo I (T10 AW), las zonas netamente austeníticas están aprobadas, pero aquellas, con ferrita y fase sigma presentaron fisuras.

En la Figura 2. 57 se muestra la superficie convexa (zona de evaluación sometida a tensiones de tracción) de las probetas plegadas a 180° del grupo II. La condición solubilizada no presenta fisuras, mientras que la envejecida muestra fisuras incluso en las zonas más alejadas de la zona convexa del plegado. Es importante destacar que todas las fisuras se localizan en la ferrita y se arrestan en la austenita, lo cual es compatible con la caracterización previa, en la que se observó un comportamiento frágil asociado a la ferrita y fase sigma (ver Figura 2. 43).

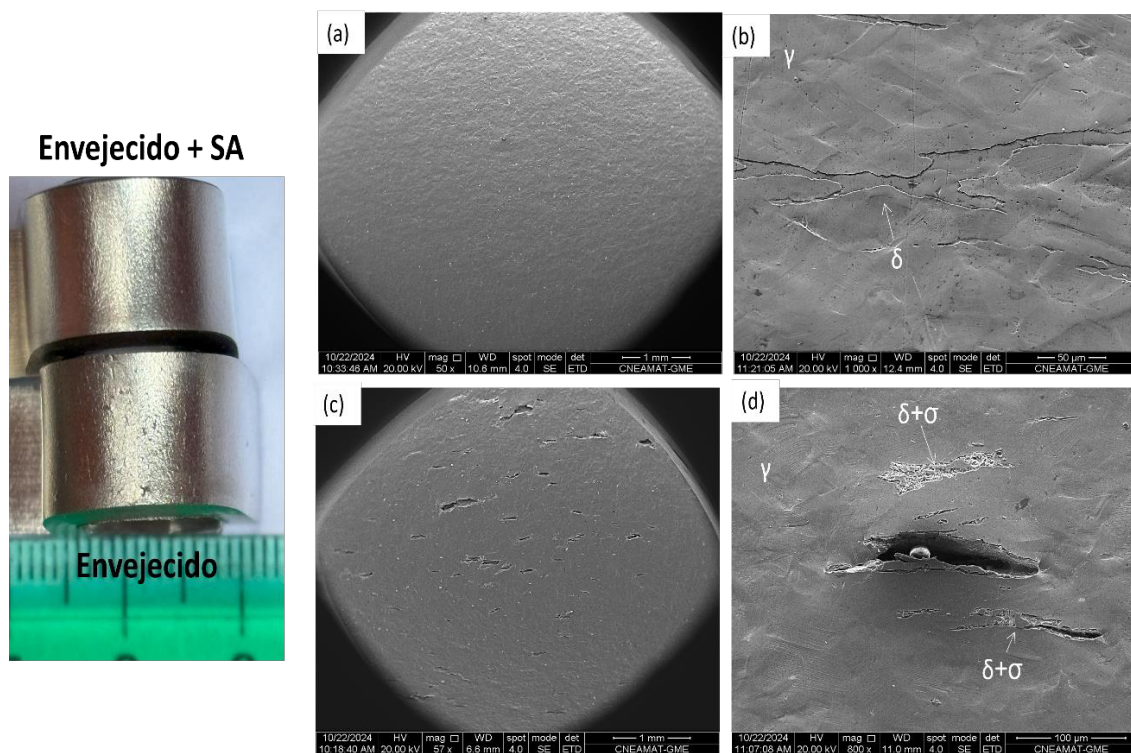


Figura 2. 57: Plegados a 180° en el tabique 10. Las micrografías (a) y (b) corresponden a la condición solubilizada, (c) y (d) a la envejecida.

En la Figura 2. 58 (a) se muestra la evolución de la fractura durante el ensayo de aplastamiento de la muestra envejecida del grupo II, dividida en cuatro etapas; la etapa 1 corresponde a la

ubicación de la probeta en las mordazas, en las etapas 2 y 3 al inicio y propagación de la fisura principal, y la etapa 4 a la fractura total de la probeta. La Figura 2. 58 (b) y (c) muestra una vista superior y lateral de las probetas después de este ensayo. La muestra envejecida se fracturó completamente durante el ensayo; las fisuras comienzan en la ferrita en las primeras etapas de deformación (como en los plegados a 90° y 180°) y, a niveles de deformación tan altos, la austenita no es capaz de arrestar las fisuras, lo que conduce a la fractura completa de las muestras.

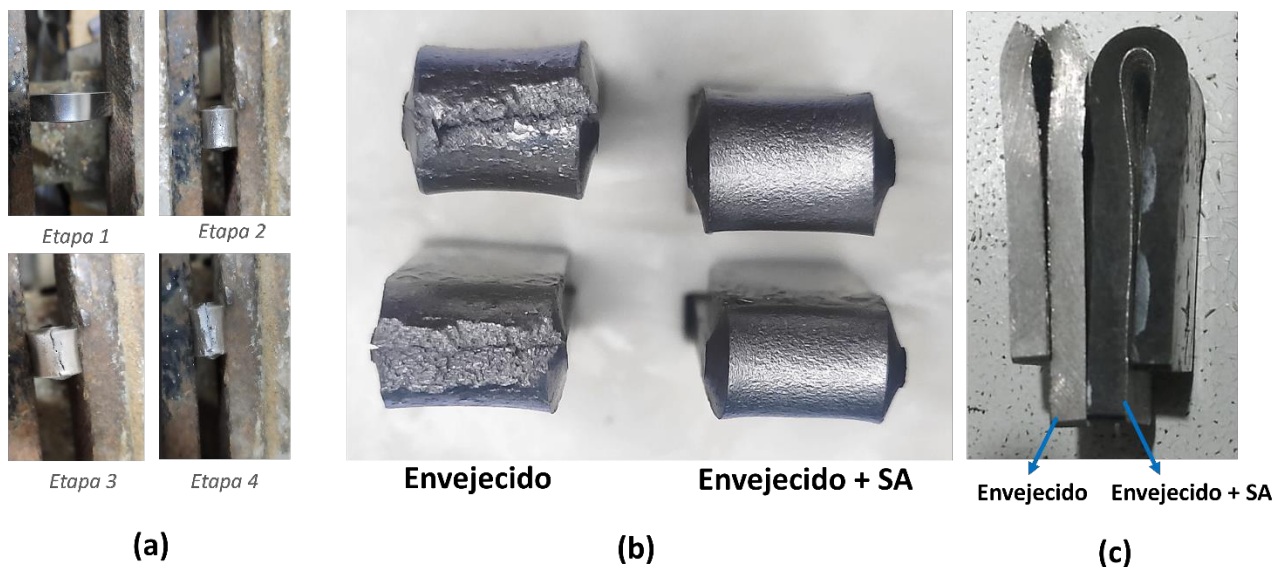


Figura 2. 58: Ensayo de aplastamiento en condición envejecida y envejecida + 1065°C 1 hora (SA) en tabique 10. (a) Etapas que muestran la evolución de la fractura de la muestra envejecida durante el ensayo de aplastamiento, (b) vista superior de la superficie y (c) vista lateral de las probetas después del ensayo de aplastamiento.

La muestra AW con ferrita y sigma del grupo I no se fracturó completamente durante el ensayo de aplastamiento. No obstante, en la Figura 2. 59 se observan fisuras en la ferrita en el T10 AW en la probeta plegada a 180°, lo que sugiere la influencia perjudicial de la fase sigma, incluso sin la aplicación del tratamiento de envejecimiento.

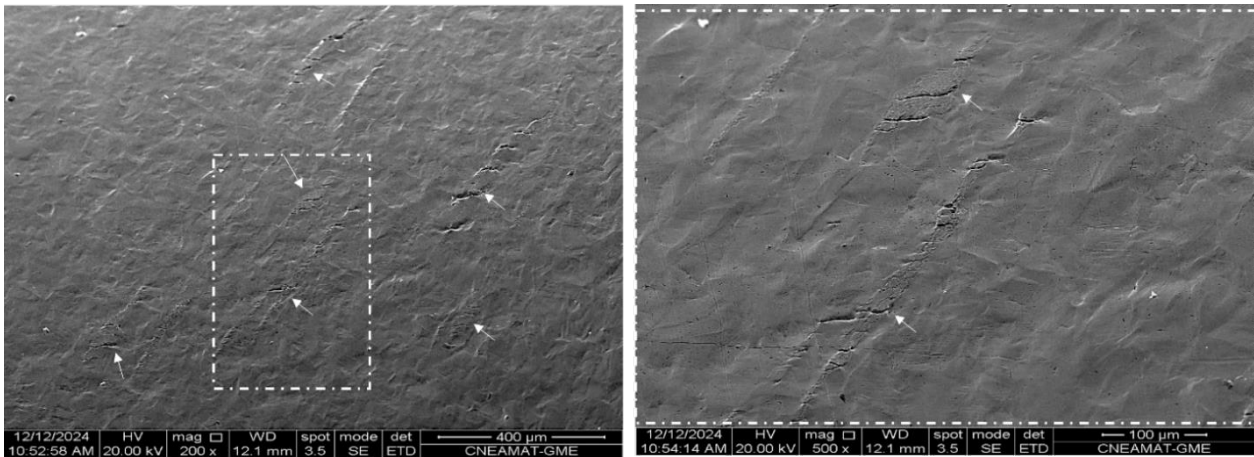


Figura 2. 59: Vista de la superficie convexa (zona de tracción) de la probeta plegada a 180°. Se observan fisuras en la ferrita y fase sigma del T10 AW.

Por último, es importante destacar que los ensayos de plegado a 90°, a 180°, así como el ensayo de aplastamiento, no fueron realizados bajo norma. El propósito de los ensayos fue exclusivamente comparativo, con el objetivo de evidenciar el efecto perjudicial de la fase sigma. Los ensayos de plegado tienen radios de plegado pequeños que pueden aumentar considerablemente el porcentaje de deformación alcanzado en la superficie convexa (ver Ecuación 3. 1) y, en particular, el ensayo de aplastamiento resulta especialmente severo. Por ello, los resultados no necesariamente serían replicables en ensayos normalizados.

A pesar de lo dicho, de manera comparativa., los resultados evidencian una reducción de ductilidad en la condición envejecida, atribuible a la presencia de la fase sigma y a la ferrita endurecida. Por otro lado, en la muestra AW en las zonas con ferrita y fase sigma también se evidencian fisuras, atribuibles solamente a la presencia de esta última. El tratamiento térmico de solubilizado de laboratorio disuelve la fase sigma y revierte los efectos negativos del endurecimiento de la ferrita, permitiendo recuperar la ductilidad del material en la condición envejecida, incluso cuando la ferrita sigue presente.

2.5.4. Propiedades mecánicas del ER209 y ER316LMn

2.5.4.1. Ensayo de nanodureza ER209

El objetivo de este ensayo es demostrar el endurecimiento de la ferrita en el metal de soldadura durante el envejecimiento, como se evidenció en la ferrita del metal base.

Los ensayos de nanodureza pueden realizarse bajo control por desplazamiento o de carga. Para el último caso, se fijó un valor de 10 mN [51][56]. No obstante, los valores de dureza obtenidos varían inversamente con el incremento del desplazamiento del indentador, posiblemente asociado al acabado superficial de la muestra (pulido a espejo y ataque metalográfico leve) y a la geometría del indentador. Con control por desplazamiento, se probaron distintas profundidades de 250 nm y 400 nm. A 250 nm, se realizaron mediciones cada 50 micrones, pero los resultados fueron descartados, ya que las improntas no eran visibles en el microscopio óptico ni ubicables en el SEM. Esto significa que, aunque se obtuvieron los resultados del ensayo, no se fue posible determinar si correspondían a la austenita o a la ferrita.

Los mejores resultados se lograron a 400 nm de profundidad y con una distancia de separación de 10 micrones, siguiendo la recomendación de que la distancia de separación sea al menos 10 veces la profundidad de indentación para evitar influencias por el endurecimiento adyacente [87]. En la muestra AW, se comprobó que no fue posible obtener indentaciones exclusivamente en la ferrita, por lo que valores expuestos en esta condición en la Figura 2. 60 corresponden a la austenita. En la muestra envejecida, algunos puntos presentaron una dureza mayor al promedio, que se hipotetiza podrían ser atribuidos a la ferrita delta envejecida y son marcadas como tal la figura.

Sin embargo, en la Figura 2. 61 se muestra una micrografía con el mapeo de dureza de 7x7 en la muestra envejecida. La mayoría de las improntas (triángulos) están sobre la austenita, mientras que las improntas que aparentemente están sobre la ferrita son más grandes que esta. Por lo tanto, los valores obtenidos en estos puntos representan un promedio entre la dureza de la

ferrita y la austenita adyacente. Además, no fue posible identificar unívocamente las improntas de la Figura 2. 61 con los datos individuales presentados en la Figura 2. 60.

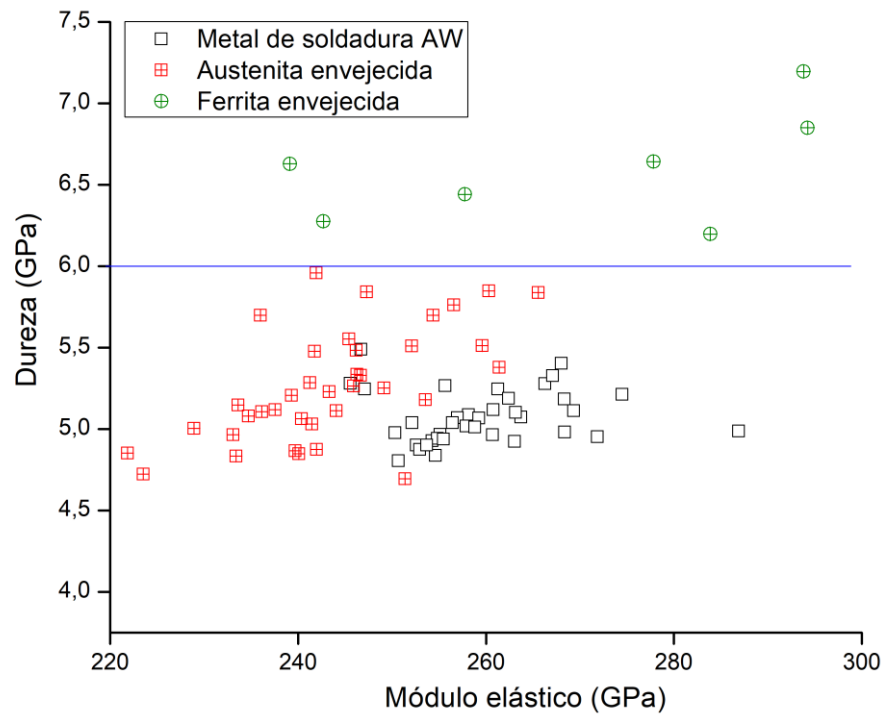


Figura 2. 60: Resumen de mediciones de nanodureza en el ER209 en condición AW y envejecido a 400 °C por 100 horas.

En conclusión, en los ensayos de nanodureza no fue posible indentar exclusivamente la ferrita del metal de soldadura ER209. Esto se debe a que el ancho de la ferrita es menor a 5 micrones, y las mediciones se programan para realizarse cada cierta distancia, lo que convierte la indentación de la ferrita en un proceso probabilístico. Los resultados se presentan como experiencia para futuros desarrollos y para establecer las condiciones experimentales apropiadas.

Si se resuelve utilizar esta técnica en ensayos futuros se recomienda realizar mediciones de nanodureza bajo control por desplazamiento, entre 250 nm y menor a 400 nm, y espaciar las improntas a una distancia 10 veces la profundidad para aumentar la probabilidad de indentar

exclusivamente a la ferrita. También, se recomienda utilizar muestras pulidas electroquímicamente de dimensiones reducidas, de no más de 10 x 10 mm.

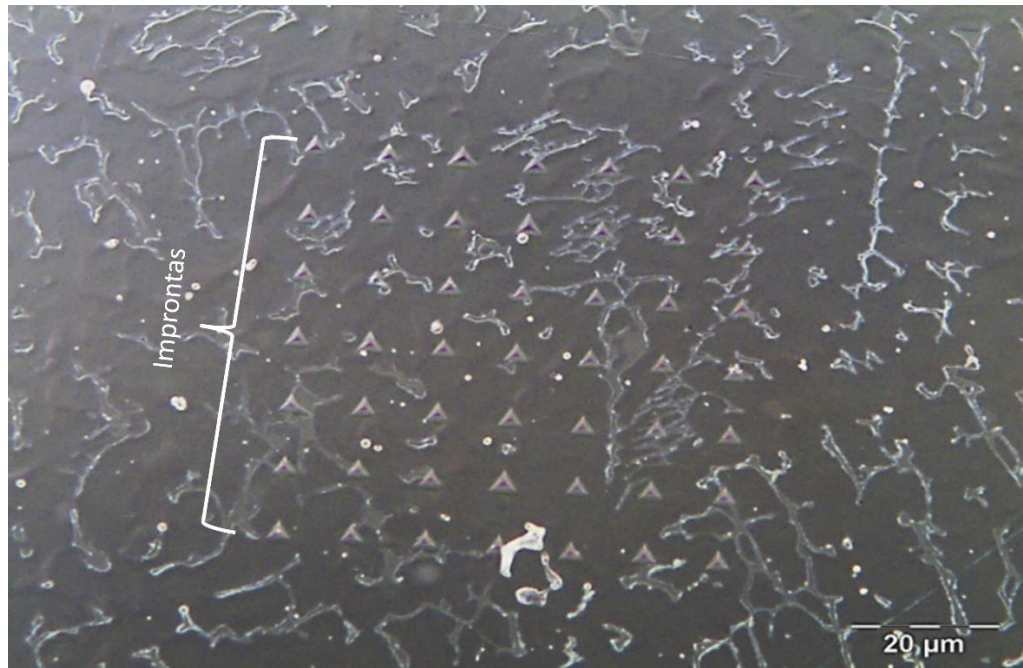


Figura 2. 61: Mapeo de nanodureza 7x7 en ER209 envejecido a 400 nm de profundidad y un espaciado de 10 micrones. Los triángulos corresponden a las improntas.

2.5.4.2. Ensayo de microdureza

Se intentaron realizar improntas sin carga en el microdurómetro con el objetivo de comparar cualitativamente su tamaño en condición AW y envejecido. No obstante, las improntas resultaron más grandes que el tamaño de la ferrita, al igual que el caso de 25 gramos. Por ello, se optó por utilizar la carga máxima del microdurómetro (500 gramos), bajo la hipótesis de que, de existir un endurecimiento en la ferrita, una impronta más grande incluiría mayor cantidad de dendritas de ferrita, incrementando la dureza global, como se observa en la Figura 2. 62.

En total, se realizaron aproximadamente 70 improntas con una carga de 500 gramos en tres recortes de muestras en las condiciones AW y envejecida. Los resultados promediados, presentados en la Tabla 2. 13, muestran que, con carga de 25 gramos no se observan diferencias

en la dureza entre ambas condiciones. Sin embargo, al utilizar la carga de 500 gramos, la condición envejecida presentó una dureza superior en 60 HV respecto de la condición AW.

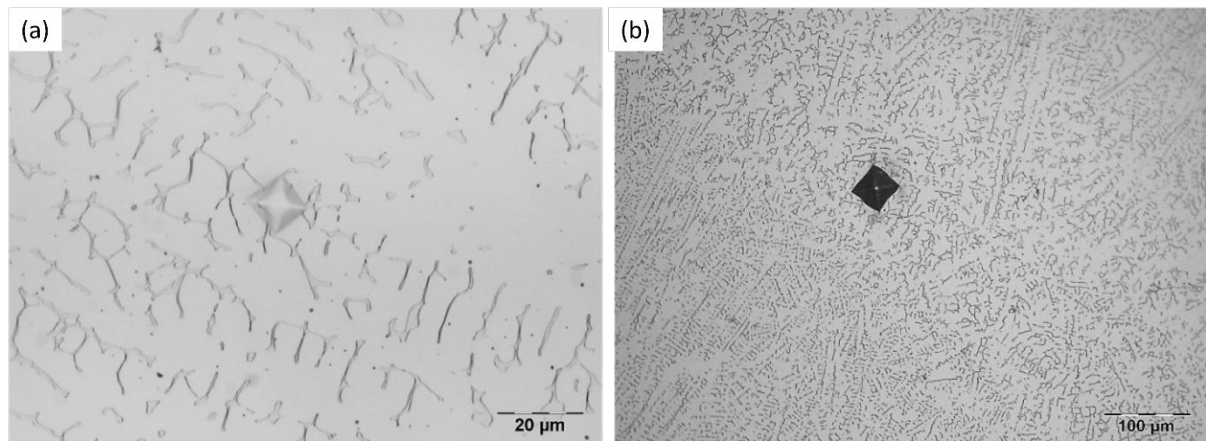


Figura 2. 62: (a) Medición con carga de 25 gramos y (b) con carga de 500 gramos, ambas en el ER209. Nota: La escala es diferente.

Tabla 2. 13: Mediciones de dureza en el ER209.

Condición	Dureza (HV0,025)	Dureza (HV0,5)
AW	248 ± 38	275 ± 15
Envejecido	253 ± 13	336 ± 28

Considerando que los ensayos de nanodureza y de microdureza a 25 gramos muestran que la dureza de la austenita es prácticamente igual en ambas condiciones, el incremento de dureza de la condición envejecida con la carga máxima se atribuye a un aumento en la dureza de la ferrita debido al envejecimiento.

2.5.4.3. Ensayo de Charpy en ER209 AW, ER209 envejecido y ER316LMn envejecido

Hasta ahora, mediante TEM y los ensayos de dureza, no se han observado claramente las transformaciones de fase asociadas a la fragilización de los 475°C. Sin embargo, en esta sección se presentan sus efectos.

En la Figura 2. 63 se presentan los resultados del ensayo de Charpy. Para el ER209 AW, se obtuvo una energía absorbida de 97 J, mientras que para la condición envejecida se obtuvo 58 J, lo que representa una reducción del 40% tras el tratamiento a 400°C por 100 horas. Además, para esta última condición comparativamente se observa una menor expansión lateral. Por otro lado, para el ER316LMn envejecido se obtuvo un valor de 93 J. En este caso, no se espera una reducción en la tenacidad con el envejecimiento ya que la microestructura es completamente austenítica.

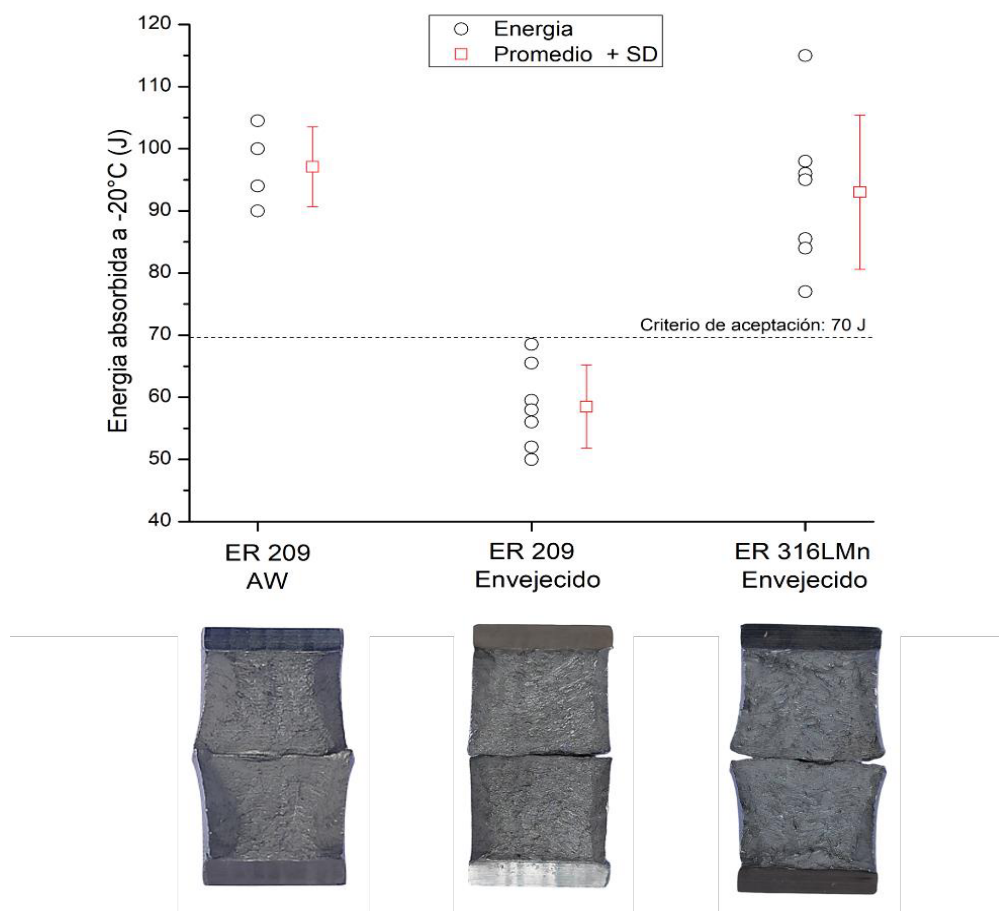


Figura 2. 63: Ensayo de Charpy a -20°C en el ER 209 AW, ER 209 envejecido y ER316LMn envejecido.

La reducción de la tenacidad con el tratamiento térmico de envejecimiento no es exclusiva del ER209. A 400 °C, o a las temperaturas en las que operan las centrales nucleares del tipo BWR y PWR, todos los ASSWs y productos CASS presentan una disminución en la tenacidad al impacto debido a presencia de ferrita delta [40][51][52][53][56]. Sin embargo, no existen reportes de fallas de servicio, reparaciones y/o cambios de material asociados a este fenómeno [1].

El autor de este trabajo entiende que la tenacidad al impacto se utiliza para garantizar que un material no presente riesgo de fractura frágil a la mínima temperatura de servicio. Los valores aceptables de energía se basan en estudios y en la experiencia, correlacionando los resultados del ensayo de Charpy con un comportamiento satisfactorio en servicio. Por ejemplo, los 27 J requeridos para acero al carbono en diversas especificaciones de materiales [17] provienen de la experiencia con los barcos Liberty [90], mientras que los aceros en el *belt line* de un reactor deben absorber al menos 102 J en la meseta superior en el inicio de operación y 68 J al final de su vida útil para cumplir adecuadamente su función (Sección 2.1) [1][91]. No obstante, es importante señalar que un criterio determinado a través de la experiencia para una aplicación específica, no siempre es directamente trasladable para un material similar para otras aplicaciones, como ocurre con el caso de los barcos Liberty.

Los códigos de construcción se conforman a través de comités y reuniones que condensan y sistematizan las buenas prácticas de fabricación y las experiencias en servicio de los componentes considerados. De hecho, los códigos como el ASME se revisan anualmente incluyendo o excluyendo requerimientos. El código ASME III NB exime a los ASS y sus soldaduras de los ensayos de impacto [20], posiblemente porque el riesgo de fractura frágil es mínimo y a que no existen antecedentes en servicio que justifiquen pedir un requerimiento en este aspecto. Por otro lado, las normas alemanas KTA, utilizadas para construir las centrales Argentinas Atucha I y II, exigen para las calificaciones de soldadura de los ASSWs para componentes sometidos a presión con agua del reactor, que la energía absorbida a temperatura ambiente sea mayor a 70 J, y superior a 55 J tras un tratamiento de relevamiento de tensiones [82]. Estos valores aplican únicamente durante la etapa de fabricación, sin considerar el envejecimiento térmico en servicio.

Los componentes a fabricar con N50 cumplirán los requisitos de ASME III sección NB. El criterio de los 70 J para el N50 y el ER209 especificados en la ET interna se adoptó conservativamente de los 68 J mínimos requeridos para el acero SA-508, ya que no existe experiencia en servicio de las soldaduras de N50 en aplicaciones sometidos a presión en la industria nuclear.

De acuerdo con la Figura 2. 63, los valores de energía en el ER209 AW cumplen con la ET correspondiente, superando los 70 J, mientras la condición envejecida no satisface este requisito. En el esquema de fabricación actual, el ER209 entrarán en servicio en la condición AW, por lo que, estos valores son en principio aceptables, no solo desde el punto de vista de la ET, sino también según la experiencia de la KTA.

El proveedor de consumibles observó un descenso en la tenacidad al impacto tras el envejecimiento a 400 °C durante 100 horas [62]. Se consideró un punto a tener en cuenta debido a su cercanía a la temperatura de diseño de 350 °C. Sin embargo, intentar cumplir con el criterio de aceptación para desarrollar un procedimiento de soldadura puede ser cuestionable, ya que tiempos más prolongados de envejecimiento seguirán disminuyendo la tenacidad hasta alcanzar un comportamiento asintótico.

Es importante considerar lo que significa que las propiedades se degraden a 400 °C por 100 horas en un componente que operará en la zona más caliente a 325°C. El envejecimiento térmico a 400°C representa una condición acelerada que simula el servicio a 325°C, pero no es posible determinar cuánto tiempo de servicio equivale exactamente. Este cálculo depende de la energía de activación, dependiente de la composición química y el contenido de ferrita delta. Este valor es complejo de determinar para los ASSWs comunes [55], y es inexistente para el aporte ER209. La Tabla 2. 5 incluye estimaciones del tiempo de servicio simulado para el envejecimiento a 400°C durante 100 horas, asumiendo una energía de activación típica para los ASSWs.

La reducción de la energía de impacto y la fractotenacidad alcanzan un punto donde no disminuyen más con el tiempo de envejecimiento, cuyo comportamiento se hace asintótico con

el tiempo [40][89]. Aunque esto es positivo, no se conocen los valores mínimos ni cuando se alcanzarán, a menos de que se determine experimentalmente.

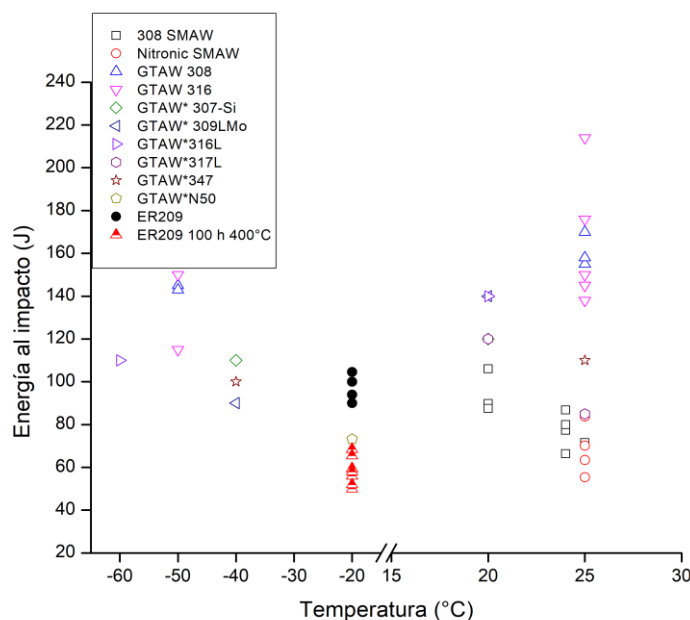


Figura 2. 64: Recopilación de valores de energía del ensayo de Charpy en ASSWs en condición AW. Se incluyen los datos experimentales obtenidos en este trabajo en el ER209 AW y envejecido [40][42][43][45][79][89].

En general, los valores de tenacidad al impacto de los ASSWs muestran una gran variabilidad en la bibliografía, influenciada por factores como los procedimientos de soldadura. Los resultados de este trabajo indican que los valores del ER209 AW y envejecido se encuentran dentro del rango reportado para los ASSWs, tanto en condición AW como envejecidos, según se observa en las Figura 2. 64 y Figura 2. 65. En la recopilación breve de estas figuras [40][42][43][45][40][79][89], se debe destacar que se incluyen datos de tratamientos térmicos de envejecimiento hasta 8000 horas realizados a diversas temperaturas.

Se reporta que la energía de impacto para los ASSWs en condición AW puede presentar valores tan bajos como 50 J. En general, las soldaduras realizadas con GTAW exhiben una mayor resistencia al impacto y/o fractoténacidad que las soldaduras SMAW [40][89]. Las energías de impacto de las soldaduras envejecidas térmicamente se encuentran dentro de la amplia banda

de dispersión de las soldaduras no envejecidas. Los resultados indican que el efecto del envejecimiento térmico depende de la tenacidad al impacto inicial, aquellas soldaduras con resistencia al impacto inicial relativamente alta muestran una disminución significativa, mientras que aquellas con baja resistencia inicial al impacto muestran un cambio mínimo [40][89].

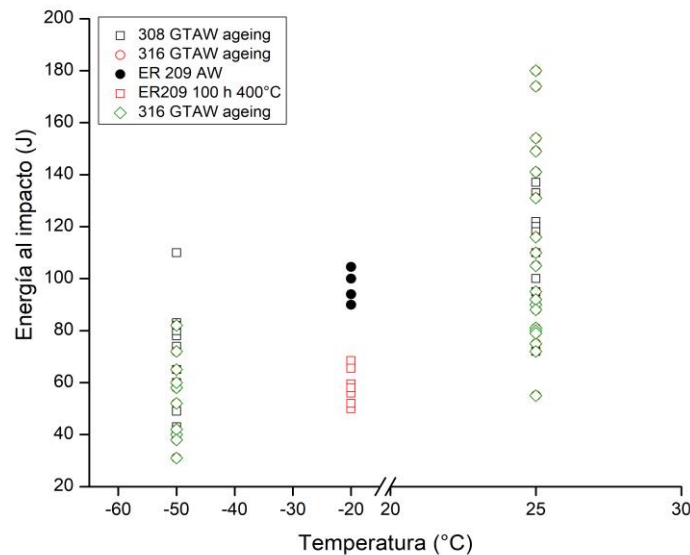


Figura 2. 65: Recopilación de valores de energía del ensayo de Charpy en ASSWs en condición envejecida. Se incluyen los datos experimentales obtenidos en este trabajo en el ER209 AW y envejecido [40][42][43][45][79][89].

También se reporta que la tenacidad al impacto con tratamientos de envejecimiento rara vez se reduce a más del 50% [54]. En este trabajo la tenacidad con el tratamiento de 400 °C 100 horas decae un 40%. Sin embargo, con el mismo tratamiento, el proveedor de consumibles reportó una reducción del 75%, pasando de 121 J a 31 J, lo que evidencia la naturaleza estadística del fenómeno.

Finalmente, los valores obtenidos en condición AW cumplen con la ET y con las normas internacionales para componentes sometidos a presión con agua del primario [20][82]. Sin embargo, es necesario debatir el requerimiento del ensayo de Charpy en los ASS y la utilización del tratamiento de envejecimiento como criterio de aceptación. Si se alcanza un valor aceptable

a 100 horas, no implica tenerlo a mayor exposición en el tiempo, ya que los valores seguirán decayendo hasta estabilizarse en un comportamiento asintótico.

2.5.4.4. Fractografía del ensayo de Charpy ER209

En la Figura 2. 66 se presenta la superficie de fractura del ensayo de Charpy correspondiente al ER209 AW. La superficie muestra una morfología homogénea en toda su extensión, consistente con una fractura dúctil caracterizada por la nucleación y coalescencia de hoyuelos.

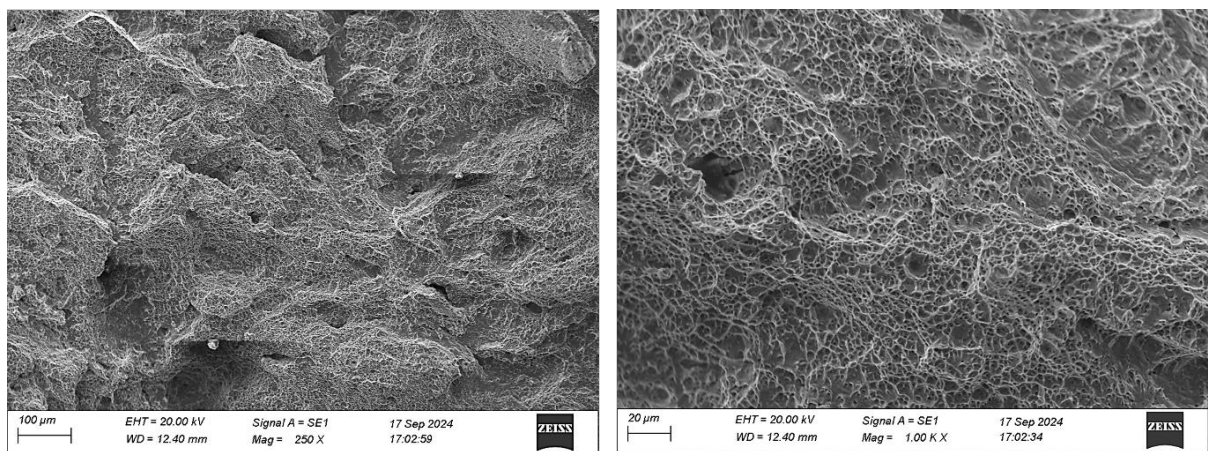


Figura 2. 66: Superficie de fractura del ER209 AW.

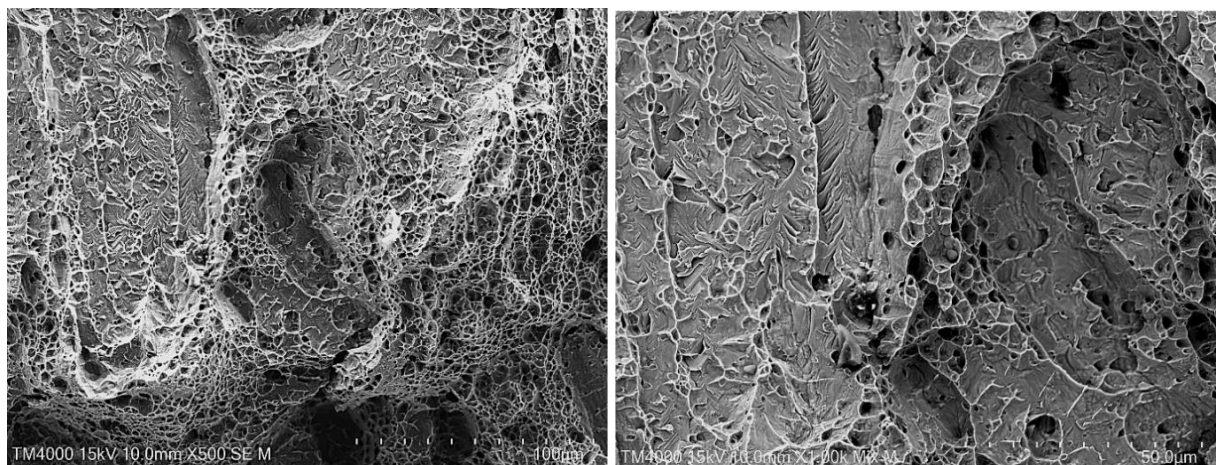


Figura 2. 67: Superficie de fractura del ER209 envejecido.

Por otro lado, en la Figura 2. 67 se observa la superficie de fractura del ER209 envejecido, correspondiente al espécimen con el menor valor registrado en el ensayo (50 J). A diferencia de

la condición AW, la superficie de fractura no es homogénea. En los bordes predomina una fractura completamente dúctil, mientras que en la zona central, se observa una fractura mixta, con regiones dúctiles alternadas con áreas planas, en donde se identifican patrones en forma de líneas de río (*river patterns*), que sugieren una menor deformación plástica previa antes de la fractura y son característicos de una fractura más frágil [53][55][56].

Estos resultados coinciden con lo reportado en la bibliografía, donde los ASSWs envejecidos presentan una fractura principalmente dúctil. Sin embargo, a medida que baja la temperatura de ensayo, acercándose a la temperatura de transición dúctil frágil, o bien aumentan los tiempos de envejecimiento, pueden aparecer otros modos de fractura combinados asociados a modos frágiles, como la fractura por clivaje [51][52][53]. Cabe mencionarse que, para el ER209 se desconoce cuál es la temperatura de transición tanto en condición AW y envejecida, aunque se asume que esta última presenta un valor superior [52].

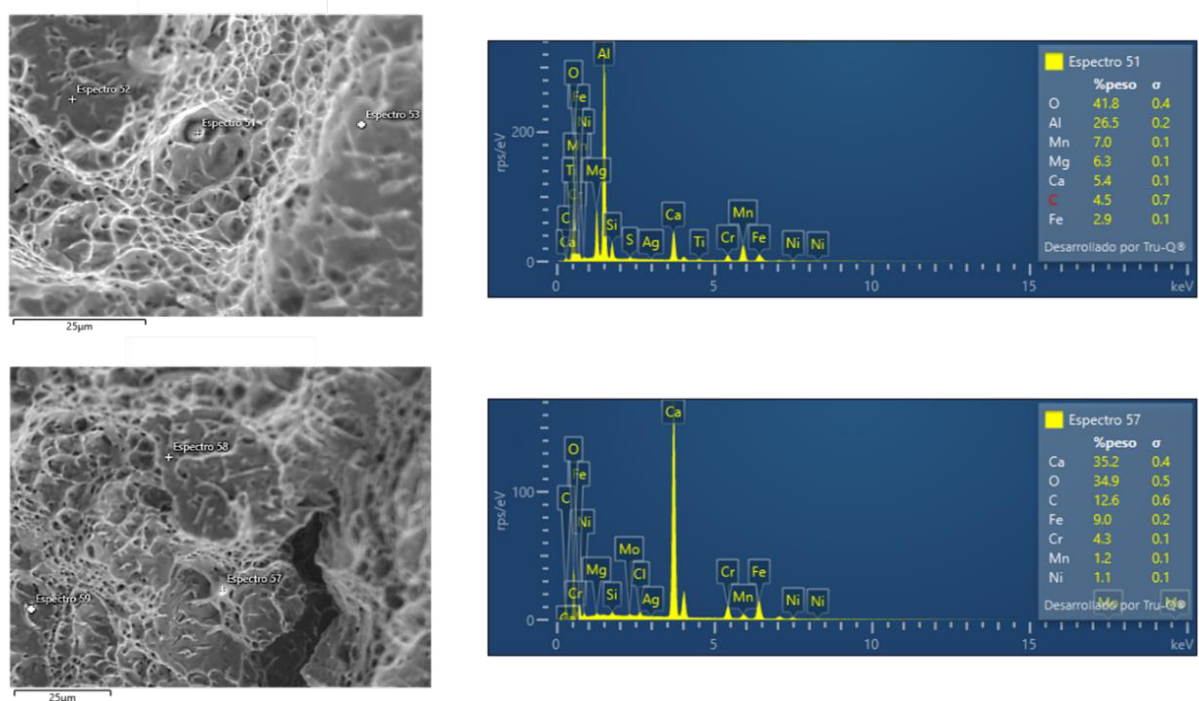


Figura 2. 68: Microanálisis puntuales por EDS en inclusiones esféricas en el ER209 AW

Finalmente, la Figura 2. 68 muestra análisis puntuales por EDS realizados en inclusiones esféricas dentro de los hoyuelos de la superficie de fractura en el ER209 AW. Aunque la técnica

tiene limitaciones para detectar los elementos livianos, estas partículas son ricas en O, Al y Ca. También se observaron composiciones similares en las inclusiones de la condición envejecida.

2.6. Resumen y discusión de resultados

La caracterización de materiales en productos de gran tamaño, como los tabiques, junto con la selección de distintos tabiques y el uso de procesos industriales para la fabricación de cupones de soldadura, puede introducir una alta variabilidad tanto en la aplicación de los métodos experimentales como en los resultados. No obstante, es posible identificar ciertas tendencias en estos últimos. La relevancia de esta tesis radica en la utilización de materiales y procesos idénticos a los que se emplearán en la fabricación de los componentes para la CNEA, lo que garantiza, en parte, la aplicabilidad técnica de los resultados.

Discusión sobre el metal base N50

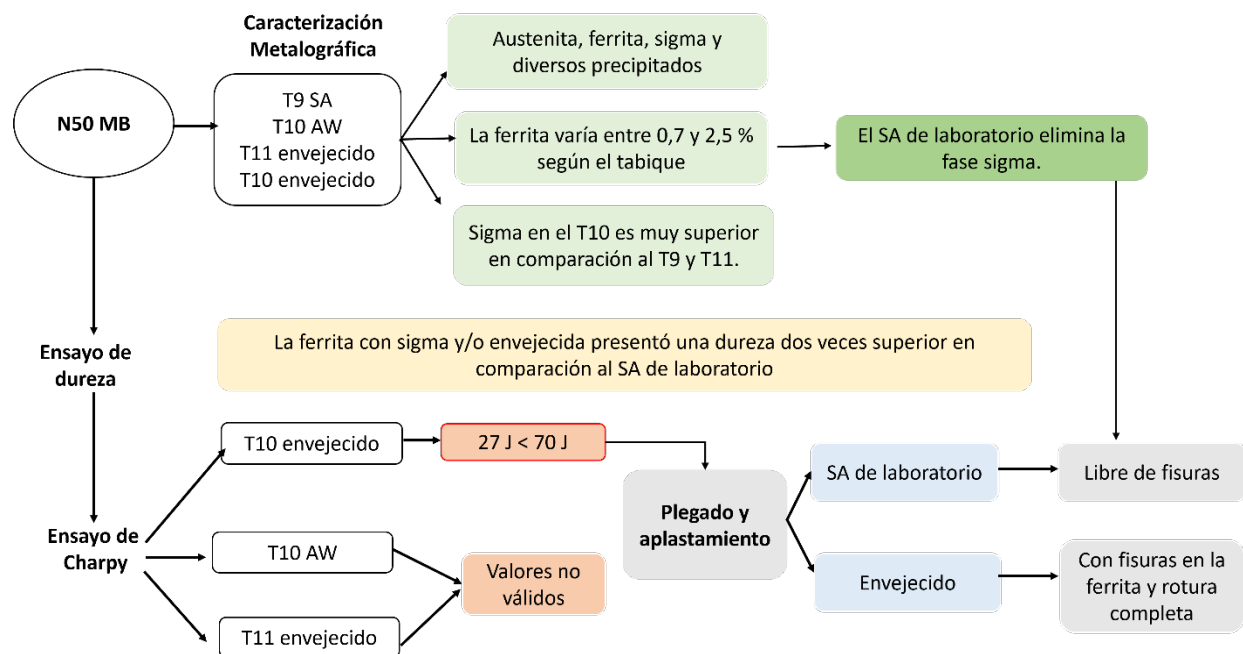


Figura 2. 69: Mapa conceptual de los resultados en el metal base N50. El tratamiento térmico de envejecimiento fue de 100 horas a 400°C, mientras que el tratamiento térmico de solubilizado de laboratorio (SA) fue de 1 hora a 1065°C.

La Figura 2. 69 presenta un resumen gráfico de los resultados en el metal base de N50. La microestructura del metal base está formada por austenita y “pequeñas fracciones” de ferrita delta. La distribución y porcentaje de esta fase depende de la sección de análisis y del tabique analizado, con porcentajes que oscilan entre 0,7 y 2,5 %. Por ejemplo, en el tabique 9 (*As Received*), se encontró una distribución inhomogénea de ferrita, concentrándose en el centro del espesor. En dos de los cupones de soldadura, un lado del MB era completamente austenítico, mientras el otro contenía ferrita delta. Dentro de la ferrita, además se observó una fase precipitada, presumiblemente sigma. Como conclusión de estos análisis, se puede afirmar que los tabiques de N50 no son homogéneos en su totalidad: la distribución de ferrita es variable dentro de un mismo tabique, así como también entre los tres tabiques analizados. También, se encontraron distintos tipos de precipitados identificados cualitativamente, que podrían corresponder a la fase Z, (C,N)Nb y (C,N)Ti.

Los ASS, en general, solidifican con una microestructura compuesta de austenita y ferrita. Aunque, después del trabajado en caliente se busca que la microestructura final sea netamente austenítica, en productos de espesor considerable, como los tabiques, la menor deformación en caliente favorece la retención de ferrita en el producto final. Cabe destacar que, en este trabajo, no se encontraron zonas no recristalizadas ni crecimiento anormal del grano, como se ha reportado en otros estudios del N50 [3]; sin embargo, se identificó ferrita delta alineada en la dirección principal de trabajado mecánico. Es importante mencionar que los tratamientos térmicos de solubilización (1065 a 1110°C) [10] por sí solos no eliminan la ferrita, se requiere de la acción secuencial y/o conjunta de deformación plástica y temperatura elevada, como las usualmente empleadas en la forja (1150 a 1230°C), para lograr la transformación de ferrita a la fase austenítica [3][18][60].

Respecto a la ferrita delta, tanto el ITER como el CFETR han reportado las dificultades asociadas a la obtención de productos gruesos de Nitronic 50 completamente austeníticos [5][6][8][35][46]. Las exigencias de servicio a temperaturas del orden de 4K, junto con la necesidad de evitar el magnetismo en el material, requieren la eliminación por completo de la ferrita, lo que ha motivado al diseño de esquemas personalizados de fabricación. En el caso de CNEA, las

condiciones de servicio son diferentes, con temperaturas que oscilan entre 290 y 325 °C, por lo que no está claro si un requerimiento tan estricto se justifica, ya que esquemas personalizados aumentarían significativamente el costo final del producto.

La ferrita presenta desventajas importantes, como su susceptibilidad a las transformaciones de fase a alta temperatura, como la fragilización de los 475°C y la precipitación de fase sigma. De los resultados se infiere que la fase sigma de los tabiques proviene de la fase ferrítica. No resulta claro de dónde proviene la fase sigma en la historia de fabricación, pero una posible explicación, se debe a la acción conjunta de la ferrita, a la deformación plástica almacenada y los sucesivos calentamientos durante la forja.

Lo más importante de este trabajo, es demostrar que la fase sigma se disuelve con el tratamiento de solubilización simulado de laboratorio a 1065°C, el cual puede ser aplicado de manera industrial previo al ensamble de las soldaduras entre los componentes de Nitronic 50. El solubilizado fue la etapa final de fabricación de los tabiques, por lo que la fase sigma no debería estar presente. Aunque es difícil determinar las razones por la presencia en esta etapa, es plausible especular que el tratamiento industrial de solubilizado realizado por la forja no fue homogéneo. Se destaca, adicionalmente, la importancia de las inspecciones por parte del dueño del material en las instalaciones del proveedor. Frente a resultados inesperados, es importante conocer en detalle el proceso de manufactura con registros distintos a los provistos por el proveedor.

El tratamiento de envejecimiento a 400 °C durante 100 horas, empleado como una condición acelerada de servicio, aumenta considerablemente la dureza de la ferrita, en comparación al solubilizado de laboratorio. Este aumento de dureza es compatible con la descomposición espinodal que ocurre en la ferrita. Adicionalmente, se encontró que la dureza de la ferrita con fase sigma sin envejecimiento, es considerablemente más alta en comparación a la condición solubilizada.

En cuanto a la tenacidad al impacto, el tabique 10 con fase sigma y envejecido presenta un valor promedio de 27 J, considerablemente inferior a los 70 J requeridos en la ET. Estos valores se

adjudican a la presencia de fase sigma y la ferrita envejecida. Por otro lado, los valores de tenacidad del tabique 10 AW y tabique 11 envejecido fueron más altos; sin embargo, las probetas se extrajeron en una dirección favorable, lo que impide evaluar los efectos perjudiciales de la ferrita envejecida y/o sigma, por esta razón estos valores no son directamente comparables ni relevantes. Esto dificulta determinar si el envejecimiento podría afectar negativamente a tabiques con fracciones pequeñas de sigma, pero altos contenidos de ferrita, como el tabique 11, o evaluar el estado del tabique 10 sin envejecimiento, pero con presencia de sigma.

Los ensayos de plegado indicaron una marcada reducción de la ductilidad del tabique 10 con ferrita envejecida y sigma, lo que sugiere una posible fragilización. En contraste, el tratamiento de solubilizado de laboratorio permite eliminar la fase sigma y el endurecimiento del envejecimiento, recuperando la ductilidad, como se evidenció al no observar fisuras en ninguna de las muestras plegadas. Además, en el T10 AW sin envejecimiento se observaron fisuras en la ferrita con fase sigma.

Como conclusión, se recomienda evaluar la factibilidad de volver a aplicar el tratamiento de solubilizado a la provisión de los tabiques a fin de eliminar la fase sigma. Esta propuesta, implica desafíos tecnológicos y requiere discutir aspectos clave, que van más allá del alcance de este trabajo. Algunas de estas discusiones podrían ser las siguientes:

- ¿Es aceptable un material con fase sigma si cumple con todas las propiedades requeridas en la especificación técnica?
- ¿Quién tiene la capacidad tecnológica para realizar el tratamiento de solubilizado a la provisión completa de los tabiques?
- ¿Debe tratarse toda la provisión o sólo los tabiques afectados con fase sigma? Si se decide hacer un muestreo de algunos tabiques, ¿Qué tan representativo será el muestreo, considerando que las metalografías evalúan un espacio relativamente pequeño?
- En caso de aplicar el tratamiento, ¿Cuál es el muestreo para recalificar el material? ¿Quién emite el nuevo certificado de material según ASME III?

Sobre el metal de soldadura ER316LMn y ER209

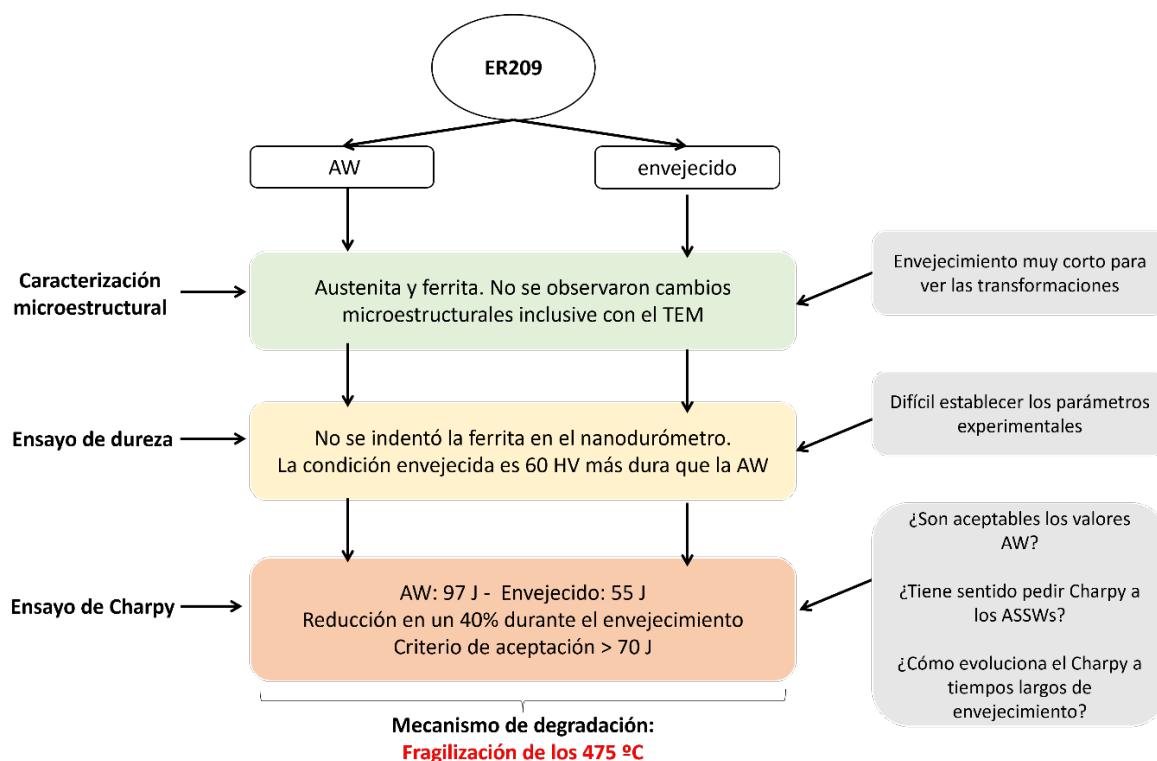


Figura 2. 70: Mapa conceptual de resultados en el metal de soldadura ER209

La Figura 2. 70 presenta un resumen de los resultados en el aporte ER209. La calificación de la soldadura del Nitronic 50 con el ER316LMn fue un intento por reemplazar al aporte ER209. Aunque, el ER316LMn tiene una tenacidad al impacto más alta que la requerida por la especificación técnica, no logra cumplir con la resistencia a la tracción mínima especificada del N50, ni el requisito de ASME, que exige un mínimo de 5 % de ferrita delta como medida preventiva contra la fisuración en caliente [20].

El metal de soldadura ER209 presenta una microestructura formada por austenita y ferrita delta, con porcentajes que varían según el método de medición: aproximadamente 16,0 % determinado por análisis metalográfico y cerca del 7,0 % por el método magnético. Si bien no se pudo establecer la causa de las diferencias, el método de conteo de puntos muestra que los resultados son dependientes del ataque metalográfico, mientras que las mediciones magnéticas tienden a ser reproducibles y al ser un método no destructivo, se puede hacer un seguimiento

durante las soldaduras de producción, sin depender necesariamente de los valores de un cupón utilizado durante la calificación de los procedimientos de soldadura. No obstante, este método no permite observar la microestructura del metal de soldadura.

El tratamiento de envejecimiento a 400 °C durante 100 horas, representa una condición acelerada a la temperatura de servicio; sin embargo, no es posible establecer exactamente qué tiempo a la temperatura de servicio (325°C) es equivalente al envejecimiento utilizado en este trabajo. Este tratamiento está en el rango de temperaturas donde ocurre la fragilización de los 475 °C. Este fenómeno implica transformaciones de fase en la ferrita, aumento de dureza en la ferrita y descenso en la tenacidad al impacto.

En este trabajo no se pudieron observar las transformaciones de fase en la ferrita mediante TEM. Se estima que esto se debe a que el tratamiento de envejecimiento es muy corto para observar el efecto directo de la transformación, ya que ésta tiene una etapa de nucleación y otra de crecimiento. En el ensayo de nanodureza no se pudo ver exclusivamente un aumento en la dureza de la fase ferrítica; sin embargo, se pudo establecer que la condición envejecida es 60 HV0,5 más dura que la condición *As Welded*. Por último, la tenacidad al impacto se redujo en un 40%, alcanzando un valor promedio de 55 J, por debajo de los 70 J requeridos en la ET.

No hay otro mecanismo descrito en la bibliografía, además de la fragilización de los 475°C que pueda causar un descenso en la tenacidad al impacto de un ASSWs por la exposición a 400 °C. Los resultados de este trabajo sugieren que el mecanismo de degradación de la tenacidad durante el envejecimiento se debe a la fragilización de los 475 °C, manifestándose con un aumento leve en la dureza y reducción en la tenacidad al impacto.

El código ASME sección III NB utilizado en la fabricación de los componentes, exime a los ASS y sus soldaduras del ensayo de impacto. Otros códigos como KTA-3201, aplicable a recipientes a presión nucleares, requieren una energía mayor a 70 J en el ensayo de Charpy, y superior a 55 J si se realiza un tratamiento de alivio de tensiones.

Los componentes soldados con ER209 entrarán en servicio en condición AW. La energía al impacto del ER209 en esta condición es de 97 J, superando todos los criterios de aceptación mencionados anteriormente. Debido a esto, se considera que no es viable seguir intentando calificar el procedimiento de soldadura con el tratamiento de envejecimiento en la etapa de fabricación. No tiene fundamento cumplir con este requisito, ya que, aunque se logre cumplir el requisito inicial, la tenacidad al impacto seguirá disminuyendo con el tiempo. Por esta razón, se sugiere revisar el requerimiento de tenacidad del impacto del ER209 de la ET.

Una posible estrategia para mitigar la reducción en la tenacidad durante el envejecimiento es disminuir el porcentaje de ferrita principalmente mediante el control de la composición química. No obstante, esto implica riesgos, como la posibilidad de no alcanzar con el 5% mínimo requerido por ASME según el método magnético. Además, representa un desafío para el proveedor del consumible, quien no está acostumbrado a hacer coladas del ER209 con tan bajos porcentajes de ferrita.

Finalmente, al no existir información relacionada con el comportamiento de las soldaduras del ER209 en la industria nuclear, hay factores desconocidos, como la cinética de fragilización y cuánto se puede degradar la tenacidad. Se propone estudiar tratamientos térmicos de envejecimientos más largos que 100 horas, para comprender con mayor profundidad los cambios microestructurales y su relación con la disminución de la tenacidad al impacto y la fractotenacidad.

Capítulo 3

3. Caracterización frente a la corrosión intergranular del Nitronic 50

3.1. Experiencia en la industria nuclear del Nitronic 50 e IGSCC

A fines de la década de 1970, General Electric (GE) implementó el acero N50 en los pistones y tubos del accionamiento de las barras de control (CRD) de las centrales BWR comerciales [10][92]. Antes de esta modificación, los CRD se fabricaban de aceros inoxidable de la serie 300. Para obtener un material dúctil con una superficie dura y resistente al desgaste, estos aceros se sometían a un tratamiento de nitruración de 16 a 24 horas a 600°C, lo que sensibilizaba al acero tipo 304 y lo hacía susceptible a la corrosión bajo tensión en agua pura a alta temperatura (IGSCC). Por esta razón, se seleccionó el N50, de bajo carbono ($<0,04$ % p/p) y “medianamente estabilizado” (Nb, V). Además de ofrecer una mayor resistencia mecánica y mayor resistencia a la sensibilización durante la nitruración, el N50 mostró una resistencia superior a la IGSCC en comparación a los aceros 304, 304L, 316 y 316L [92].

A raíz de estos antecedentes, GE optó por fabricar todos los CRD con N50, instalando más de 2000 mecanismos. Esto incluyó tanto reemplazos de componentes en servicio como unidades nuevas para las centrales en construcción. Durante las paradas de planta, se reemplazaba entre un 10 y 20% de los CRD que habían hecho de N50, sin encontrar problemas asociados a IGSCC en la condición nitrurada, a diferencia de lo observado previamente con el acero 304. En 1994, GE afirmaba que no se conocían fallas asociadas a estos mecanismos de degradación después de 20 años en servicio [92]. Desde entonces, el N50 se ha utilizado en una variedad amplia de componentes internos, principalmente en reactores tipo BWR diseñados por GE [1][3].

Los aceros inoxidable austeníticos (ASS) son esenciales en las centrales nucleares debido a su alta resistencia a la corrosión generalizada, lo que reduce la generación de productos de

corrosión susceptibles de activarse [55]. Sin embargo, la IGSCC es una de las principales formas de degradación de estos aceros en servicio. Tradicionalmente, este fenómeno se vinculó a un estado sensibilizado, ya que los aceros no sensibilizados se consideraban inmunes a la IGSCC [1][10][93]. Actualmente, se reconoce que esta suposición no es completamente válida, ya que los ASS, independientemente de su condición metalúrgica, pueden ser susceptibles a la IGSCC. Entre los factores agravantes se pueden mencionar las tensiones residuales, la deformación en frío y la sensibilización [13][14][94].

En ensayos realizados con N50 (XM-19) no sensibilizado, se ha observado que la velocidad de propagación de fisuras por IGSCC es mayor que las aleaciones 304 y 316, y se compara a la velocidad de propagación de fisuras de estos materiales deformados hasta un 10% en frío [13]. Es razonable suponer que esto podría agravarse si el acero se encuentra sensibilizado.

Por ello, resulta fundamental detectar la sensibilización de los ASS durante la fabricación. Una de las normas más utilizadas para este propósito es la ASTM A262 [15][95]. En el proyecto de CNEA, la práctica A (A262-A) y la práctica E (A262-E) de esta norma se emplean para verificar que la zona afectada por el calor (HAZ) y el metal de soldadura (MS) no estén sensibilizados como parte de la calificación de los procedimientos de soldadura.

La motivación de este capítulo es evaluar si los ensayos de ASTM A262 prácticas A y E permiten diferenciar entre un estado sensibilizado y uno no sensibilizado en el N50 [15]. La fundamentación radica en que un ensayo que da siempre resultados aceptables no resulta útil, ya que debe ser capaz de identificar una condición no aceptable. En la experiencia de CNEA el N50 nunca ha sido rechazado por las prácticas A ni E debido a problemas asociados a sensibilización. Por otro lado, no se han encontrado estudios sistemáticos en el N50 que apliquen estas prácticas con el fin de detectar sensibilización, salvo uno realizado por GE que utilizó una versión modificada de la A262-E [10].

3.2. Sensibilización

Los aceros inoxidables deben su excelente resistencia a la corrosión a la formación espontánea de una película pasiva rica en Cr_2O_3 , generada por la exposición al aire. El cromo es el principal aleante de estos aceros y, con un contenido superior al 12% aproximadamente, facilita la formación de la capa pasiva al reducir el potencial de pasivación [94].

La sensibilización fue identificada en 1926 cuando Hatfield observó ataque intergranular (IGA) en un tanque de acero inoxidable que contenía ácido sulfúrico con sulfato de cobre. Para detectar material que podría fallar en servicio usó una solución de ácido sulfúrico al 8% con sulfato de cobre, que dio origen al primer ensayo para detectar IGA [95]. En 1930, Strauss, Schottky, Bain y otros investigadores determinaron que la IGA es causada por la precipitación de carburos ricos en cromo (del orden de 70% p/p) en los bordes de grano austeníticos [93][95]. Esto genera, zonas empobrecidas en cromo, que se disuelven preferencialmente, causando IGA como se muestra en el esquema de la Figura 3. 1 [93]. Este fenómeno se denominó sensibilización dado que el acero es “sensible” a padecer IGA. Esta teoría, es la más aceptada, ya que permite explicar una gran cantidad de aspectos de la experiencia práctica, como por ejemplo, las medidas para evitar la sensibilización (sección 3.2.2) [9][37][94].

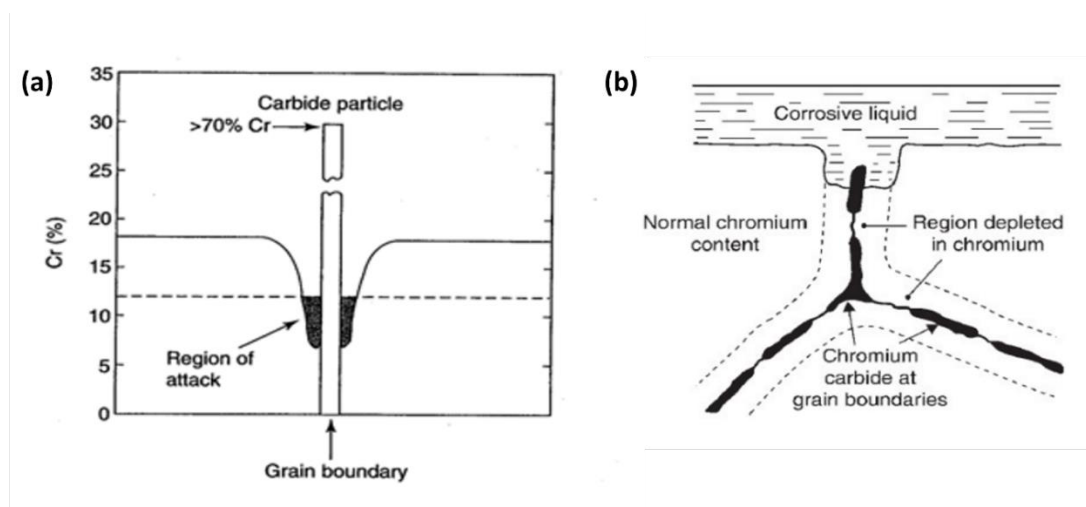


Figura 3. 1: (a) Empobrecimiento de cromo alrededor del borde de grano debido a la precipitación de carburos[9]. (b) Esquema de IGA en acero sensibilizado [37].

La sensibilización en los ASS ocurre cuando se exponen a temperaturas entre 430 y 870 °C [1][96]. Dado que el cromo tiene una alta afinidad por el carbono, los enfriamientos lentos o calentamientos en el rango de precipitación favorecen la aparición de carburos ricos en cromo, principalmente, del tipo $M_{23}C_6$, donde $M = Cr, Fe, Ni, Mo$ [37].

La precipitación de carburos es un fenómeno que depende del tiempo y la temperatura, y está controlada por la difusión del carbono a bajas temperaturas (< 600°C) y su solubilidad a altas temperaturas (TL) [3][9]. La Figura 3. 2 presenta un diagrama de precipitación-tiempo-temperatura (TTP) para los carburos $M_{23}C_6$ en un acero 304. Es importante destacar que un acero sensibilizado no necesariamente va a sufrir IGA. Para ello, se deben cumplir dos condiciones: primero, es necesario que exista un medio corrosivo con un potencial suficientemente elevado para promover el IGA y segundo, debe haber un camino continuo y preferencial para el avance de la corrosión a través de los bordes de grano. Por esta razón en la Figura 3. 2 se muestran tanto un diagrama TTP como otro asociado al IGA.

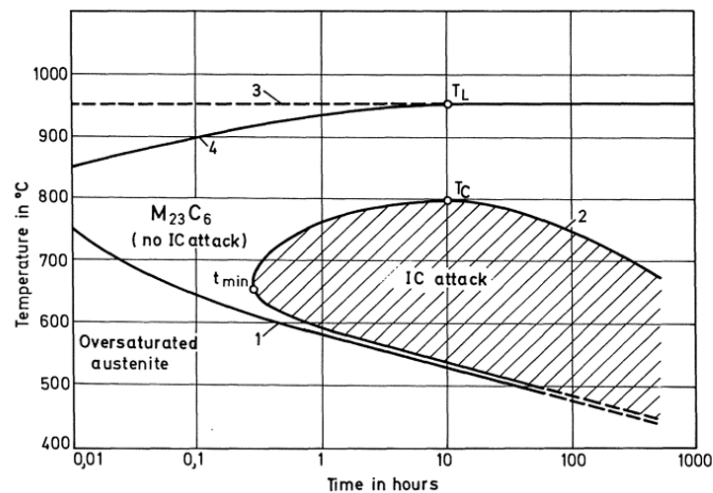


Figura 3. 2: Diagrama de precipitación y de IGA en acero 304. Composición química en % p/p: C= 0,042, Si= 0,59, Mn= 1,23, Cr= 17,46, Ni= 10,58, N= 0,046 [37].

Los diagramas TTP e IGA son aproximados, ya que los tiempos de precipitación varían según la composición química, contenido de ferrita delta, tamaño de grano y la deformación en frío. Sin embargo, el factor más relevante en la sensibilización es el contenido de carbono. La solubilidad de este elemento en la austenita es de aproximadamente 0,006% p/p a temperatura ambiente,

aunque los ASS generalmente contienen alrededor del 0,06% p/p. Esta sobresaturación en solución sólida es la fuerza impulsora para la precipitación [37][94].

Por lo mencionado anteriormente, la etapa final de fabricación de los ASS incluye un tratamiento térmico de solubilización (SA) entre 1025 y 1100 °C [17][25], con el objetivo de disolver los carburos precipitados y fases intermetálicas indeseadas [37]. Este estado se mantiene debido a un temple en agua, asegurando que los elementos de aleación permanezcan en solución sólida a temperatura ambiente [93]. Como la difusividad de la mayoría de los elementos es limitada a temperaturas relativamente bajas (< 400°C). Esta condición de no equilibrio puede mantenerse prácticamente ilimitadamente, salvo que se exponga al acero nuevamente en el rango de temperaturas de precipitación [93].

3.2.1. Efecto de la composición química

La composición química influye en la precipitación de carburos y en su consecuente resistencia a la sensibilización. Esto ha dado origen a dos tipos de ASS. El primer tipo, son los grados estabilizados que contienen Nb y Ti, conocidos desde 1930 [23]. Estos elementos son más afines a formar carburos que el cromo, lo cual reduce los riesgos de sensibilización [95]. El segundo tipo son los grados L, que tienen un porcentaje de carbono menor al 0,03 % p/p. Disminuir el porcentaje de este elemento aumenta considerablemente los tiempos para que inicie la precipitación, debido a la reducción en la fuerza impulsora [1][25][94][98][99].

Otros elementos, como el nitrógeno, retrasan la formación de carburos. Su efecto depende del porcentaje en peso, ya que después de cierto límite, su adición es perjudicial, puesto que es posible que precipiten nitruros de cromo, lo cuales tienen el mismo efecto en la sensibilización que los carburos [99][101][102]. El cromo no influye directamente en la precipitación de carburos, pero sí en la sensibilización, ya que para aceros de alto cromo es más difícil tener una zona empobrecida de cromo en el borde de grano [37]. En la Figura 3. 3 se presentan algunos diagramas relacionados al IGA y a lo descrito en esta sección.

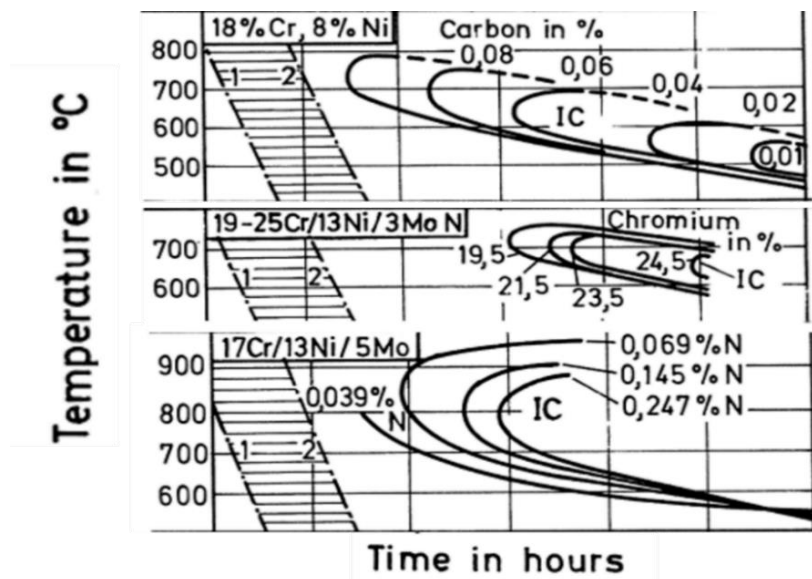


Figura 3. 3: Diagramas de sensibilización que muestran la influencia del carbono, cromo y nitrógeno [37].

3.2.2. Prevención de la sensibilización

En la práctica, la sensibilización durante la fabricación se presenta en la HAZ debido a los ciclos térmicos de la soldadura o durante los tratamientos térmicos [3][4][6]. Durante el servicio, ocurre en los rangos normales de precipitación (430 a 870°C) y, aún en rangos de temperatura menores (< 430°C), fenómeno conocido como *low temperature sensitization* que puede afectar algunos componentes durante la operación de centrales nucleares [1][55].

Los siguientes son los métodos usuales que se utilizan para minimizar o prevenir la sensibilización en los ASS:

- Seleccionar materiales base y consumibles de soldadura de bajos contenidos de carbono (304L, 308L, 316L, entre otros), los cuales son generalmente inmunes a los ciclos térmicos comunes durante la fabricación.
- Usar aceros estabilizados con la adición de Nb y Ti (347 y 321, respectivamente) [95].
- Aplicar bajos calores aportados en la soldadura y bajas temperaturas entre pasadas, con el objetivo de aumentar la velocidad de enfriamiento [9][96].

- Realizar un tratamiento térmico de solubilización después de una exposición a temperatura en el rango de precipitación. Sin embargo, esta opción es poco práctica en la mayoría de los casos, por ejemplo, debido a las distorsiones geométricas causadas por el enfriamiento rápido en estructuras soldadas.

3.2.3. Métodos para detectar la sensibilización

3.2.3.1. Norma ASTM A262

La norma ASTM A262 (A262) es una de las más utilizadas para evaluar la susceptibilidad a la corrosión intergranular de los ASS [95]. En la actualidad se compone de 5 prácticas:

- Práctica A: Test de ácido oxálico al 10% p/p - Test de Streicher.
- Práctica B: Test de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 50% v/v con sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) al 0,04 % p/v - Test de Streicher.
- Práctica C: Test de ácido nítrico (HNO_3) al 10% v/v - Test de Huey.
- Práctica E: Test de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 16% p/p, sulfato de cobre (CuSO_4) al 6 % p/p y granallas de cobre - Test de Strauss.
- Práctica F: Test de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 50% v/v, sulfato de cobre (CuSO_4) al 10 % p/v y granallas de cobre.

La presencia o ausencia de corrosión intergranular en algunos de estos ensayos no es una medida de la performance del material en el medio en el que estará en servicio. Tampoco se pueden predecir otras formas de corrosión como picado o corrosión bajo tensión [95].

3.2.3.1.1. Práctica A – Test de ácido oxálico

Este ensayo fue introducido en 1949 como una herramienta rápida para la selección de materiales aceptables. En la década de 1950, dada la alta y urgente demanda de los ASS, el test de ácido oxálico fue incluido para su uso conjunto con la práctica A-262-C, en 1952, y con la A-262-E, en 1955 [95][104]. En ese contexto, los ensayos tradicionales en ácido nítrico (A262-C)

duraban 10 días y, si se consideraban los tiempos de preparación de muestras, una partida de material podía tardar 2 o 3 semanas en despacharse [95].

El ensayo de la práctica A consiste en efectuar un ataque electroquímico en una solución de ácido oxálico al 10 %, a temperatura ambiente. La muestra, previamente pulida, se polariza anódicamente aplicando una densidad de corriente de 1 A/cm^2 durante 1,5 minutos [15]. Estas condiciones de ataque agresivas se seleccionaron para sobreatacar la superficie y facilitar la clasificación de la estructura mediante el microscopio óptico por personal no especializado [95]. En esta práctica, los carburos y nitruros de cromo se disuelven preferencialmente, permitiendo evaluar cualitativamente el empobrecimiento de cromo en los bordes de grano, mientras que los (C,N)Ti y (C,N)Nb no se disuelven, lo que permite su aplicación en grados estabilizados [93][105].

El ensayo con ácido oxálico es rápido, sencillo y económico, pensado para aprobar materiales considerados aceptables. Las microestructuras resultantes se comparan con imágenes de la norma y se clasifican como "aceptables" o "sospechosas". Una muestra "sospechosa" no se rechaza directamente, sino que se debe someter a otra de las prácticas de la A-262 [95][107]. La clasificación de las microestructuras según la norma puede verse en la Figura 3. 4 para materiales forjados:

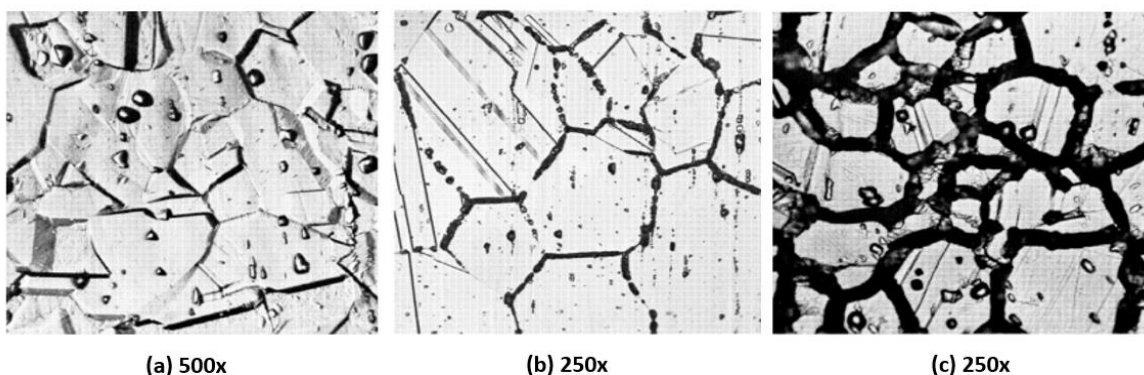


Figura 3. 4: (a) Microestructura Step, (b) Microestructura dual y (c) Microestructura ditch.

(a) Microestructura Step (escalones): En ausencia de precipitados de carburo de cromo, las diferencias en la velocidad de ataque entre granos orientados de manera diferente resultan en

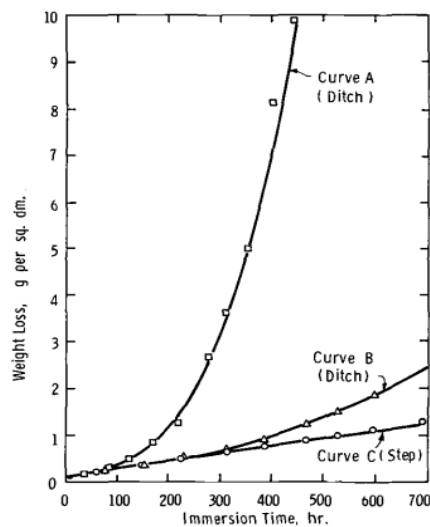
escalones en los bordes de grano. Esta microestructura corresponde a una muestra no sensibilizada aceptable.

Cuando hay precipitados de carburos de cromo, la intensidad del ataque depende de la cantidad y distribución de carburos:

(b) Microestructura Dual: Se presenta cuando las trincheras no rodean completamente uno o más granos. La microestructura se considera aceptable.

(c) Microestructura Ditch (trincheras): Aparece si uno o más granos tienen sus bordes completamente atacados. Esta condición se clasifica como sospechosa.

La clasificación de las microestructuras se fundamenta en resultados experimentales y comparativos con otras prácticas de la norma para el mismo tipo de acero. En los grados 304, las microestructuras step o dual son aceptables, ya que no presentan IGA significativo en ensayos prolongados en ácido nítrico [95]. Por el contrario, las microestructuras ditch presentan tasas de corrosión variables, lo que requiere una evaluación adicional. Un ejemplo de esto se observa en La Figura 3. 5, aunque las muestras B y C tienen microestructuras tipo ditch, la muestra B presenta velocidades de corrosión en ácido nítrico (A262-C) que son aceptables [95].



(a) 0.06 percent carbon, heated 1 h at 677 °C.
(b) 0.022 percent carbon, heated 1 h at 677 °C.
(c) Solution-annealed condition.

Figura 3. 5: Pérdida de peso en ensayo de ácido nítrico al 65 %, aceros tipo 304 y 304L.

En contraste, en los grados 316 una microestructura *step* puede presentar velocidades de corrosión altas y resultar inaceptable bajo la práctica C, debido a la precipitación de la fase sigma que se disuelve preferencialmente durante el ensayo [95]. Esto resalta que la norma permite aplicar las prácticas en conjunto, siempre y cuando se haya verificado previamente que la aleación lo permite.

3.2.3.1.2. Práctica E – Test de Strauss

El ensayo propuesto por Strauss en 1930 se utilizó para detectar IGA y fue adoptado principalmente por europeos y soviéticos [104][105]. Consiste en exponer las muestras a una solución en ebullición compuesta por 16 % p/p de H_2SO_4 , 6 % p/p de $CuSO_4$ y granallas de cobre en contacto, durante al menos 15 horas. Posteriormente, la muestra se pliega 180° sobre un punzón de diámetro igual al espesor de la muestra [15].

La práctica E es cualitativa, ya que emplea un criterio de aceptación o rechazo basado en la aparición de fisuras observadas a bajos aumentos (5 a 20x), según lo indicado en la Figura 3. 6. La presencia de fisuras es un indicador de sensibilización, pero no se basa en un valor cuantitativo, como ocurre en las otras prácticas de la A262 que miden pérdida de peso [15]. Esta característica de “pasa o no pasa” ha llevado a que las guías de la NRC, así como el proyecto de CNEA utilicen tanto la práctica A como la práctica E para evaluar la sensibilización en los ASS [105].

Algunos consideran a la práctica E como un ensayo subjetivo debido a su método de evaluación. En la Figura 3. 7 se presentan los resultados de un *round robin* realizado en 1978, en el que participaron 42 evaluadores [108]. Los resultados muestran que, a medida que el tiempo de ebullición en el medio de ensayo es mayor, las evaluaciones tienden a coincidir en que las muestras están sensibilizadas. Esto sugiere que un mayor tiempo de exposición incrementa el IGA, medido metalográficamente como la profundidad de ataque, lo cual reduce la

incertidumbre en la evaluación. El tiempo de exposición de la A262-E (2021) es de 15 horas [2], mientras que, antes de 2002, era de 24 horas o más [5].

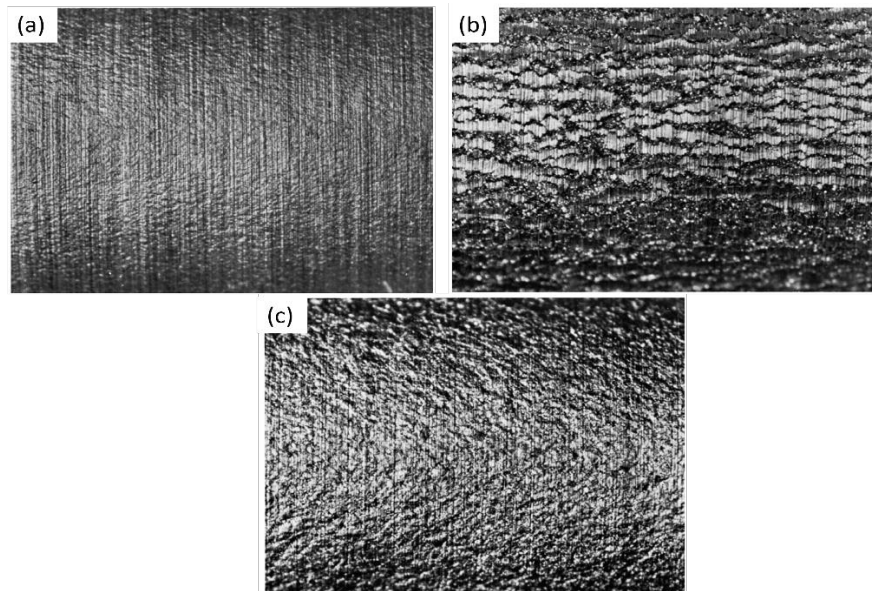


Figura 3. 6: Extraído de la práctica E de A-262, escala a 20X [95].

(a) Muestra aceptable (b) Muestra rechazable: Fisuras producidas por IGA y (c) Muestra dudosa: piel de naranja, es objetable la evaluación, se debe proceder a realizar una metalografía.

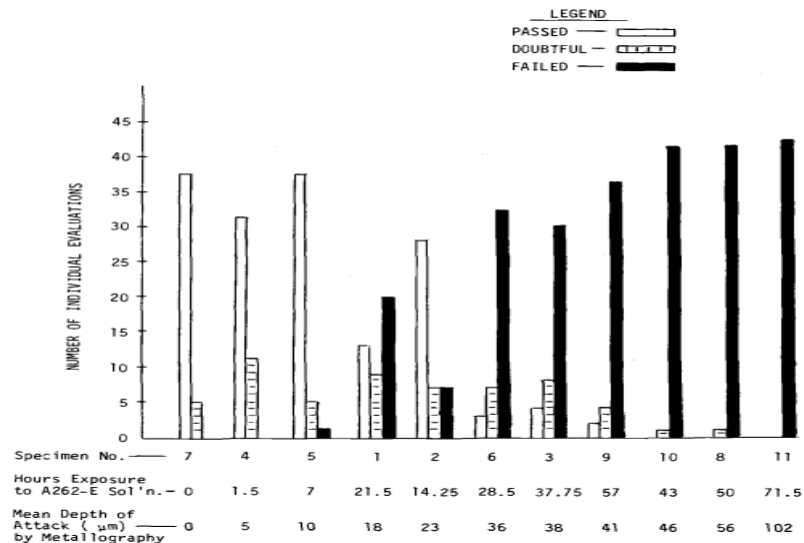


Figura 3. 7: Resumen de 42 evaluaciones individuales de la A262-E en especímenes sensibilizados de acero inoxidable 304 por 2 horas a 675°C [108].

La práctica E no emplea la pérdida de peso como criterio de susceptibilidad al IGA, ya que ésta suele ser mínima durante el ensayo. Los especímenes sensibilizados no suelen verse atacados después del ensayo [110]. Por esta razón, los especímenes se pliegan o se rompen de una manera determinada para revelar el ataque intergranular [15][110].

El diámetro de mandril y el espesor de la muestra influyen en el porcentaje de deformación alcanzado en la fibra más externa en el plegado (sometida a tracción) según la Ecuación 3. 1, siendo “ε” el porcentaje de deformación, “e” el espesor de muestra y “D” el diámetro del mandril [44]. Se interpreta que el objetivo del plegado es abrir en forma de fisuras las zonas que sufrieron IGA.

$$\varepsilon = \frac{e}{D + e} * 100$$

Ecuación 3. 1

En la Tabla 3. 1 se presenta un resumen de varias normas internacionales que tienen ligeras variaciones respecto de la A262-E. Las más destacables son el tiempo de exposición en la solución corrosiva y el ángulo y diámetro del punzón de plegado.

Tabla 3. 1: Comparación de condiciones de ensayo similares a la A262-E, extraído de la norma ISO 3651-2 [111].

National standard	Sensitizing treatment	Exposure duration	Angle of bending	Bending mandrel diameter	Examination magnification
prEN ISO 3651-2	700 °C for 30 min ¹⁾	20 h ²⁾	> 90°	≤ t	approx. 10 ×
ASTM A262:1993a	650-675 °C for 60 min	24 h	180°	t	5-20 ×
BS 5903:1980	unspecified	24 h	90°	t	≤ 10 ×
DIN 50914:1984	700 °C for 30 min	15 h	90°	4t	6-10 ×
NF A 05-159:1981	700 °C for 30 min (T1)	20 h ²⁾	90°	t	≤ 10 ×
SIS 117105:1977	unspecified	20 h	90°	t	10 ×
JIS G0575:1970	650 °C for 120 min	16 h	180°	approx. t	5-15 ×
1) Proposed sensitization treatment (T1).					
2) It is acceptable, in certain circumstances, to extend the duration to 24 h.					

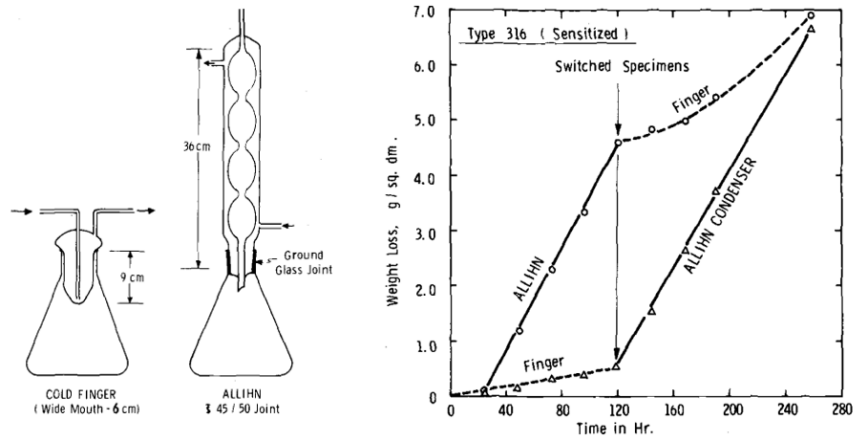


Figura 3. 8: Efecto del tipo de condensador en la corrosión de dos muestras sensibilizadas de acero inoxidable tipo 316. Ensayo sin contacto del cobre metálico con las muestras.

Respecto al ensayo, quedan dos variables por discutir. La primera, es sobre el uso de las granallas de cobre, las cuales alteran el potencial de corrosión del acero inoxidable en la dirección activa (dirección menos noble). Originalmente, se utilizaron para reducir el tiempo de ensayo de 200 a 48 horas [95][110][111]. La segunda es el tipo de condensador del ensayo. En la Figura 3. 8 se muestra los dos tipos de condensadores usados en la norma ASTM A262: el condensador tipo dedo frío (utilizado en la práctica B) y el condensador Allihn, que podría ser otro que no permita el ingreso del aire a la solución. Como puede observarse, el IGA es mayor con el condensador Allihn que con el dedo frío, por lo cual este es el utilizado en el ensayo [15][95]. Esto se debe a que el dedo frío permite una mayor concentración de oxígeno en el condensado, lo que promueve la pasividad del acero, en comparación al condensador Allihn [95][110].

Finalmente, con el condensador Allihn, la velocidad de corrosión es la misma con los especímenes en contacto o sin contacto con cobre, como se puede observar en la curva con burbujeo de nitrógeno en la Figura 3. 9 [15][95][110]. Sin embargo, en la A262-E es mandatorio que el cobre esté en contacto con la superficie de las muestras [15].

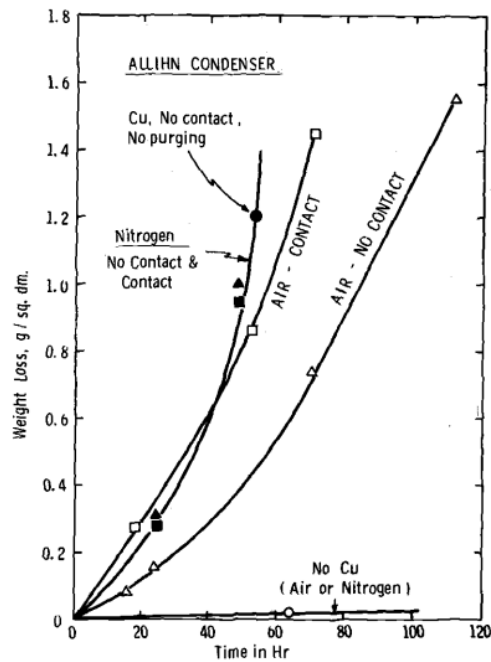


Figura 3. 9: Influencia del efecto del cobre y purga de gases en la solución sobre la pérdida de peso del acero sensibilizado tipo 316 en condensador Allihn.

3.2.3.2. Práctica E modificada – Nitronic 50

Debido a las críticas sobre el método de evaluación de la A262-E, GE propuso una modificación para reducir la variabilidad del ensayo [10][108][111]. La práctica E modificada (A262-E-M) introduce un enfoque cuantitativo, midiendo la profundidad de penetración por corrosión intergranular a través del cambio aparente de la resistencia a la tracción [111]. Para ello, se realizan ensayos de tracción en aire en dos muestras con el mismo tratamiento térmico, pero una de ellas sometida previamente a la solución de la práctica E durante tres períodos de 72 horas, como se esquematiza en la Figura 3. 10 [108].

En la Figura 3. 11 (a) se presenta el diagrama tiempo-temperatura-sensibilización del N50 utilizando la A262-E-M. El criterio de falla se establece por la fractura intergranular de las probetas de tracción en aire después de la ebullición en el medio ácido [10]. Además, GE aplicó la modificación de la A262-E para correlacionarla con ensayos a tracción lenta en agua pura a alta temperatura (CERT). En el caso del N50, encontraron una excelente correlación entre la falla intergranular en los ensayos CERT y el diagrama de sensibilización de la A262-E-M, como se

muestra la *Figura 3. 11 (b)*. No obstante, esta correlación varía según el material: en algunos casos, la A262-E-M resulta más severa, mientras que en otros lo es el CERT [10][114].

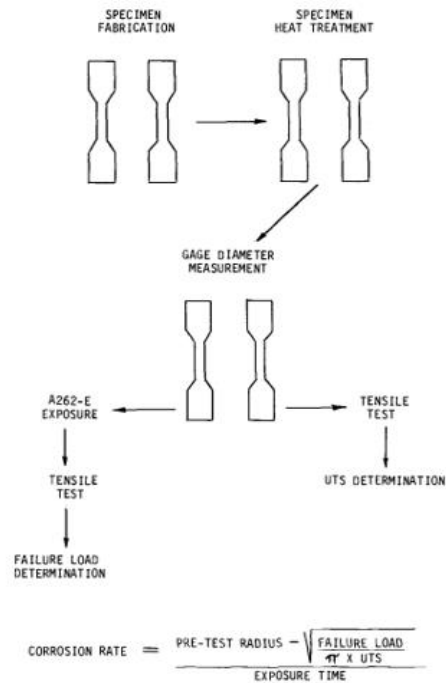


Figura 3. 10: Método de cuantificación de los resultados de la práctica E modificada, mediante el cambio en la resistencia a la tracción

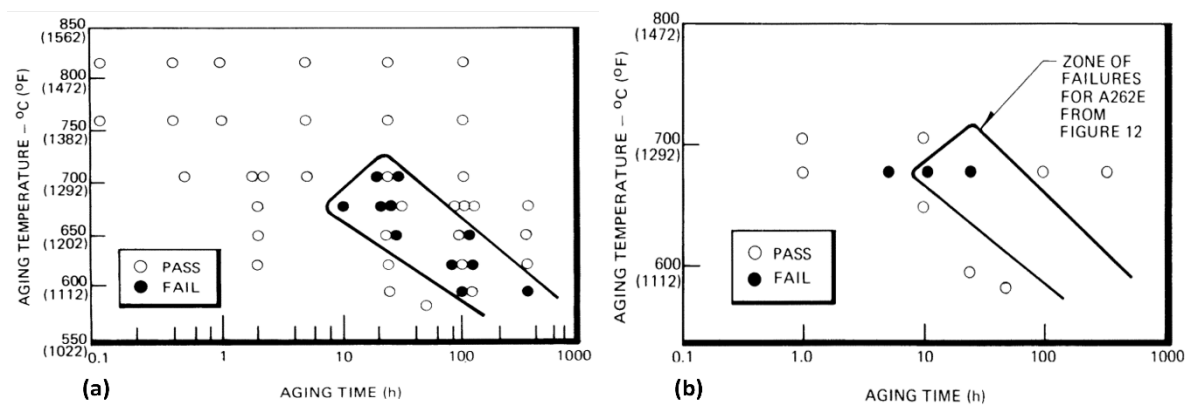


Figura 3. 11: Comparación entre (a) Diagrama de sensibilización de la A262-E modificada y (b) Diagrama de tracción lenta en agua pura a 288 °C [108].

Finalmente, la Figura 3. 12 muestra un diagrama de sensibilización que compara el comportamiento del N50 (XM-19) con el acero 304L.

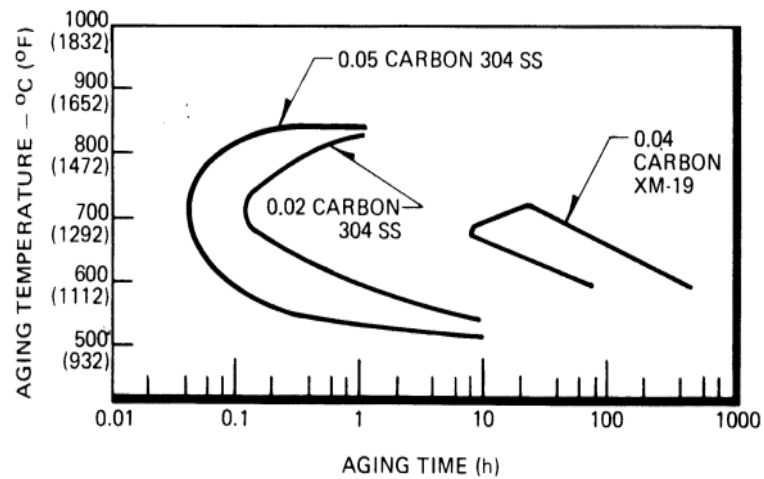


Figura 3. 12: Diagrama tiempo-temperatura-sensibilización del N50 y el 304 medido con la A262-E-M.

3.2.3.3. Ensayos de Reactivación Potenciocinética de Doble Lazo (**DL-EPR: Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation**)

El Ensayo de Reactivación Potenciocinética de Lazo Simple (SL-EPR), desarrollado 1978, es un método no destructivo diseñado originalmente para medir el grado de sensibilización (DOS) en la HAZ de las soldaduras circunferenciales de cañerías tipo 304 y 304L de centrales tipo BWR [116][119]. El desarrollo de este método se debe a que la evidencia de aquellos años demostraba que los ASS con una “moderada” sensibilización podían ser susceptibles a IGSCC [111][115][116].

Por su parte, la técnica de Ensayo de Reactivación Potenciocinética de Doble Lazo (DL-EPR), también no destructiva, comparte similitudes con el EPR, pero no requiere una superficie pulida a espejo, simplificando su ejecución [116]. Este ensayo está estandarizado por la norma ISO 12732 para aceros inoxidable y aleaciones base níquel [117].

El ciclo del ensayo DL-EPR se ilustra en la Figura 3. 13, comienza con la medición del potencial de corrosión (E_{corr}) por 5 minutos, seguido de un barrido anódico hasta un potencial de

pasividad +300 mV vs SCE. Finalmente, se invierte el sentido del barrido hacia potenciales catódicos (barrido de reactivación), regresando al Ecorr [117]. Ambos barridos se realizan a una velocidad entre 2 y 15 V/h [117]. Los materiales no sensibilizados no presentan pico de reactivación, mientras que los materiales sensibilizados sí. El DOS se obtiene como el cociente entre la corriente del pico de reactivación (I_r) y la máxima corriente del barrido anódico (I_p), según la Ecuación 3. 2:

$$DOS = \frac{I_r}{I_p} * 100$$

Ecuación 3. 2

El valor de DOS es proporcional a la severidad de la sensibilización del acero. En el pasado, se exploraron diversas formas de determinar el DOS aplicando los métodos de la A262, como el caso de la práctica A, donde se intentaba calcular el porcentaje de bordes de grano con ataque tipo ditch respecto del total [99][111]. Sin embargo, a la actualidad los únicos métodos que se utilizan para obtener un DOS son el ensayo de simple lazo, SL-EPR, y el ensayo de doble lazo, DL-EPR.

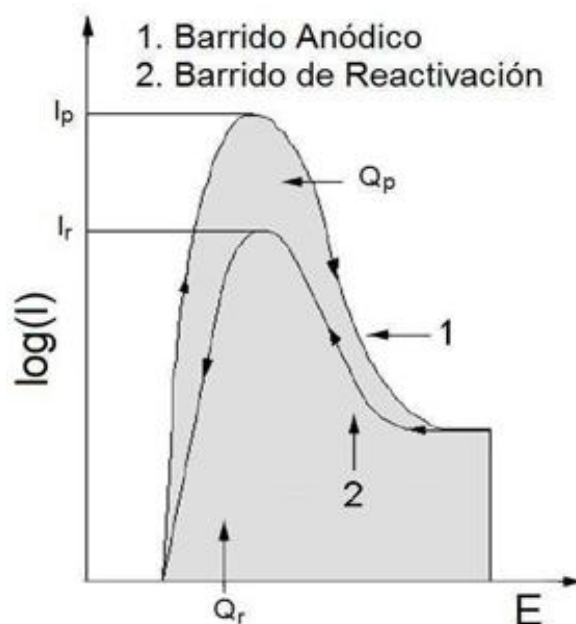


Figura 3. 13: Esquema modificado del ensayo de DL-EPR de la norma ISO 12732 [117].

La composición de la solución del ensayo DL-EPR depende del material a ensayar, permitiendo opciones entre 0,5 y 2,5 M de H_2SO_4 y 0,001 a 0,05 M de KSCN, y una velocidad de ensayo entre 2 y 15 V/h. Para los ASS tipo 304, 321 y 347, la norma ISO 12732 establece las condiciones de ensayo: una solución de 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN, con barridos a una velocidad de 6 V/h y a 25 °C [115][116][117]. Para otros grados de aceros inoxidable y aleaciones base níquel se deben optimizar las condiciones de ensayo [117][122][123][125][126].

La Tabla 3. 2 es una guía general para la interpretación de resultados según ISO 12732, donde se incluye una correlación con las otras prácticas de la norma ASTM A262 para los grados 304, 321 y 347 [117]. Debe aclararse que, debido a la amplia variedad de aplicaciones y grados de los ASS, el valor de DOS aceptable debe consensuarse entre las partes.

Tabla 3. 2: Valores de referencias del grado de sensibilizado con los ensayos de A262 para grados 304, 321 y 347.

DOS (%)	Interpretación general del grado de sensibilizado
< 1	No sensibilizado
1 a 5	Levemente sensibilizado (Podría pasar los tests de Streicher, Strauss y Huey)
> 5	Sensibilizado (Podría fallar los tests de Streicher, Strauss y Huey)

3.3. Objetivos

1. Evaluar la capacidad de distinguir entre un estado sensibilizado y uno no sensibilizado en el material base de Nitronic 50, mediante la aplicación la práctica A y la práctica E de la norma ASTM A262.
2. Explorar la aplicación del ensayo DL-EPR como complemento cuantitativo a las prácticas A262-A y A262-E.

3.4. Procedimiento experimental

3.4.1. Materiales empleados

En esta sección se describen los materiales utilizados y la nomenclatura correspondiente. La composición química de cada uno de ellos se presenta en la Tabla 3. 3. Se incluyó al SA-240 304L, ampliamente estudiado y verificado, como material testigo para validar los resultados.

Tabla 3. 3: Composición química de los materiales utilizados en este capítulo.

	C	N	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S
N50 (1)	0,063	0,269	21,56	11,35	2,14	4,80	0,322	0,035	0,008
304L (2)	0,025	0,035	18,2	8,3	0,01	1,55	0,34	0,022	0,007

(1) Determinado en la sección 2.5.0.

(2) Determinado por espectroscopía de chispa en laboratorio externo.

○ **N50 SA (Nitronic 50 del tabique número 9 recorte A)**

El material tiene la misma historia de fabricación detallada en la sección 2.4. Corresponde a material base del tabique 9, con tratamiento térmico industrial de solubilizado a 1065°C (SA).

○ **Acero 304L SA (304L SA)**

Corresponde a material base de la denominación SA-240 304L con un espesor de 10 mm y tratamiento térmico industrial de solubilizado a 1035°C (SA).

3.4.2. Tratamientos térmicos

En el laboratorio, se realizaron tratamientos térmicos (TT) de sensibilización a los materiales tal como se recibieron. Inicialmente, los TT se hicieron en un horno tubular adaptado con una bomba de vacío mecánica y una bomba difusora, como muestra la Figura 3. 14. No fue necesario encapsular las probetas con argón, ya que el sistema de vacío permite obtener una atmósfera inerte con un vacío dinámico del orden de 10^{-6} Torr (0,001 Pa). Posteriormente, se

concluyó que la atmósfera controlada no era necesaria, y los tratamientos posteriores se realizaron en una mufla sin protección.



Figura 3. 14: Horno con atmósfera de vacío utilizado para los tratamientos térmicos.

En la Tabla 3. 4 se resumen de los tratamientos térmicos realizados y su respectiva nomenclatura. Estos incluyen un tratamiento de 20 horas a 620°C, utilizado en los ensayos de corrosión de la compra de los tabiques de Nitronic 50. Por otro lado, los tratamientos a 675°C se seleccionaron debido a que, a esta temperatura, la precipitación de carburos ocurre rápidamente. En el caso del N50, la nariz de la curva de precipitación se encuentra en este rango (Figura 3. 11). El tratamiento de 1 h a 675°C es un procedimiento estándar para grados L y estabilizados, empleado para verificar la resistencia a la sensibilización y evaluar su aptitud para la soldadura, que ha demostrado su eficacia en la prevención de fallas por IGA [95]. Además, sirve como criterio de referencia y orden de mérito entre aceros, como el caso del N50 [28][29].

El objetivo de los tratamientos térmicos de hasta 24 horas a 675°C es garantizar que el N50 esté sensibilizado y determinar si es posible detectarlo con las prácticas A262-A y A262-E. Los tratamientos térmicos de sensibilización se realizaron en la División Difusión y Tratamientos Térmicos del CAC.

Tabla 3. 4: Tratamientos térmicos realizados en los metales base con su respectiva nomenclatura.

Identificación	SA	1h 675 °C	3,5h 675 °C	8h 675 °C	12h 675 °C	24h 675 °C	20h 620 °C
TT	Industrial de	1 hora	3,5 horas a	8 horas	12 horas	24 horas	20 horas
	solubilizado	a 675 °C	675 °C	a 675 °C	a 675 °C	a 675 °C	a 620 °C

3.4.3. Métodos utilizados para detectar sensibilizado

3.4.3.1. Práctica A – ASTM A262

Las probetas se pulieron hasta obtener una superficie pulida a espejo, según el procedimiento descrito en la sección 2.4.3.2. Para realizar el ensayo según A262-A se utilizó una celda de aplicación *in situ*, donde la muestra a ensayar funciona como ánodo y una barra de grafito como cátodo [127]. Se preparó una solución de ácido oxálico al 10%, y el ataque metalográfico se realizó bajo campana con una corriente de 1 A/cm² durante 90 segundos. Estos ensayos se realizaron en la División Corrosión Básica del CAC.

3.4.3.2. Práctica E – ASTM A262

3.4.3.2.1. Corte de probetas

Las probetas de N50 se extrajeron de la superficie del recorte (cara expuesta al medio) caracterizado en la sección 2.5.1.1.2, evitando realizar cortes que se adentren en la dirección del espesor. Esto se hizo con el propósito de minimizar la presencia de ferrita delta. Las dimensiones aproximadas de las probetas fueron 63 mm de largo, 20 mm de ancho y 6 mm de espesor, cortadas en la dirección T-L. Posteriormente las probetas se desbastaron hasta un tamaño de lija #600.

De manera similar, las probetas de 304L se extrajeron con dimensiones similares, orientadas en la dirección T-L de la chapa.

3.4.3.2.2. Ensayo práctica E

Se preparó una solución compuesta por 16 % p/p de H_2SO_4 + 6 % p/p CuSO_4 , asegurando una relación mínima de 8 mL por cada cm^2 de superficie de probeta. La adición de cobre se realizó mediante cortes de una barra y alambre. Las muestras se expusieron a esta solución entre 20 y 24 horas, contabilizados a partir del momento en que la solución comenzó a hervir. En la Figura 3. 15 se muestra la celda diseñada para realizar estos ensayos.

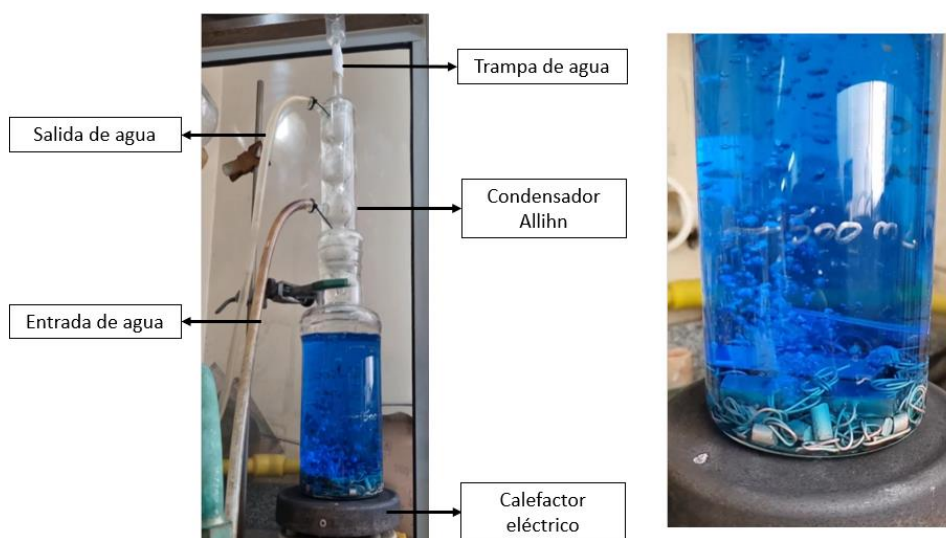


Figura 3. 15: Celda utilizada para el ensayo de la A262-E.

Después de la exposición en el medio ácido en ebullición, las muestras se plegaron a 180° utilizando un punzón cuyo diámetro era aproximadamente igual al espesor de las probetas, como se muestra en la Figura 3. 16. La evaluación se realizó con lupa y en el SEM. Las muestras se pulieron hasta papel de lija #2500 con el objetivo de facilitar las observaciones. Finalmente, algunas de los plegados se cortaron para observar la penetración de la corrosión en el espesor por metalografía.

La ejecución de todos los ensayos, a excepción de los plegados se realizaron en la División Corrosión Básica del CAC.

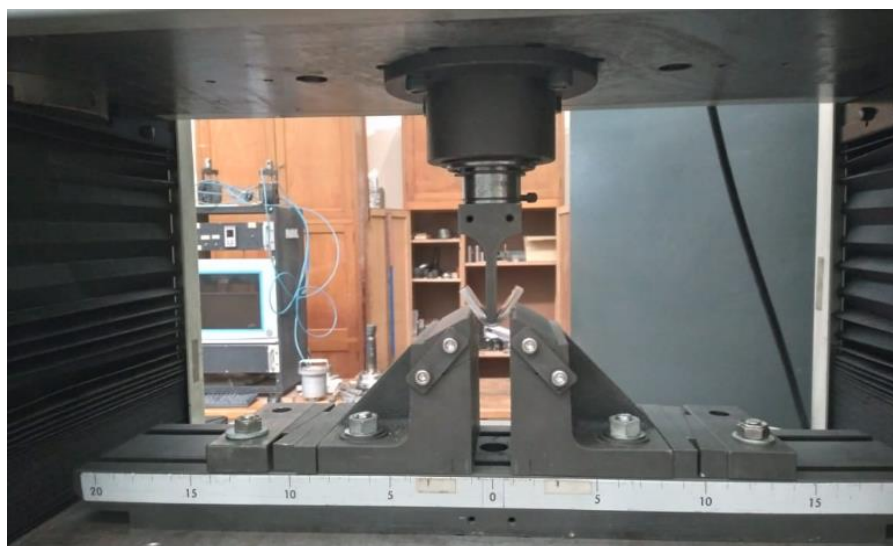


Figura 3. 16: Plegado de muestras A262-E. Realizado en la División Materiales Avanzados.

3.4.3.3. Ensayos de Reactivación Potenciocinética de Doble Lazo (DL-EPR)

Adicionalmente a las prácticas A262-A y A262-E, se realizaron ensayos de DL-EPR. Los especímenes se recubrieron con esmalte, dejando la cara expuesta al medio en servicio (dirección L-T). Las probetas se lijaron con papel abrasivo de SiC hasta malla #600 y se limpiaron con alcohol.

Los ensayos se realizaron siguiendo las condiciones de ensayo de la norma ISO 12732, utilizando una solución de ensayo de H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,01 M. Se aplicó una limpieza catódica a $-1,2 V_{\text{MMS}}$, tras la cual se midió el E_{CORR} por cinco minutos. A continuación, se efectuó un barrido anódico de potenciales desde dicho potencial hasta $-0,1 V_{\text{MMS}}$. Al alcanzar este potencial de pasividad, se invirtió el sentido del barrido de potenciales, finalizando al llegar nuevamente a E_{CORR} . Los barridos se realizaron a una velocidad de 6 V/h y la temperatura de ensayo fue 30 °C, mantenida por un termostato.

La Figura 3. 17 muestra el montaje experimental de los ensayos. Las mediciones se realizaron por triplicado usando un potenciostato Autolab modelo PGSTAT302 para el 304L y Gamry Reference 600 para el N50. Se utilizó una celda electroquímica de 500 mL adaptada para utilizar con un termostato. El electrodo de referencia fue un electrodo de Hg/HgSO_4 saturado (MMS), y

como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito. Teniendo en cuenta la experiencia previa en el grupo, los ensayos se realizaron en la solución de ensayo naturalmente aireada [102], en la División Corrosión Básica del CAC.

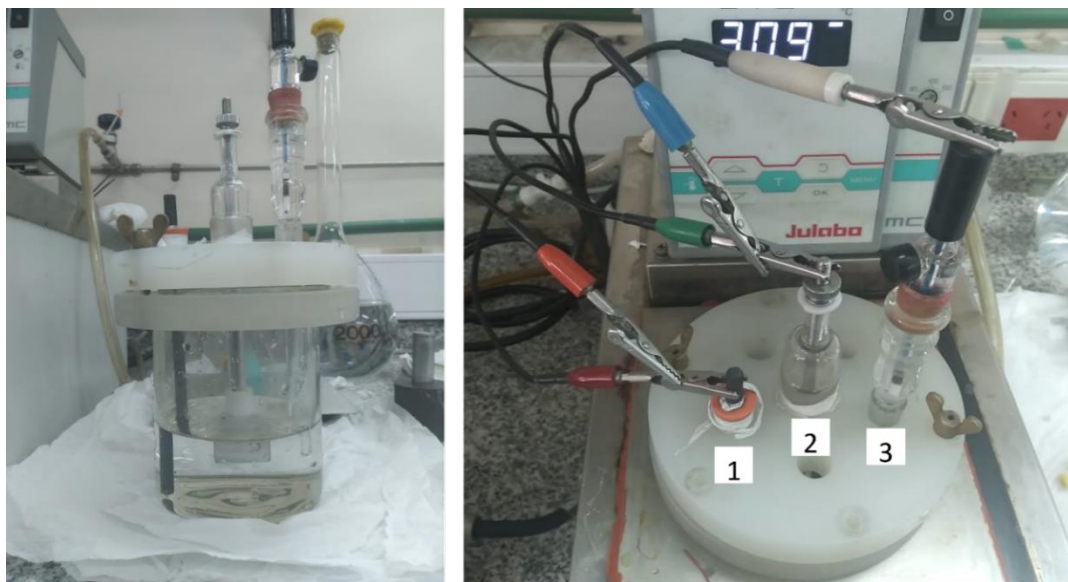


Figura 3. 17: Montaje experimental para los ensayos DL-EPR. (1) Contraelectrodo, (2) Electrodo de trabajo, (3) Electrodo de referencia MMS.

3.4.4. Capítulo 3 - Matriz experimental

En la Tabla 3. 5 se muestra la matriz experimental de los ensayos realizados en este capítulo.

Tabla 3. 5: Matriz de ensayos del Capítulo 3.

	Práctica A	Práctica E	DL-EPR
N50 SA	X	X	X
N50 1h 675	X		
N50 3,5h 675	X		
N50 8h 675	X		X
N50 12h 675	X	X	X
N50 24h 675	X	X	X
N50 20h 620	X	X	
304 SA	X	X	X
304 1h 675	X		X
304 3,5h 675	X		X
304 8h 675	X		X
304 12h 675	X	X	

3.5. Resultados

3.5.1. Caracterización microestructural

3.5.1.1. Microestructura 304L

En la Figura 3. 18 se presentan las metalografías del acero 304L. Las muestras denominadas AR corresponden a la condición *As Received*, equivalente al tratamiento de solubilizado industrial. En la micrografía (a) AR-1, tras el pulido electroquímico, se observa la presencia de ferrita delta y una estructura acicular dentro de los granos. Por su parte, la (b) AR-2 (correspondiente a la misma muestra de la micrografía AR-1) preparada mediante pulido mecánico con paño y atacada con ácido oxálico, muestra los granos austeníticos e islas de ferrita alineadas en la dirección longitudinal de la chapa, además de la reaparición de las estructuras aciculares observadas previamente en la metalografía AR-1.

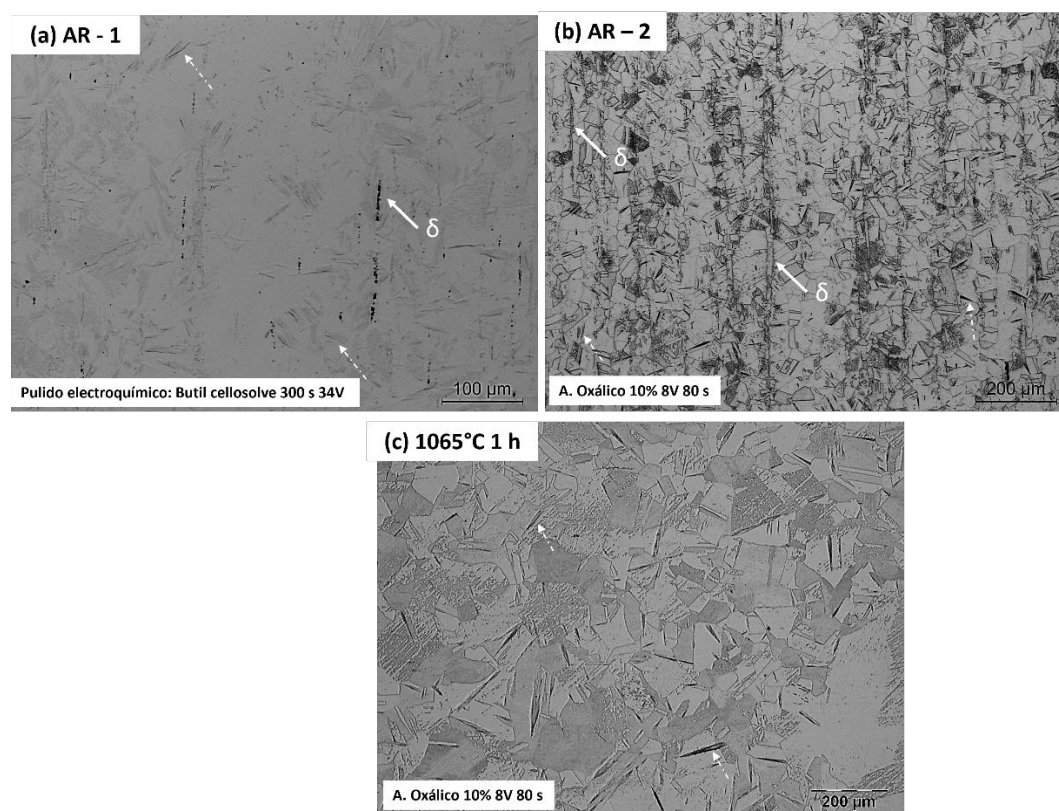


Figura 3. 18: Microestructura del acero 304L. (a) Superficie pulida electroquímicamente, (b) y (c) muestras atacadas electrolíticamente con ácido oxálico al 10%.

Debe destacarse que, los granos austeníticos no parecen completamente limpios, lo que podría indicar una preparación deficiente de las muestras [65]. Sin embargo, al utilizar distintos métodos de preparación se obtuvieron los mismos resultados.

Las estructuras aciculares observadas son similares a la martensita inducida a bajos niveles de deformación [117][118][119]. Por ello, se realizó un tratamiento de solubilización a 1065°C durante 1 hora, seguido de un temple en agua, con el objetivo de revertir estos efectos y eliminar todas las “fases indeseables”. No obstante, los resultados metalográficos fueron similares. Esta temperatura, superior a la habitual para tratar los grados 304, sólo produjo un aumento considerable en el tamaño de grano.

Dado que el acero 304 no es el objeto de estudio de esta tesis, no se profundizó en ensayos complementarios. Ante la falta de resultados satisfactorios con el tratamiento de solubilización, se decidió omitirlo y proceder directamente con los tratamientos térmicos de sensibilización en las muestras AR.

3.5.1.2. Microestructura N50

En la Figura 3. 19 se muestra la microestructura del N50 sometida a diferentes tratamientos térmicos a 675°C. En la condición SA, no se observaron precipitados en los bordes de grano. En contraste, a medida que aumentó el tiempo de exposición, comenzaron a aparecer precipitados de forma discontinua, formando, tras las 24 horas, un film casi continuo en los bordes de grano.

Debido al reducido tamaño de los precipitados y a la influencia de la matriz, no fue posible obtener diferencias cualitativas en la composición química mediante EDS. El objetivo era identificar un enriquecimiento de cromo en los precipitados respecto de la matriz.

Por otro lado, la presencia de otros precipitados, como (C,N)Ti y (C,N)Nb, sugiere que parte del carbono y nitrógeno vn en solución sólida en la matriz (sección 2.5.1.1.1). En consecuencia, la fuerza impulsora para la precipitación de carburos de cromo sería menor, ya que no todo el

carbono estaría disponible para precipitar durante los ciclos térmicos en el rango de sensibilización.

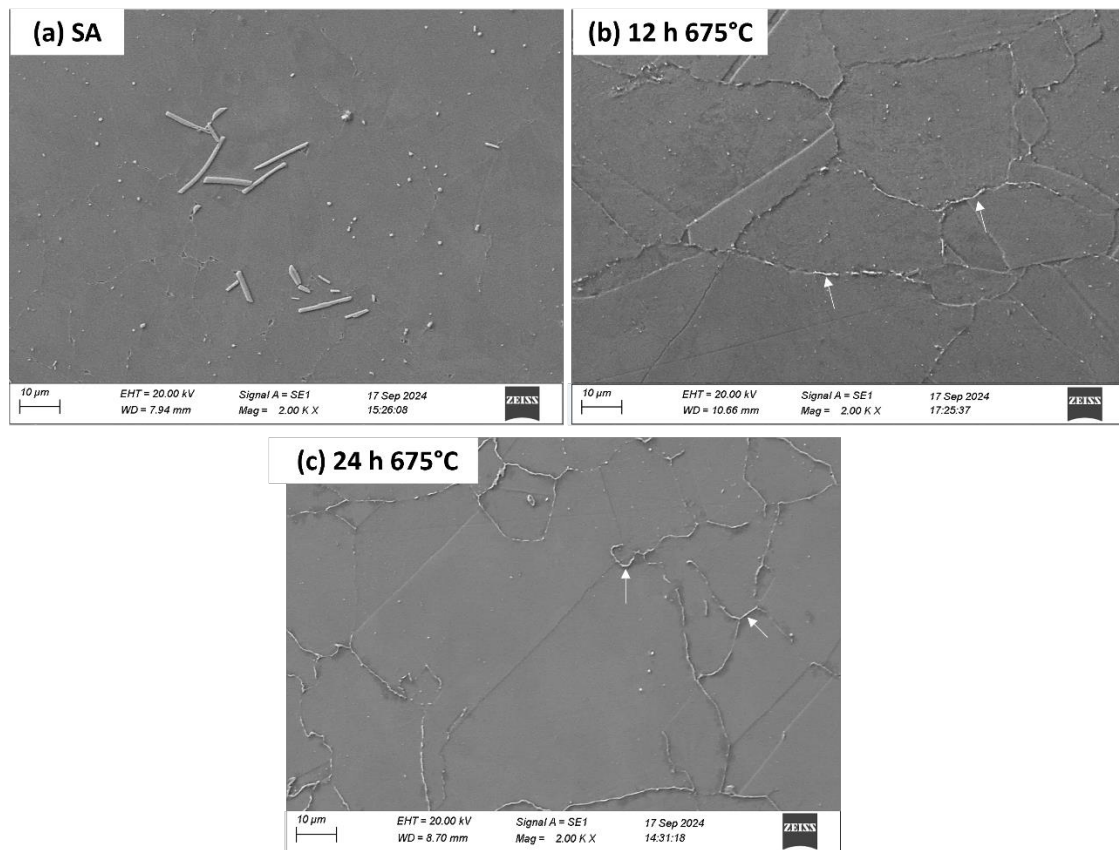


Figura 3. 19: Precipitados del N50 con diferentes tratamientos térmicos de sensibilización

3.5.2. ASTM A262 – Práctica A

3.5.2.1. 304L – A262A

En la Figura 3. 20 se muestran las microestructuras del acero 304L sometido a distintos tratamientos térmicos de sensibilización, tras ser atacadas con ácido oxálico según la norma A262-A.

La muestra en condición SA se clasifica como *step*. Con 1 hora a 675°C, la clasificación es dual, ya que, aunque se observaron trincheras (*ditches*) en los bordes de grano, ninguno está completamente rodeado. En contraste, las muestras sensibilizadas por 3,5, 8 y 12 horas a 675°C

se clasifican como *ditch*, debido a que uno o más granos están completamente rodeados por trincheras.

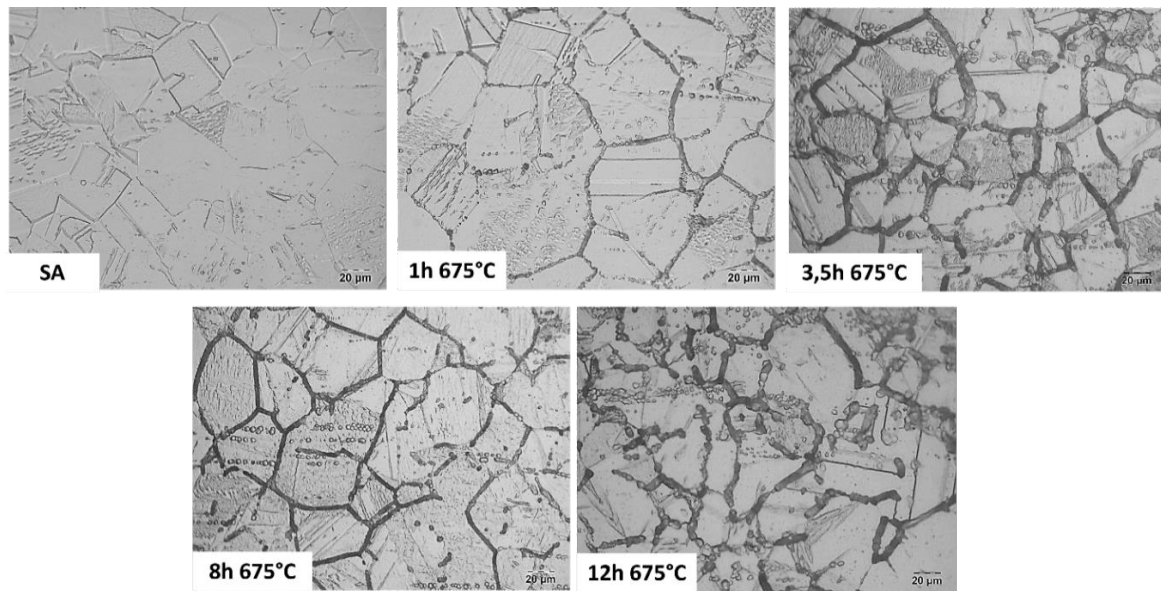


Figura 3. 20: Práctica A en el acero 304L con distintos tratamientos térmicos de sensibilización.

Es importante destacar que la A262-A permite aceptar solo materiales con microestructuras tipo step o duales, pero, debido a la agresividad del ensayo, no permite rechazar aquellos con microestructuras ditch.

3.5.2.2. N50– A262A

En la Figura 3. 21 se muestran las microestructuras del N50 con los distintos tratamientos de sensibilización después del ataque con ácido oxálico según la práctica A. Las muestras en condición SA, con 1 y 3,5 horas a 675°C, y 20 horas a 620°C, se clasifican como tipo *step*, lo que indica que son condiciones aceptables. En cambio, las muestras con 8, 12 y 24 horas a 675°C pueden clasificarse como tipo *ditch*, ya que presentan al menos un grano completo con trincheras, es decir, se consideran sospechosas.

El efecto del ataque químico con el tiempo de sensibilización puede relacionarse con los precipitados observados en los bordes de grano de la Figura 3. 19. En particular, en la condición

a 24 horas a 675°C, donde los precipitados forman un film continuo en los bordes de grano, las trincheras son más anchas y el sobreataque es más pronunciado.

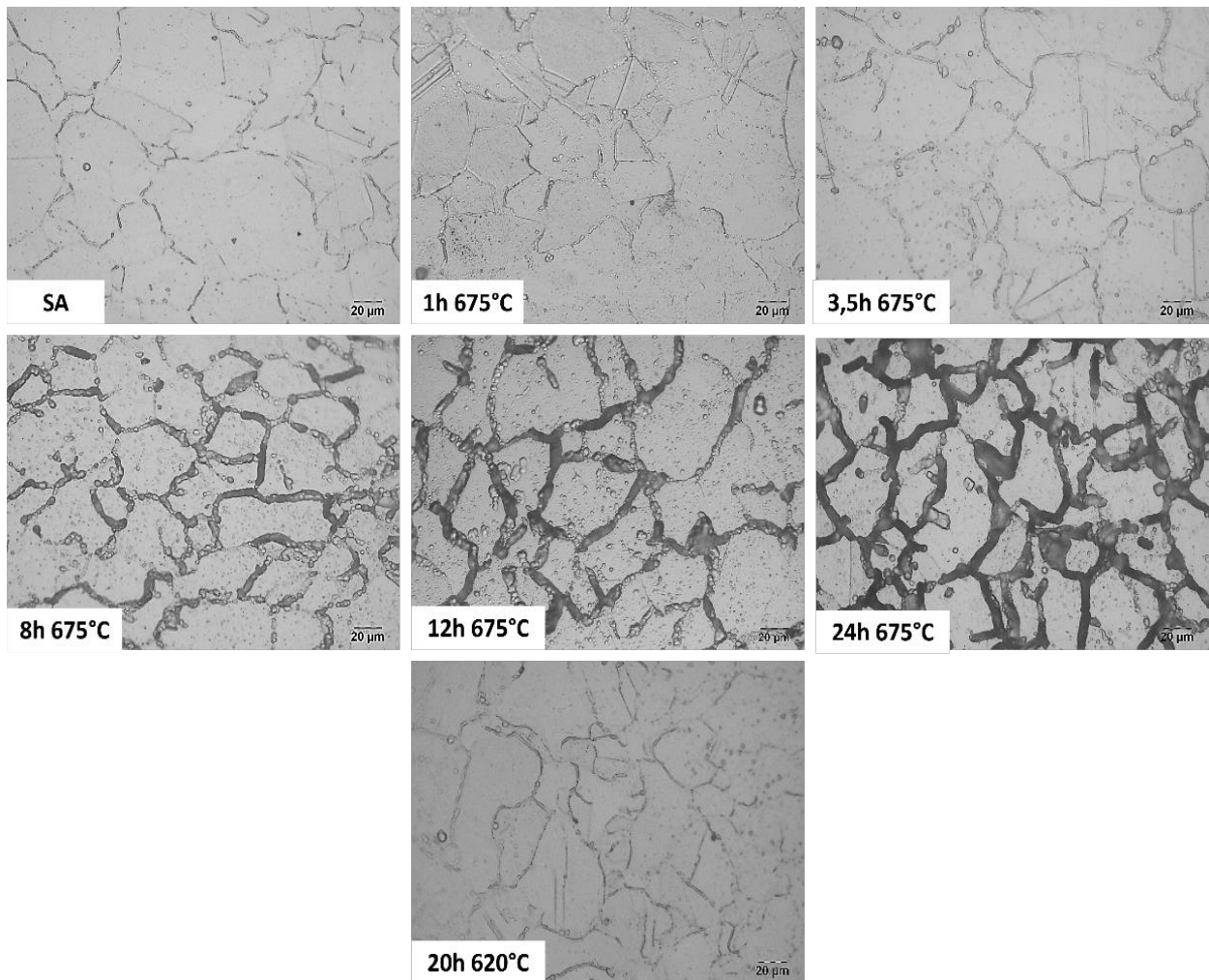


Figura 3. 21: Práctica A en el N50 con distintos tratamientos térmicos de sensibilización.

La importancia de estos resultados radica no sólo en que en la bibliografía no se encuentra un estudio sistemático sobre la evolución de las microestructuras de la A262-A en N50 con el tiempo de sensibilización, sino también en que, en el contexto de la fabricación de los componentes de CNEA, es la primera vez que se sensibiliza tanto al N50 como para poder clasificarlo como sospechoso mediante esta práctica. Aunque estos tratamientos térmicos de sensibilización son significativamente más severos que los que el material podría experimentar durante la fabricación, los resultados sugieren que es posible identificar una condición sospechosa referida a la sensibilización en caso de presentarse.

3.5.3. ASTM A262 – Práctica E

3.5.3.1. 304L – A262E

Los resultados de los ensayos de la A262-E en el acero 304L se presentan en la Tabla 3. 6. Para la condición SA se realizó un ensayo, mientras que la condición sensibilizada durante 12 horas a 675°C se evaluó por duplicado. En la primera condición, la muestra no presentó fisuras y se considera aprobada, mientras que, en la segunda, se observaron fisuras, por lo que las muestras se consideran rechazadas.

Tabla 3. 6: Resultados de la A262-E en 304L.

Tipo	Evaluación
SA	Aprobado
12 h 675°C	Rechazado
	Rechazado

En una primera instancia, no fue posible establecer una evaluación precisa de las probetas plegadas utilizando la lupa, ya que los resultados eran difíciles de interpretar. Por esta razón, las probetas se analizaron en el SEM para confirmar los resultados. Una vez que se identificaron las características de los plegados en ambas condiciones, posteriormente, la evaluación con lupa, de acuerdo a la norma, resultó más sencilla.

En la Figura 3. 22 se muestran la superficie convexa - zonas sometidas a tensiones de tracción - después del plegado. En la muestra SA no se detectaron fisuras hasta una magnificación aproximada de 200X; sin embargo, se observaron pequeñas fisuras asociadas a ductilidad y no relacionadas con corrosión intergranular, que se marcan con flechas. En la muestra sensibilizada, clasificada como rechazada, se observaron fisuras intergranulares. Es importante señalar que, en estas muestras sensibilizadas, las fisuras no se distribuyen uniformemente en toda la superficie sometida a tracción, sino que tienden a concentrarse en zonas específicas.

Por último, el objetivo de incluir al acero 304L en este capítulo fue determinar si el ensayo de la práctica E se ejecutó correctamente. Según los resultados, la respuesta es afirmativa.

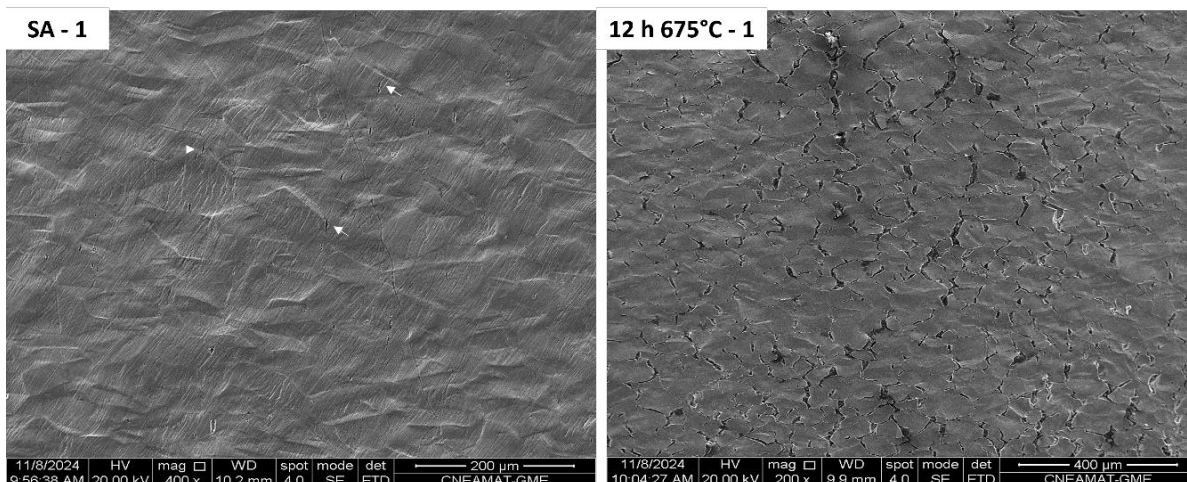


Figura 3. 22: Vista superior en la cara sometida a tracción de las probetas plegadas de 304L - A262-E. Nota: La escala es diferente.

3.5.3.2. N50 – A262E

En la Figura 3. 23 se presentan las probetas plegadas luego de la exposición en ebullición el medio ácido y del ensayo de plegado según la práctica A262-E, aplicado al N50. Todas las condiciones fueron ensayadas por duplicado, excepto la de 12 horas a 675°C, que se evaluó por triplicado. Los resultados pueden verse en la Tabla 3. 7, donde las condiciones SA y 20 horas a 620°C resultaron aprobadas, mientras que las de 24 horas a 675°C resultaron rechazadas. En el caso de las 12 horas a 675°C, una probeta fue rechazada y las otras dos se consideraron aprobadas.

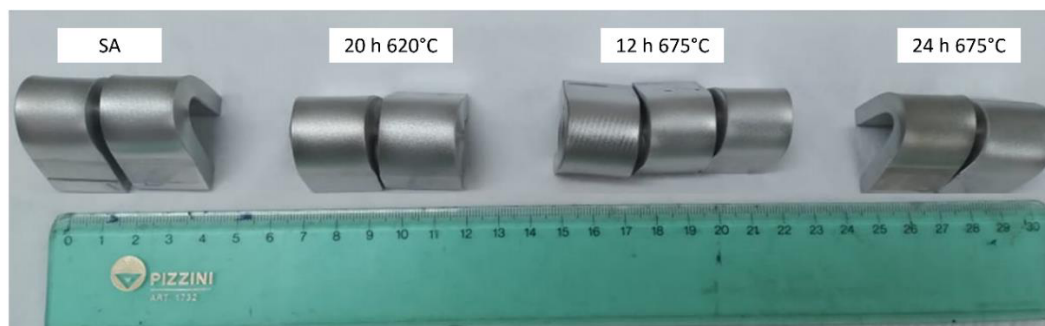


Figura 3. 23: Probetas plegadas después del ensayo de inmersión y del ensayo de plegado según la práctica A262-E, N50.

Tabla 3. 7: Resultados de la A262-E en N50.

Tipo	Evaluación
SA	Aprobado
	Aprobado
12 h 675°C	Rechazado
	Aprobado
	Aprobado
24 h 675°C	Rechazado
	Rechazado
20 h 620°C	Aprobado
	Aprobado

Estos resultados sugieren que, en este tabique de N50, la condición sensibilizada se alcanza aproximadamente durante 12 horas a 675°C. Aunque la composición química no es la misma, los resultados son similares a los mostrados en el diagrama de sensibilización para el N50 presentando en la Figura 3. 11, determinado por General Electric mediante la A262-E-M [10].

En la Figura 3. 24 se observa la superficie sometida a tracción de una de las probetas de plegada en cada condición metalúrgica después de la inmersión y del ensayo de plegado. Las condiciones SA y de 20 horas a 620°C no presentaron fisuras intergranulares. En cambio, en las condiciones a 12 y 24 horas a 675°C se observan fisuras de este tipo. En el caso particular de estas dos últimas muestras, se observaron pequeñas zonas bandeadas donde el ataque intergranular fue menor o inexistente. No se pudo establecer la causa, como asociarla a segregación química, ya que las cuentas para utilizar EDS eran muy bajas.

Por otro lado, es necesario mencionar que, en las observaciones a mayor aumento en el SEM se encontraron fisuras no observables con la lupa y que no están asociadas a corrosión intergranular, similar a lo expuesto previamente en el acero 304L. Se debe recordar que la evaluación de la A262-E se realiza con lupa hasta 20x, por lo que algunas fisuras podrían pasar desapercibidas. Además, utilizar un microscopio SEM excede los límites de la norma, ya que un fabricante debe ser capaz de aplicar la A262-E de manera rutinaria y sin utilizar herramientas especializadas.

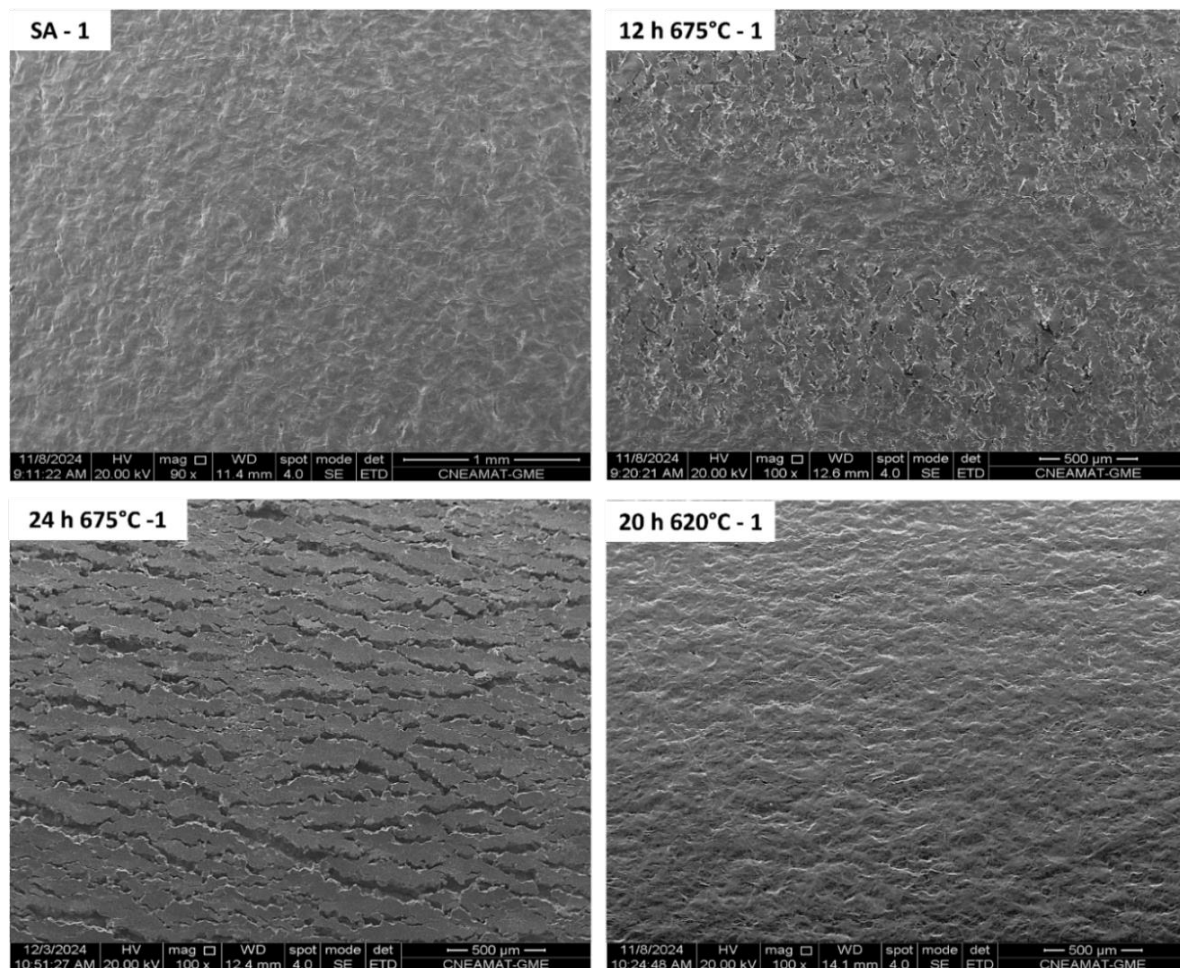


Figura 3. 24: Vista en la cara sometida a tracción de las probetas plegadas de N50 - A262-E.

En la Figura 3. 25 se observan las fisuras a alto aumento, visibles en la muestra SA, en el duplicado de la muestra a 12 h a 675°C y en la muestra a 20 h a 620°C. Como hipótesis, las fisuras observadas en las otras condiciones podrían estar asociados a que localmente se superó la ductilidad del material durante el plegado (sección 2.4.5.4), ya que una muestra de prueba sometida únicamente al plegado, sin el proceso de ebullición en el medio ácido, presentaron fisuras de morfología y de tamaños similares. Para efectos solamente de comparación, se incluye en la figura, la muestra sensibilizada de 12 h 675°C, mostrando de forma evidente que las fisuras mencionadas anteriormente no son debidas a corrosión intergranular.

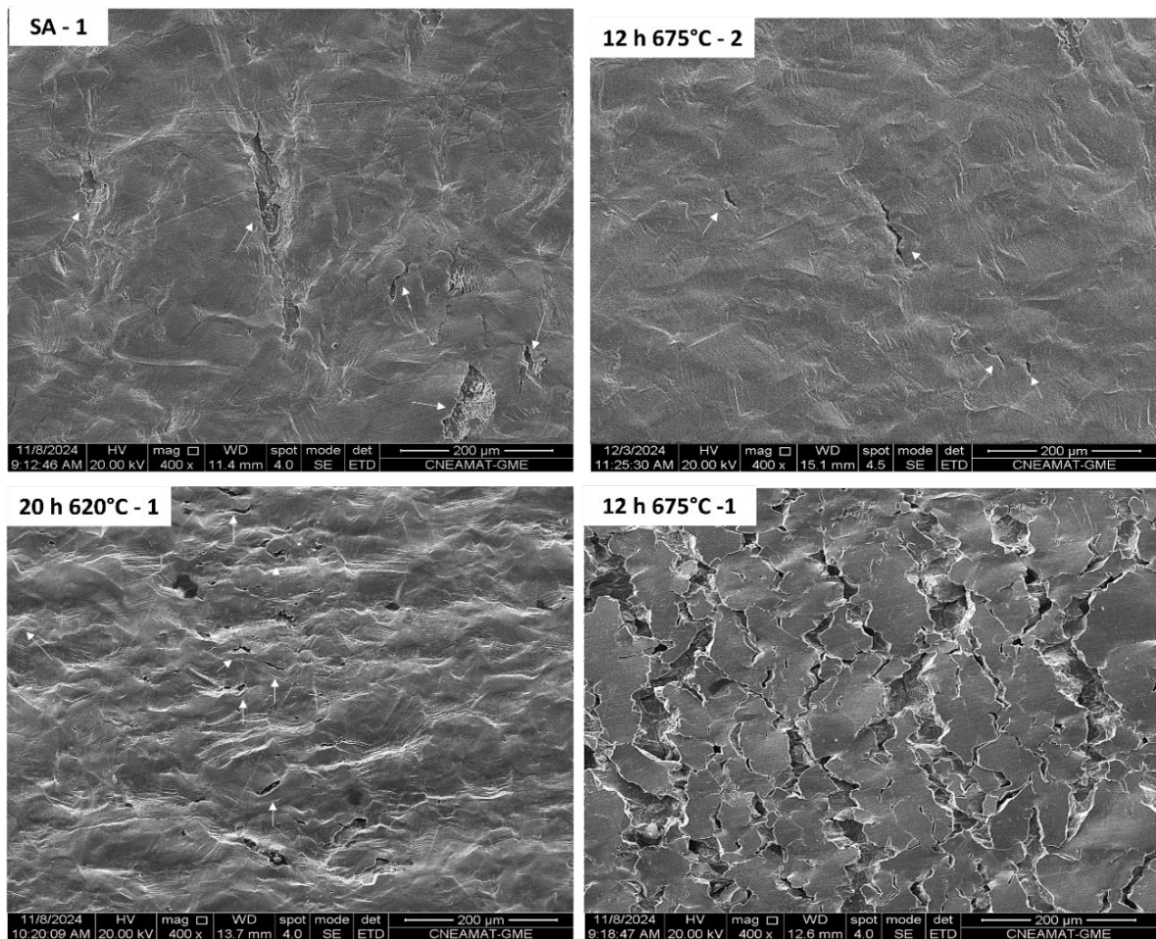


Figura 3. 25: Detalle de la cara sometida a tracción de las distintas probetas N50.

Adicionalmente, se realizaron metalografías en un corte transversal de las probetas plegadas con el objetivo de analizar la profundidad de penetración de corrosión en el espesor. En la Figura 3. 26 se presentan las metalografías mencionadas, que se atacaron electrolíticamente con ácido nítrico al 50% (sección 2.4.3.1) para revelar la microestructura. Se observa que la muestra SA no presentó ningún ataque corrosivo. En las muestras sensibilizadas por 12 y 24 horas a 675°C, se indica con flechas el ataque intergranular cercano a la superficie de tracción del plegado. Estas micrografías muestran claramente que el ataque corrosivo es intergranular, incluso se observa en algunos casos el desprendimiento de granos. La diferencia entre ambas muestras sensibilizadas es la profundidad de penetración, en la de 12 horas fue de 25 micrones, mientras que en la de 24 horas fue de 60 micrones. Además de esto, en la figura (d) se incluye para la muestra de 24 h una metalografía de la vista superior de la cara sometida a tracción (misma cara observada en SEM), en la que es evidente que las fisuras son intergranulares.

Finalmente, los resultados de estos ensayos, demuestran que, aunque la norma A262 no incluye al N50 dentro de los aceros sujetos a evaluación, con la práctica E es posible determinar una condición sensibilizada en este acero en caso de presentarse.

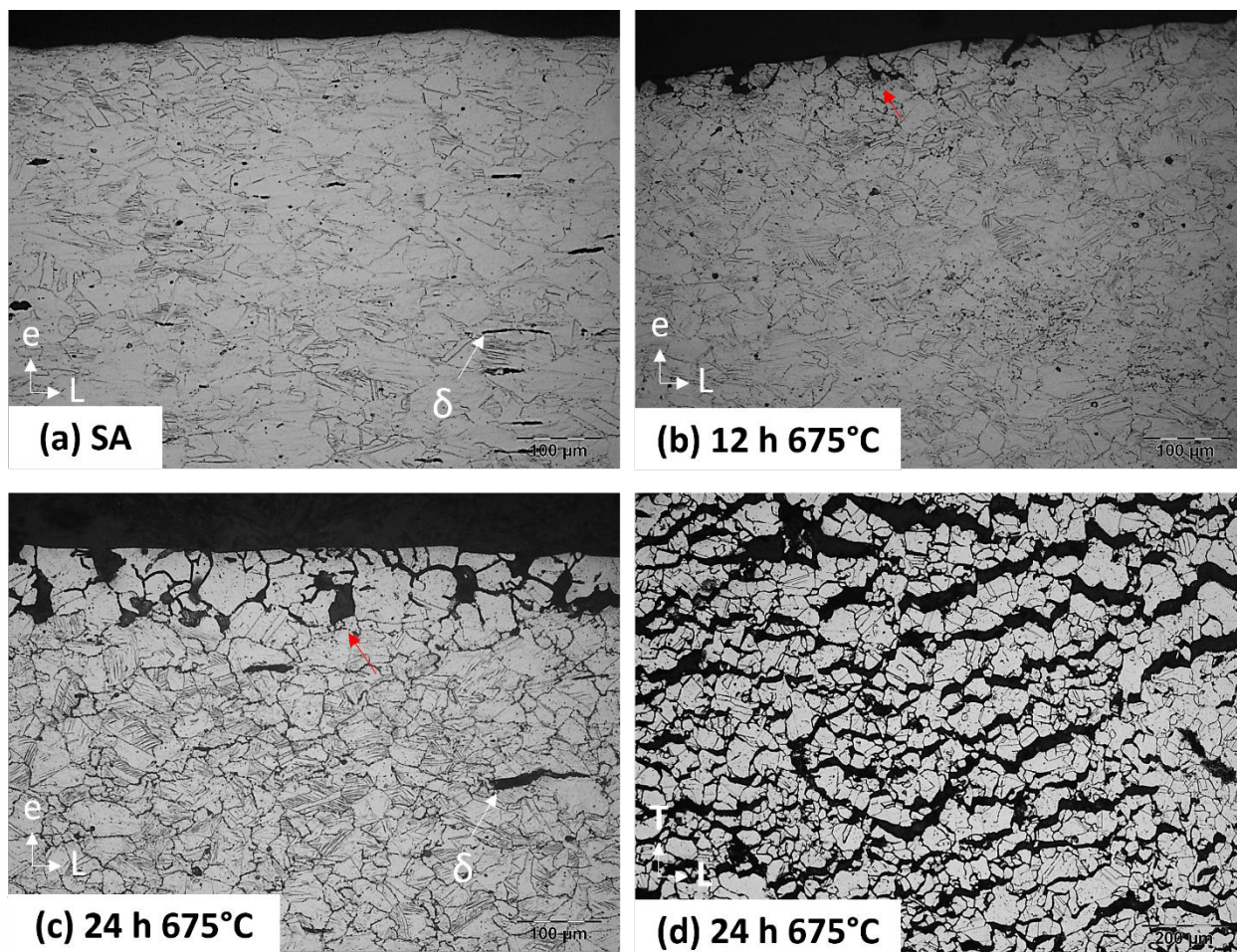


Figura 3. 26: Vista de la profundidad de las fisuras en corte en el espesor de las probetas de plegado.

3.5.4. DL-EPR

Se realizó el ensayo DL-EPR como complemento cuantitativo a las prácticas A262-A y A262-E que son comparativas y cualitativas. Debe destacarse que la norma ISO 12732:2008 no indica que el procedimiento sea válido para el N50. Es posible que el método necesite ser optimizado para detectar la sensibilización del acero inoxidable N50.

3.5.4.1. 304L – DL-EPR

Las mediciones se realizaron por triplicado para los tratamientos térmicos detallados anteriormente, con la excepción de que el ensayo no se realizó en la muestra de 12 horas a 675°C. En la Figura 3. 27 se presentan las curvas para todas las condiciones. El pico de densidad de corriente de activación (i_p) se mantiene aproximadamente constante en todas las condiciones evaluadas, mientras que el pico de reactivación (i_r) aumenta conforme al tiempo del tratamiento térmico.

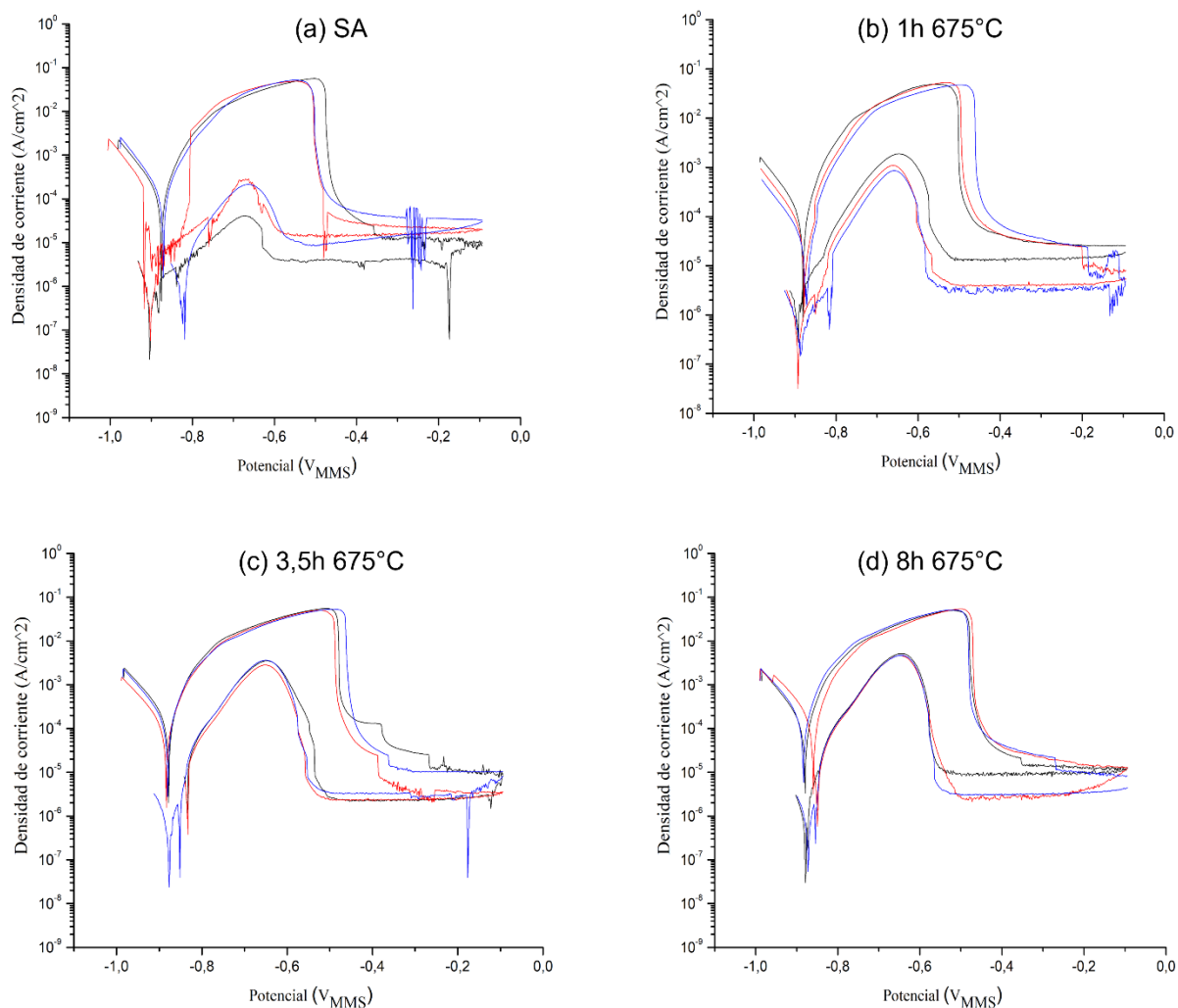


Figura 3. 27: Ensayos de DL-EPR en 304L.

En la Figura 3. 28 se muestra el valor promedio de DOS en función del tiempo de sensibilizado, donde las barras indican la desviación estándar. Puede observarse que, a mayor tiempo de exposición, es mayor este cociente, lo cual es consistente con el hecho de que el grado de sensibilizado aumenta con el tiempo de exposición a alta temperatura. La curva no muestra una saturación en el valor del DOS, lo cual puede estar atribuido a que se requieren tiempos de sensibilización más largos, en los que se alcanzaría la saturación en la precipitación de carburos.

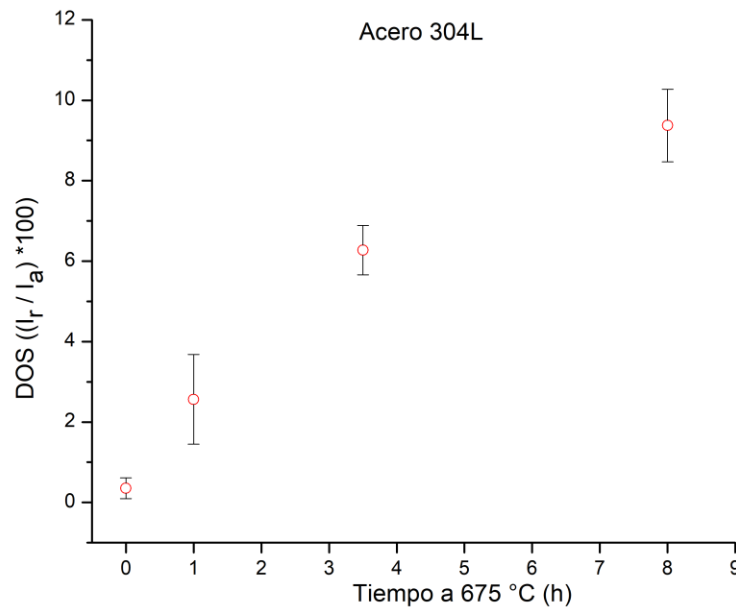


Figura 3. 28: DOS en función del tiempo de sensibilizado a 675°C en acero 304L.

De acuerdo con la norma ISO 12732:2008, un acero podría considerarse sensibilizado cuando el $DOS > 5\%$ (Tabla 3. 2) [102][117]. Aunque este criterio es aproximado, puede inferirse que, a partir de las 3,5 horas a 675°C el acero puede considerarse sensibilizado. Este resultado concuerda con la clasificación de la microestructura tipo ditch al aplicar la A262-A. Por otro lado, en la Figura 3. 29 se presenta la microestructura después del ensayo DL-EPR. Para el caso SA, se observa el revelado de la microestructura, mientras que, en la muestra a 8 horas, se evidencia el ataque en los bordes de grano similar a las trincheras de la A262-A, lo cual es indicativo de la sensibilización en el acero.

De manera similar a las prácticas previamente realizadas, la técnica DL-EPR se ha empleado únicamente en el 304L, como validación preliminar para demostrar que el procedimiento es correctamente aplicado.

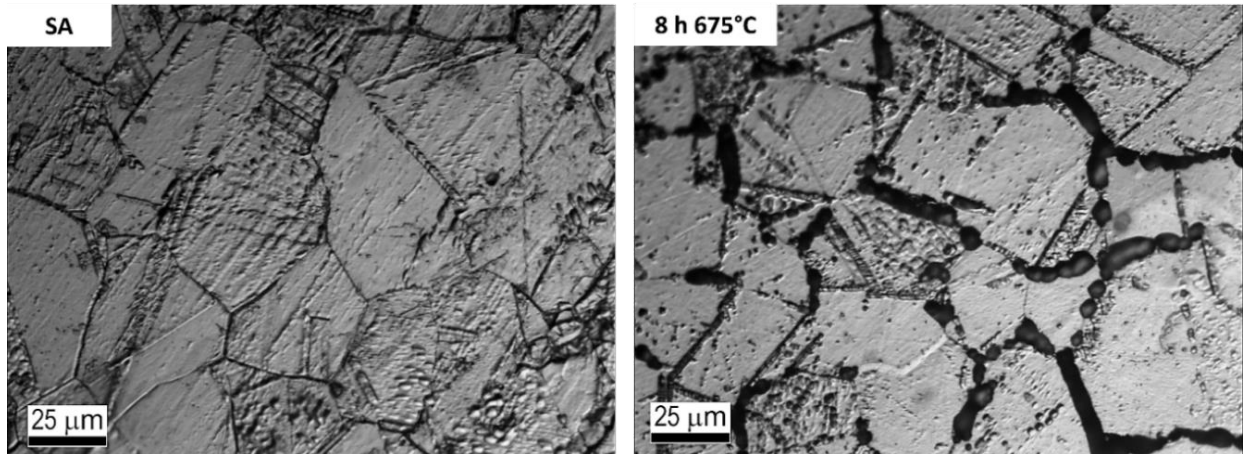


Figura 3. 29: Muestra SA y recocida 8 h a 675°C después del ensayo de DL-EPR en acero 304L.

3.5.4.2. N50 – DL-EPR

En la Figura 3. 30 se muestran las curvas del ensayo de DL-EPR en la solución 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN para el N50 con diferentes tratamientos térmicos a 675 °C. El pico de densidad de corriente de activación (I_a) es aproximadamente un orden de magnitud menor en comparación con el acero 304L. A su vez, el pico de reactivación (I_r) aumenta conforme se incrementa el tiempo del tratamiento térmico de sensibilización.

En la Figura 3. 31 se presentan dos micrografías obtenidas tras el ensayo. En la condición SA, la microestructura se revela suavemente, mientras que, en la condición sensibilizada por 24 horas, si bien se observa la microestructura, no se evidencia ataque intergranular en los bordes de grano, como ocurre en el caso del acero 304L.

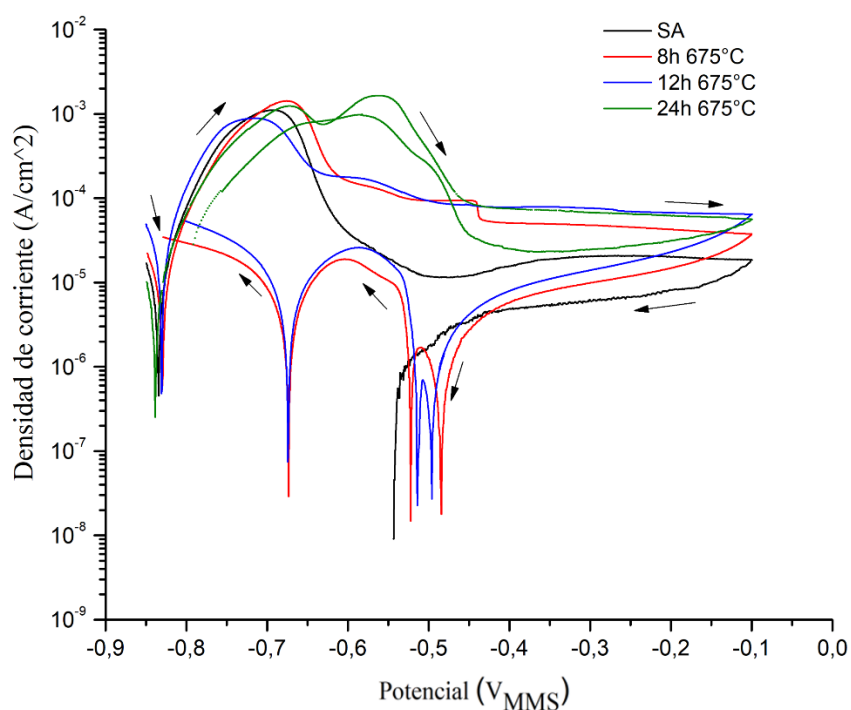


Figura 3. 30: Ensayos de DL-EPR en N50 en solución 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN

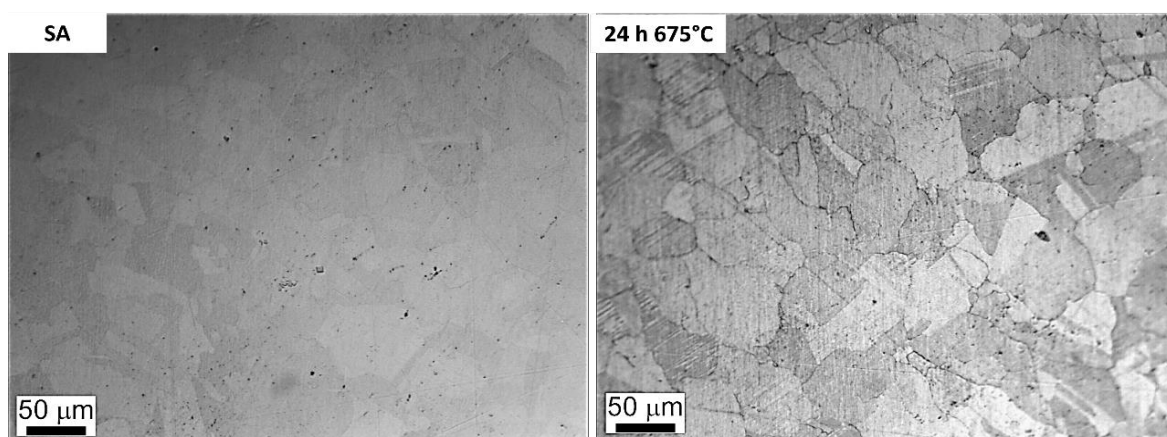


Figura 3. 31: Micrografías después del ensayo de DL-EPR en N50.

Los valores de DOS en estos ensayos fueron: condición SA 0,2 %, 8 h a 675°C 1,3 %, 12 h a 675°C 2,5 %, y 24 h a 675°C 50,4 %. Se observó un cambio abrupto en el valor de DOS desde las 12 a 24 horas, período de exposición para el cual el DOS parece saturarse, ya que la corriente de activación se acerca a la de reactivación. Por esta razón, se decidió cambiar la solución de ensayo, utilizando una de las empleadas para evaluar los aceros tipo 316 [122].

En el caso del N50, solo se encontró una referencia bibliográfica que utiliza el procedimiento de ensayo estándar (0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN y 6 V/h) para las aleaciones 304, 321 y 347. Sin embargo, dicho estudio no solo analiza el N50 solamente en una condición metalúrgica (después de soldar), sino que también extrae conclusiones sobre la sensibilización comparado los valores de DOS obtenidos en el metal aporte base níquel Er-NiCrMo-4 mediante el mismo método de ensayo [123].

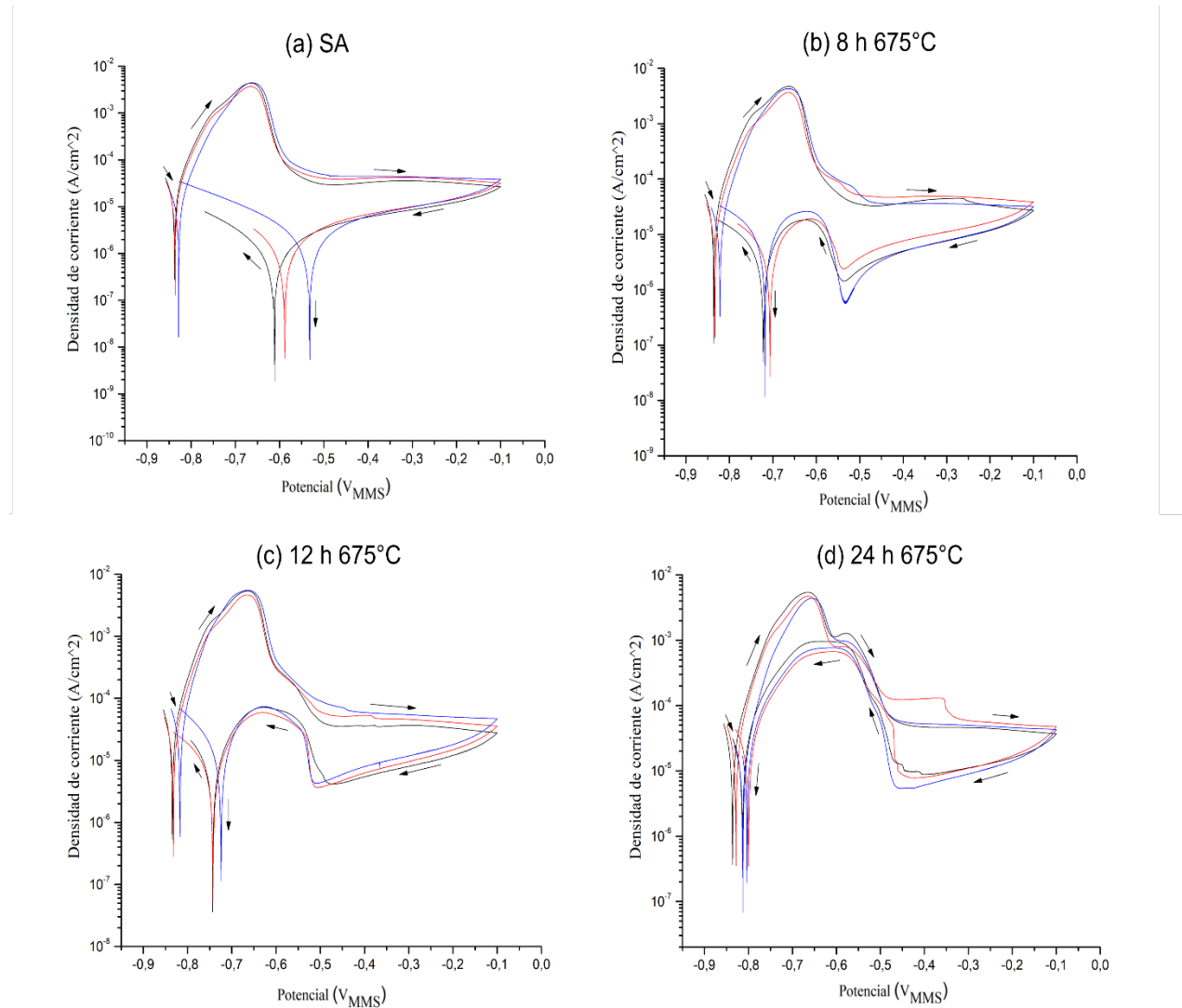


Figura 3. 32: Ensayos de DL-EPR en N50 en solución 1 M H_2SO_4 + 0,005 M KSCN.

En la Figura 3. 32 se presentan las curvas obtenidas en la solución 1 M H_2SO_4 + 0,005 M KSCN. Los ensayos se realizaron por triplicado para cada condición. Como se observa, la corriente de

activación es mayor que en la solución anterior (0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN), y, al igual que en el caso anterior, la corriente de reactivación aumenta con el tiempo del tratamiento térmico.

En la Figura 3. 33 se observan los valores de DOS promedios que se obtuvieron, donde las barras indican la desviación estándar. Los valores de DOS aumentan con el tiempo de tratamiento térmico. Para esta solución, podría considerarse que valores de DOS mayores al 1 % indican una condición sensibilizada, ya que las probetas tratadas durante 12 horas a 675 °C fueron rechazadas según la norma A262-E. No se puede concluir nada sobre la condición a 8 horas, ya que, aunque es sospechosa según la norma A262-A, no se realizó el ensayo correspondiente a la A262-E para verificar si está sensibilizada. Por otra parte, se observa un salto abrupto en el valor de DOS entre las condiciones de 12 y 24 horas, al igual que en el caso de la solución anterior.

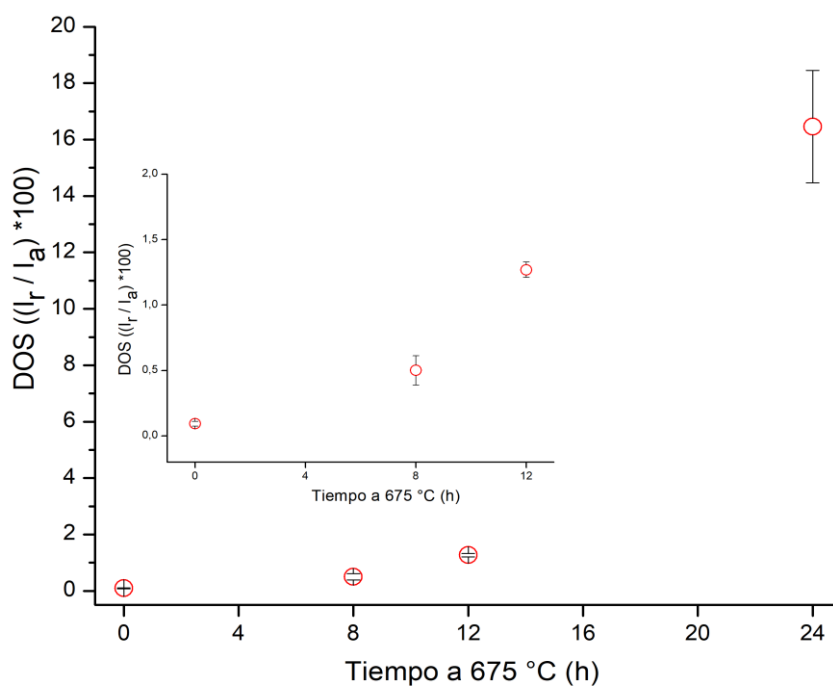


Figura 3. 33: DOS en función del tiempo de sensibilizado a 675°C en acero N50.

En la Figura 3. 34 se aprecia que, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico, el borde de grano se hace más evidente. No obstante, incluso en la condición de 24 horas, no se observa ataque intergranular similar en los bordes de grano si se compara con el acero 304L.

Finalmente, la norma ISO 12732:2008 establece condiciones experimentales obligatorias para los aceros 304, 321 y 347, pero no para otras aleaciones. Sin embargo, permite al usuario adaptarlas a otros materiales, como es el caso del Nitronic 50. Por ello, es necesario optimizar este método para esta aleación, con énfasis en la sensibilidad, capacidad de discriminación y reproducibilidad de ensayo [116][122][123][125][126][128].

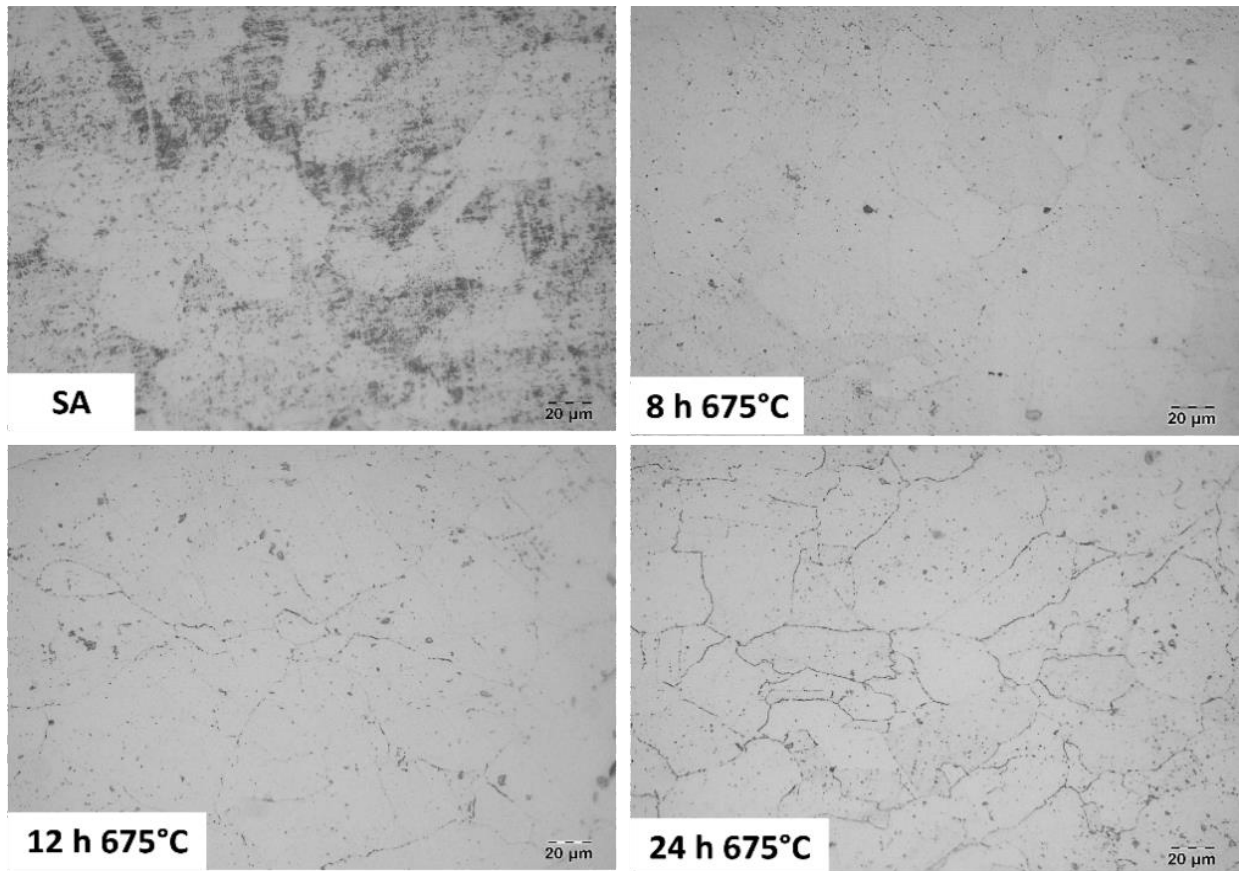


Figura 3. 34: Micrografías después del ensayo de DL-EPR en N50 en solución modificada.

3.5.5. Resumen de resultados y discusión

3.5.5.1. Acero 304L

En la Tabla 3. 8 se resumen los resultados de los ensayos de corrosión realizados en el 304L. Se puede afirmar que se detectó mayor susceptibilidad a la corrosión intergranular a medida que el tiempo de exposición a 675°C aumentó. En este trabajo, el acero 304L se utilizó como material de prueba para demostrar que las prácticas se aplicaron correctamente, con el único objetivo de validarlas para su aplicación en el N50.

Tabla 3. 8: Resumen de resultados de los ensayos de corrosión IG en acero 304L.

Condición	A262-A	A262-E	DL-EPR DOS (%)
SA	Step	Aprobado	0,4 ± 0,3
1 h 675°C	Dual	-	2,6 ± 1,1
3,5 h 675°C	Ditch	-	6,3 ± 0,6
8 h 675°C	Ditch	-	9,2 ± 0,9
12 h 675°C	Ditch	Rechazado	-

3.5.5.2. Nitronic 50

A medida que aumenta el tiempo de sensibilización a 675 °C, aparecen precipitados en los bordes de grano. A las 24 horas, se evidencia un film casi continuo. Estos precipitados deberían corresponder a carburos ricos en cromo, ya que los resultados de corrosión indican que el acero está sensibilizado después de 12 horas. Sin embargo, no se empleó ninguna técnica para identificarlos.

En la Tabla 3. 9 se resumen los resultados de los ensayos de corrosión intergranular realizados en el N50 con los diferentes tratamientos térmicos. Puede concluirse que la práctica A262-A es aplicable, ya que se evidenció una variación en el ataque metalográfico con el tiempo de sensibilización, pasando de una microestructura tipo step (aceptable) a una ditch (sospechosa)

con el aumento del tiempo de sensibilización. Por otro lado, los resultados de la práctica A262-E también demuestran su aplicabilidad al N50. En particular, si el material presenta una microestructura sospechosa según la A262-A, y está sensibilizado, como en los casos de 12 y 24 horas, es posible detectar esta condición mediante la A262-E.

Tabla 3. 9: Resumen de resultados de los ensayos de corrosión IG en N50.

Condición	A262-A	A262-E	DL-EPR modificado DOS (%)
SA	Step	Aprobado	0,09 ± 0,01
20 h 620°C	Step	Aprobado	-
1 h 675°C	Step	-	-
3,5 h 675°C	Step	-	-
8 h 675°C	Ditch	-	0,5 ± 0,11
12 h 675°C	Ditch	Rechazado	1,27 ± 0,06
24 h 675°C	Ditch	Rechazado	16,5 ± 2,0

Durante el historial de fabricación de los componentes no se ha detectado ninguna condición sensibilizada del N50 aplicando las prácticas A y E de la norma A262. Los resultados obtenidos muestran que el N50 es muy resistente a la sensibilización, y los ciclos térmicos necesarios para sensibilizarlo están muy lejos de las condiciones térmicas a las que podría exponerse durante la fabricación que se deben a los ciclos térmicos de la soldadura.

Se concluye que la norma A262 es aplicable al N50, ya que, en caso de presentarse una microestructura sospechosa, podría identificarse con la A262-A, y la A262-E permitiría determinar si el acero se encuentra sensibilizado.

Los ensayos de DL-EPR no están normados para el N50, lo que implica que el usuario debe definir las condiciones experimentales más adecuadas para el propósito buscado. En este trabajo, se modificó la solución de ensayo. Sin embargo, tanto con la solución especificada para los aceros 304, 304L, 321 y 347 como con la solución modificada, se observó un cambio abrupto

en el valor de DOS entre las 12 y 24 horas de tratamiento térmico a 675°C. Por otro lado, los análisis metalográficos realizados tras ambos ensayos muestran que las soluciones no logran atacar los bordes de grano de manera similar a la microestructura tipo *ditch* observada a las 8 horas a 675°C en el 304L.

A pesar de esto, podría decirse los valores de DOS obtenidos (resumidos en la Tabla 3. 9) son reproducibles, lo cual se manifiesta en la baja dispersión de los resultados. En principio, utilizando la solución 1 M H_2SO_4 + 0,005 M KSCN, sería posible identificar una condición sensibilizada, o al menos clasificarla como sospechosa, a partir de un valor de DOS igual a 1%.

Capítulo 4

Conclusiones

- La microestructura del N50 está compuesta por austenita, ferrita y ligeras trazas de fase sigma. El material analizado de los tres tabiques no es homogéneo, identificándose mayor fracción de ferrita en el centro del espesor, además de diferencias en el porcentaje entre los tabiques.
- La ferrita con fase sigma y la ferrita envejecida presentan una dureza significativamente mayor en comparación con la ferrita obtenida después del solubilizado de laboratorio. La elevada dureza de la ferrita se atribuye a la presencia de fase sigma y al endurecimiento por la fragilización de los 475 °C. Por otro lado, la dureza de la austenita permanece casi constante en todas las condiciones.
- El tabique 10 envejecido con fase sigma está fragilizado, lo que se refleja en los bajos valores de tenacidad al impacto (27 J) y en las fisuras y roturas durante los ensayos de plegado y aplastamiento. Esto podría atribuirse al efecto combinado del endurecimiento de la ferrita por el envejecimiento y la fase sigma presente en el material.
- El tratamiento térmico a 1065°C por 1 hora disuelve la fase sigma, lo que tiene como consecuencia positiva una recuperación de la ductilidad, evidenciada en la ausencia de fisuras durante el ensayo de plegado y aplastamiento.
- La microestructura del metal de soldadura ER209 está compuesta por austenita y ferrita delta, con aproximadamente un 7% de ferrita determinado por el método magnético.
- La tenacidad al impacto del ER209 se redujo en un 40% con el tratamiento de envejecimiento. Aunque no se observaron transformaciones de fase en el TEM, sí se detectó

un aumento macroscópico en la dureza. Estos efectos, son consistentes con el mecanismo de degradación asociado a la fragilización de los 475° C.

- Los valores obtenidos de tenacidad al impacto en la condición AW del ER209 son aceptables y corresponden a la condición metalúrgica en la que los componentes entrarán en servicio, superando los valores establecidos por los códigos de fabricación como ASME III NB, KTA 3201 y la Especificación Técnica.
- No es razonable calificar un procedimiento de soldadura basado en el tratamiento de envejecimiento de 100 horas, ya que la energía al impacto disminuye progresivamente con el tiempo de exposición. Esto no quiere decir, que no se deban realizar estudios posteriores para comprender mejor el fenómeno.
- No hay reportes de N50 soldado con ER209 en la industria nuclear, aunque podrían existir antecedentes no publicados y/o confidenciales.
- El tratamiento térmico de envejecimiento a 400°C durante 100 horas representa una condición acelerada respecto a la temperatura de operación. Sin embargo, no es posible establecer qué tiempo de envejecimiento corresponde exactamente a la temperatura de operación.
- La práctica A de la norma A262 permite detectar una condición sospechosa asociada a la sensibilización, mientras que la práctica E de esta norma permite identificar una condición sensibilizada en el N50. Por estas razones, en caso de presentarse condiciones que conduzcan a la sensibilización del N50, estas prácticas permiten su detección.
- El N50 presenta una alta resistencia a la sensibilización, lo que indica que los tratamientos térmicos empleados para sensibilizarlo están muy alejados de los ciclos térmicos reales de la fabricación que son debidos a los ciclos térmicos de la soldadura.

Capítulo 5

Trabajos a futuro

Se plantean los trabajos a futuro según su aplicabilidad tecnológica casi inmediata, los requerimientos a definir y conocimientos básicos.

Aplicabilidad tecnológica

- Aunque el costo es elevado, se recomienda realizar tratamientos de envejecimiento superiores a 100 horas en el metal de soldadura ER209. El objetivo debe ser comprender en mayor profundidad las transformaciones de fase y su relación con la degradación de la tenacidad al impacto y la fractotenacidad.

Actualmente, en el Centro Atómico Bariloche, se está desarrollando una tesis doctoral en la que se incluyen ensayos de fractotenacidad en el ER209, por ahora, solamente en la condición envejecida a 400 °C durante 100 horas [129].

- Realizar ensayos de Charpy en el tabique 10 *As Recieved* en probetas extraídas transversalmente a la dirección principal de trabajo mecánico. Adicionalmente, se deben realizar ensayos de tracción para verificar las propiedades mecánicas. Esto permitirá conocer realmente las propiedades de este tabique con fase sigma en la condición en qué fue recibido.
- Estudiar el tratamiento de solubilización a 1065°C aplicable a los tabiques con el objetivo de eliminar la fase sigma. Este estudio debería iniciarse en laboratorio y, posteriormente, responder cómo se aplica de manera industrial.

Aunque el tamaño de grano no influye significativamente en la resistencia mecánica de los ASS, un tratamiento de solubilización prolongado podría provocar crecimiento del grano y disminuir la resistencia mecánica [60]. Es importante resaltar que de ocurrir esto, no es posible revertir los efectos, ya que la única manera de refinar el tamaño de grano en los ASS es mediante deformación seguida de un calentamiento.

- Verificar si los tratamientos de envejecimiento en el metal base N50 con ferrita delta sin fase sigma, pueden afectar negativamente a la tenacidad.
- Verificar la aplicabilidad de las prácticas A y E de la norma ASTM A262 en el metal de soldadura ER209.
- Estudio de las propiedades metalúrgicas, mecánicas y a la corrosión de la soldadura disímil entre el N50 y el acero al carbono SA-508 soldada con aporte Er-NiCrFe-7A.

Requerimientos a definir

- Discutir la aplicabilidad del requerimiento de tenacidad al impacto en el metal de soldadura ER 209 y, de ser necesario, redefinirlo.

Conocimientos básicos

- Caracterizar los tipos de precipitados e inclusiones en el N50 con los tratamientos térmicos realizados en este trabajo utilizando TEM.
- Estudiar la cinética de la precipitación de la fase sigma en la ferrita del N50. Estudios similares se han realizado previamente en el N40 [58].
- Determinar las condiciones experimentales adecuadas para determinar la sensibilización frente a la corrosión intergranular mediante ensayos DL-EPR en el N50.

- Investigar la posibilidad de detectar la descomposición espinodal en metales de soldadura austeníticos mediante ensayos no destructivos del tipo DL-EPR [130].

Anexos: Detalles extras sobre la tesis

Elementos de aleación del Nitronic 50

La patente describe al Nitronic 50 como una aleación ferrosa aleada con cromo, níquel, manganeso y nitrógeno, que contiene molibdeno, niobio y/o vanadio [30]. A continuación, se presenta un breve resumen de cómo se definieron los límites de la composición química basándose en las observaciones de la patente.

- Nitrógeno (0,20 a 0,40 % p/p): Aumenta la resistencia mecánica sin comprometer la resistencia a la corrosión. Porcentajes superiores a 0,40 o 0,50 % afectan negativamente la resistencia a la corrosión intergranular después de la soldadura o un calentamiento en el rango de precipitación de fases ricas en cromo. Debe mencionarse que el aumento de la resistencia a la fluencia producto del endurecimiento por solución sólida del nitrógeno no es lineal [87].
- Carbono (hasta 0,06 % p/p): Se prefiere no exceder 0,05 %, para evitar la susceptibilidad a la corrosión intergranular. Si los contenidos de Cr y Mo están en los valores superiores, puede especificarse 0,06 %. Con Nb y V se puede especificar valores hasta 0,08%. Valores mayores afectan negativamente la resistencia a la corrosión. Se requiere mantener cierto porcentaje carbono para preservar la estructura austenítica y no perder resistencia mecánica. Se desconoce porque para NuScale y el ITER, este valor no debe ser superior al 0,04 % [4][5][49].
- Cromo (20,5 a 23,5 % p/p): Porcentajes inferiores al 20 % reducen la resistencia a la corrosión y disminuyen la solubilidad del nitrógeno. Por encima del 25 %, se requiere más níquel para mantener la austenita y aumenta la presencia de ferrita delta, lo que dificulta el trabajo en caliente y en frío.
- Níquel (11,5 a 13,5 % p/p): Por debajo del 9,5 %, aparece la ferrita delta y el acero se vuelve ligeramente magnético. Por encima del 15,5 %, se reduce la resistencia mecánica debido a

que el Ni limita la solubilidad del C y N. Es de mencionar que un exceso de níquel aumenta innecesariamente el costo del acero.

- Manganeso (4 a 6 % p/p): Por debajo del 3,5 %, es difícil retener el N en solución sólida y el metal tiende a ser poroso. Por encima del 7 %, el acero tiende a volverse ferrítico y pierde resistencia a la corrosión intergranular al calentarse a 675 °C durante una hora. Además, se sabe que el Mn aumenta la solubilidad de N en la austenita, evitando la formación de fases indeseables como los nitruros de cromo [9].
- Molibdeno (1,5 % a 3 % p/p): Aumenta la resistencia a la corrosión intergranular durante la soldadura o el calentamiento, y contribuye a la resistencia a la corrosión por picado y en rendijas. Por encima del 3 o 4 %, debe balancearse la composición química con otros elementos como el níquel para lograr mantener la estructura austenítica.
- Niobio (0,10 a 0,30 % p/p) y vanadio (0,10 a 0,30 % p/p): Un exceso de estos elementos desestabiliza la estructura austenítica, requiriendo mayores cantidades de Ni. El Nb interactúa sinérgicamente con el Mo, proporcionando un efecto de endurecimiento por solución sólida y por precipitación de fases [87]. Aunque en menor medida que la disminución de C, el Nb también mejora la resistencia a la corrosión intergranular.
- Silicio (hasta 1 % p/p): Contenidos superiores al 0,7 % propician el desarrollo de la fase sigma, y por encima del 0,5 % aumenta el ataque intergranular. Se suele mantener alrededor del 0,4 % para asegurar un metal limpio, prácticamente libre de inclusiones de óxidos.

Sobre el proceso GTAW y la torcha TIP TIG

La incorporación de la torcha TIP TIG al proceso GTAW es relativamente nuevo, desarrollado alrededor del año 2000 [63]. La elección de este proceso se debe a los esfuerzos por disminuir el calor aportado durante la soldadura del Nitronic 50 con el ER209 [62]. A diferencia del proceso TIG o TIG hot wire automático, TIP TIG no solo utiliza precalentamiento del alambre por corriente, sino que la forma de alimentación del alambre es más eficiente. Esto permite aumentar la velocidad de avance y, en consecuencia, disminuir el calor aportado de la soldadura [63][64]. Además, una de las innovaciones significativas es el uso de agitador en la boquilla de soldadura, cuyo objetivo es romper la pileta líquida, mejorando el mojado del líquido y permitiendo obtener una tasa de reparaciones más baja [63][64].

Análisis de las curvas de nanoindentación

Por medio de la curva carga vs. desplazamiento de la Figura A 1 se puede determinar la dureza y el módulo elástico en la zona de penetración [67].

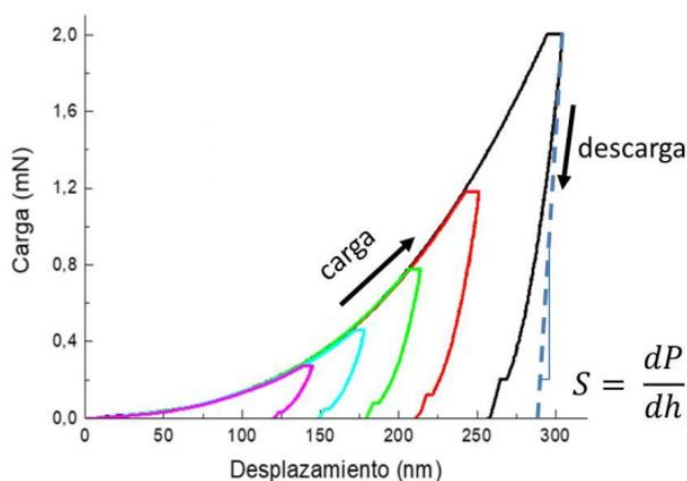


Figura A 1: Esquema del diagrama carga desplazamiento de ensayos de nanodureza.

Los cálculos los realiza el software del equipo, donde la curva de descarga se ajusta con una ley de potencia a fin de determinar la rigidez de descarga (S) y la profundidad de contacto (h_c) se calcula con la Ecuación 2. 7:

$$h_c = h_{\text{máx}} - \varepsilon \left(\frac{P_{\text{máx}}}{S} \right)$$

Ecuación 2. 6

Siendo $h_{\text{máx}}$ la profundidad máxima de indentación, ε una constante que depende de la geometría del indentador y $P_{\text{máx}}$ la carga máxima aplicada. El área de contacto (A) se determina aplicando una función de área F (definida por medio de la calibración de la punta) al valor de la profundidad de contacto, es decir:

$$A = F(h_c)$$

Ecuación 2. 7

El módulo elástico reducido (E_r) se obtiene a través la Ecuación 2. 8, siendo β un factor geométrico igual a 1,034 para la punta Berkovich como la utilizada en los ensayos:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta\sqrt{A}}$$

Ecuación 2. 8

El módulo de la muestra se calcula según la Ecuación 2. 9:

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1 - \nu^2}{E}\right) + \left(\frac{1 - \nu_i^2}{E_i}\right)$$

Ecuación 2. 10

Donde ν es el coeficiente de Poisson de la muestra, E_i and ν_i son el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del indentador ($E_i = 1141$ GPa y $\nu_i = 0,07$ para una punta de diamante).

Por su parte el valor de dureza “H” se obtiene al dividir la carga máxima por el área de contacto:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}$$

Ecuación 2. 11

Referencias

- [1] Ilievbare, G. (2013). EPRI Materials handbook for nuclear plant pressure boundary applications. Technical Report.
- [2] Espy, R. H. (1982). Weldability of nitrogen-strengthened stainless steels.
- [3] Morra, M. (2012). Process parameters affecting inhomogeneity of material microstructure. SSM research, 2012, 70.
- [4] NuScale Containment Leakage Integrity Assurance Technical Report (TR-1116-51962-NP Rev. 1)
- [5] Langeslag, S. A. E., Sgobba, S., Libeyre, P., Marcinek, D. J., & Zhang, Z. (2015). Extensive characterisation of advanced manufacturing solutions for the ITER central solenoid pre-compression system.
- [6] Wang, W., Zhao, C., Jin, J., Shi, J., Tu, Z., Chen, X., ... & Qin, J. (2023). The research on high-strength CICC jackets with $YS > 1500$ MPa at 4.2 K for future fusion applications. *Nuclear Materials and Energy*, 36, 101474.
- [7] Zhai, R., Zhang, H., Liu, S., Sun, M., Sheng, S., & Xu, B. (2022). Influence of carbon content on the microstructure and cryogenic tensile properties of N50 austenitic stainless steel after aging treatment. *Journal of Nuclear Materials*, 571, 154023.
- [8] Zhai, R., Zhang, H., Xu, B., Liu, S., Xie, B., & Sun, M. (2022). Elimination of δ -ferrite in N50 steel and its effect on cryogenic mechanical properties. *Cryogenics*, 126, 103522.
- [9] Lippold, J. C., & Kotecki, D. J. (2005). Welding metallurgy and weldability of stainless steels.
- [10] Kass, J. N., Henry, M. F., Pickett, A. E., & Walker, W. L. (1979). Stress corrosion resistance of N50 stainless steel. *Corrosion*, 35(6), 229-239.
- [11] Ritter, A. M., & Henry, M. F. (1985). Phase transformations during aging of a nitrogen-strengthened austenitic stainless steel. *Metallurgical Transactions A*, 16, 1759-1771.
- [12] Caplan, I. L., & David, W. Taylor naval ship research and development center bethesda md. (1976). Mechanical properties and seawater behavior of Nitronic 50(22 Cr-13 Ni-5 Mn) plate.
- [13] Andresen, P., Morra, M., & Carter, R. (2019). SCC and Fracture Toughness of N50. In Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of

- Materials in Nuclear Power Systems–Water Reactors (pp. 1607-1622). Springer International Publishing.
- [14] Andresen, P. L. (2004, January). Factors influencing SCC and IASCC of stainless steels in high temperature water. In *ASME Pressure Vessels and Piping Conference* (Vol. 46741, pp. 185-197).
- [15] ASTM A 262-21 - Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.
- [16] ASME Boiler and Pressure Vessel Code – Section II: Materials – Part C SFA 5.9 Specification for bare stainless steel welding electrodes and rods. Ed 2023. The American Society of Mechanical Engineers (ASME).
- [17] ASME Boiler and Pressure Vessel Code – Section II: Materials – Part A Ferrous materials specifications, Ed 2015. The American Society of Mechanical Engineers (ASME).
- [18] Electralloy Nitronic[®] 50 stainless steel, UNS S 20910. Product Data Bulletin 50. Electralloy, a G. O. Carlson Inc. Company.
- [19] ASME Section IID: Properties Ed. 2023. The American Society of Mechanical Engineers (ASME).
- [20] ASME Boiler and Pressure Vessel Code – Section III NB 2010 addenda 2011 (ASME). The American Society of Mechanical Engineers (ASME).
- [21] NRC Regulations, Title 10, Code of Federal Regulations, Part 50, Domestic Licensing of Production and Utilization Facilities (10 CFR 50).
- [22] Hudgell, R. J., & Gray, B. S. (1985). The Ultrasonic Inspection of Austenitic Materials: State of the Art Report. United Kingdom Atomic Energy Authority, Northern Division.
- [23] Cobb, H. M. (2010). The history of stainless steel. ASM International.
- [24] Kirchner, J. (2016). *Nitronic material tradename*. HPA Blog. Consultado: Abril 2023 <https://blog.hpalloy.com/2016/05/23/nitronic-material-tradename>.
- [25] Peckner, D., & Bernstein, I. M. Handbook of stainless steels, 1977. New York.
- [26] Ritter, A. M., Henry, M. F., & Savage, W. F. (1984). High temperature phase chemistries and solidification mode prediction in nitrogen-strengthened austenitic stainless steels. Metallurgical Transactions A, 15, 1339-1351.
- [27] Ritter, A. M. (1988). Sigma-phase formation in Nitronic 50 and Nitronic 50W stainless steels. Journal of materials science, 23, 3348-3356.

- [28] Herrera, C., Klapper, H. S., Seifert, M., & Dittmann, J. (2022, March). Characterization and Further Development of Austenitic Stainless Steel UNS S20910 Towards New Industrial Applications. In AMPP CORROSION (Paper No. 17468). AMPP.
- [29] Klapper, H. S., Dittmann, J., Herrera, C., & Seifert, M. (2023, March). Investigation of the Pitting Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel UNS S20910 Correlated to Its Microstructural Condition. In AMPP Corrosion (Paper No. 18877). AMPP.
- [30] Elbert E. Denhard, Jr., Towson, Md., D Cameron Perry, Robert R. Gaugh. United States Patent 3,592,634 "High-strength corrosion-resistant stainless steels" assignors to Armco Steel Corporation.
- [31] Vogt, J. B., Messai, A., & Foct, J. (1994). Cleavage fracture of austenite induced by nitrogen supersaturation.
- [32] Wang, S., Yang, K., Shan, Y., & Li, L. (2008). Plastic deformation and fracture behaviors of nitrogen-alloyed austenitic stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*, 490(1-2), 95-104.
- [33] Ritter, A. M., & Savage, W. F. (1986). Solidification and solidification cracking in nitrogen-strengthened austenitic stainless steels. *Metallurgical Transactions A*, 17, 727-737.
- [34] Walsh, R., McRae, D., Dalder, E., Litherland, S., Goddard, R., Han, K., ... & Kuhlmann, D. D. (2014, January). Welded tie plate feasibility study for ITER central solenoid structure. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1574, No. 1, pp. 16-22). American Institute of Physics.
- [35] Sgobba, S., Santillana, I. A., Langeslag, S. A. E., Pison, P. F., Menendez, P. F., Izquierdo, G. A., ... & Hughes, D. (2018). Investigation of materials and welds for the precompression structure of the ITER central solenoid. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 28(3), 1-4.
- [36] Sgobba, S., Santillana, I. A., Izquierdo, G. A., Libeyre, P., Reagan, T., & Hughes, D. (2020). Examination and Assessment of Large Forged Structural Components for the Precompression Structure of the ITER Central Solenoid. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 30(4), 1-4.
- [37] Folkhard, E., et al., *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. 1988: Springer Vienna.
- [38] AWS A3.0M/A3.0:2020 – Standard welding terms and definitions: Including terms for adhesive bonding, brazing, soldering, thermal cutting, and thermal spraying. American Welding Society.

- [39] Sgobba, S., Langeslag, S. A. E., Arauzo, A., Roussel, P., & Libeyre, P. (2016). Physical Properties of a high-strength austenitic stainless steel for the precompression structure of the ITER central solenoid. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 26(4), 1-4.
- [40] Chopra, O. K. (2018). NUREG 6428 rev. 1 "Effects of Thermal Aging on Fracture Toughness and Charpy-Impact Strength of Stainless Steel Pipe Welds". United States Nuclear Regulatory Commission, Office of Nuclear Regulatory Research".
- [41] AWS A4.2M:2006 - Standard Procedures for Calibrating Magnetic Instruments to Measure the Delta. American Welding Society.
- [42] Böhler Welding Product Catalogue. Consultado: Abril 2023.
- [43] ESAB. Welding Handbook Eighth Edition. Consumables for Manual and Automatic Welding. Consultado: Abril 2023.
- [44] ASME Boiler and Pressure Vessel Code – Section IX 2023 (ASME). The American Society of Mechanical Engineers (ASME).
- [45] Avesta Welding Product Catalogue. Consultado: Abril 2023.
- [46] Sgobba, S. (Comunicación personal, mayo de 2023)
- [47] McRae, D. M., Walsh, R. P., Dalder, E. N. C., Litherland, S., Trosen, M., & Kuhlmann, D. J. (2014, January). Fatigue and fracture properties of a super-austenitic stainless steel at 295 K and 4 K. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1574, No. 1, pp. 59-66). American Institute of Physics.
- [48] Lippold, J. C., Juhas, M. C., & Dalder, E. N. C. (1985). The relationship between microstructure and fracture behavior of fully austenitic type 316L weldments at 4.2 K. *Metallurgical Transactions A*, 16, 1835-1848.
- [49] NuScale Power, LLC Submittal off "NuScale Containment Leakage". Engineered Safety Features, of the NuScale Power, LLC (hereinafter referred to as the applicant) Design Certification Application (DCA), Part 2, Tier 2, "Final Safety Analysis Report
- [50] Nissley, N., Anderson, T. D., Noecker, F. F., Roepke, C., Gallagher, M., & Hukle, M. (2014, June). Dissimilar metal welding of Nitronic 50 HS® and 25% Cr super duplex stainless steel. In *International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering* (Vol. 45455, p. V005T03A043). American Society of Mechanical Engineers.

- [51] Chandra, K., Kain, V., Bhutani, V., Raja, V. S., Tewari, R., Dey, G. K., & Chakravartty, J. K. (2012). Low temperature thermal aging of austenitic stainless steel welds: Kinetics and effects on mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 534, 163-175.
- [52] Alexander, D. J., Alexander, K. B., Miller, M. K., Nanstad, R. K., & Davidov, Y. (2000). NUREG/CR-6628 "Effect of Aging at 343 C on the Microstructure and Mechanical Properties of Type 308 Stainless Steel Weldments".
- [53] David, S. A., Vitek, J. M., & Alexander, D. J. (1996). Embrittlement of austenitic stainless steel welds. *Journal of Nondestructive Evaluation*, 15, 129-136.
- [54] Vitek, J. M., David, S. A., Alexander, D. J., Keiser, J. R., & Nanstad, R. K. (1991). Low temperature aging behavior of type 308 stainless steel weld metal. *Acta metallurgica et materialia*, 39(4), 503-516.
- [55] Ranalli, J. M. (2018). Relationship between microstructure and corrosion of pressure vessel cladding materials (Doctoral dissertation, University of Birmingham).
- [56] Chandra, K., Singhal, R., Kain, V., & Raja, V. S. (2010). Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: Correlation between mechanical and electrochemical behavior. *Materials Science and Engineering: A*, 527(16-17), 3904-3912.
- [57] Hsieh, C. C., & Wu, W. (2012). Overview of intermetallic sigma (σ) phase precipitation in stainless steels. *International Scholarly Research Notices*, 2012(1), 732471.
- [58] Packard, C. Mataya, M.C. Edstrom, C.M (1981). Study of the formation and effects of sigma phase in 21-6-9 stainless steels. Rockwell international.
- [59] Tseng, C. C., Shen, Y., Thompson, S. W., Mataya, M. C., & Krauss, G. (1994). Fracture and the formation of sigma phase, M 23 C 6, and austenite from delta-ferrite in an AISI 304L stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25, 1147-1158.
- [60] Perkins, C. A. (1987). Hot deformation behavior of a high nitrogen austenitic stainless steel. *1980-1989-Mines Theses & Dissertations*.
- [61] Mataya, M. C., & Carr, M. J. (1982). Characterization of inhomogeneities in complex austenitic stainless steel forgings. *Deformation, Processing and Structure*, 445-501.
- [62] Ortiz, Ricardo. Jefe de soldadura de la empresa a cargo de la fabricación de los componentes (Comunicación personal, mayo y septiembre de 2023, enero y agosto de 2024)
- [63] Consultado junio 2024: <https://weldreality.com/tip-tig-welding-process-pg-1/>
- [64] Consultado junio 2024: <https://tiptigwelding.com/>

- [65] G.F. Vander Voort, G.M. Lucas, and E.P. Manilova, *Metallography and Microstructures of Stainless Steels and Microstructures*, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 2004, p. 670–700.
- [66] ASTM E 562-19 - Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count.
- [67] Marchena, M. H. (2022). Estudio de nuevas aleaciones de Zirconio-Niobio para la construcción y reemplazo de componentes internos de reactor.
- [68] ASTM E23: Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials. ASTM International. American Society for Testing and Materials. (2021).
- [69] *ASTM E290: Standard test methods for bend testing of material for ductility*. ASTM International. American Society for Testing and Materials. (2022).
- [70] International Organization for Standardization. (2016). *Metallic materials — Bend test (ISO 7438)*
- [71] Weidmann, E., Guesnier, A., & Taylor, B. (2019). Metallographic preparation of stainless steel. Struers A/S.
- [72] Bruque Almeida, J. M. (2023). Segregación de la fase rica en Cr en un acero inoxidable ferrítico: Estudio mediante Espectroscopía Mössbauer y Microscopía Electrónica de Transmisión. Tesis de maestría, Universidad Nacional de General San Martín – Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”. <https://nuclea.cnea.gob.ar/items/1d2357e0-aacd-4ee6-bea4-7116eba6f772>.
- [73] Santos, F. A. M. D., Martorano, M. A., & Padilha, A. F. (2023). Delta ferrite formation and evolution during slab processing from an 80-ton industrial heat of AISI 304 austenitic stainless steel. *REM-International Engineering Journal*, 76, 47-54.
- [74] Krauss, G. (2005). *Steels: Processing, Structure, and Performance* (First edition).
- [75] Shafy, M. (2006). Effect of Low Temperature Aging of Type 316L Austenitic Stainless Weld Metal on Transformation of Ferrite Phase. *Egypt. J. Solids*, 29(1), 151-162.
- [76] Nickel Development Institute. (2005). A designers' handbook series no. 9002: Welding of stainless steels and other joining methods. Distributed by Nickel Development Institute. Produced by American Iron and Steel Institute. https://nickelinstitute.org/media/1854/weldingofstainlesssteelandotherjoiningmethods_9002_.pdf.

- [77] Barrón, A. D. (2022) – Trabajo de seminario “Efecto microestructural del tratamiento térmico post soldadura en Nitronic 60 y sus efectos en las resistencias al desgaste y corrosión en componentes internos del reactor CAREM 25”. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”.
- [78] Limbach-Malyar, N., Jonsson, J. Y., & Tigerstrand, C. (s.f.). White paper: The maximum operating temperature for duplex stainless steel – Summarizing the current state-of-the-art. Outokumpu.
- [79] Midalloy (2016). Midalloy ER209 (NITRONIC® 50W) Bare Wire Technical Bulletin. <https://www.midalloy.com/wp-content/uploads/2016/12/TB-ER209-Bare-Wire-Nitronic-50W.pdf>. Consultado: Septiembre 2023.
- [80] Bermejo, M. A. V. (2012). Predictive and measurement methods for delta ferrite determination in stainless steels. *Welding journal*, 91(4), 113-121.
- [81] Kotecki, D. J., & Zhang, Z. (2013). Sources of variation in ferrite number predictions vs. measurements. *Welding journal*, 92(6), 175s-181s.
- [82] KTA 3201-1 (2017). Components of the Reactor Coolant Pressure Boundary of Light Water Reactors Part 1: Materials and Product Forms. Nuclear Safety Standards Commission (KTA).
- [83] KTA 3204 (2017). Reactor Pressure Vessel Internals. Nuclear Safety Standards Commission (KTA).
- [84] Ilievbare, G. (2006). EPRI Materials handbook for nuclear plant pressure boundary applications. Technical Report.
- [85] Handbook, M. (2000). Impact Toughness Testing. ASM Handbook, Vol. 8.
- [86] Kington, A. V., & Noble, F. W. (1991). σ phase embrittlement of a type 310 stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 138(2), 259-266.
- [87] Phani, P. S., & Oliver, W. C. (2019). A critical assessment of the effect of indentation spacing on the measurement of hardness and modulus using instrumented indentation testing. *Materials & Design*, 164, 107563.
- [88] Nishimura, A., Ono, Y., Umezawa, O., Kumagai, S., Kato, Y., Kato, T., & Komatsu, M. (2022). Study on development policy for new cryogenic structural material for superconducting magnet of fusion reactor. *Nuclear Materials and Energy*, 30, 101125.

- [89] Gavenda, D.J. Michaud, W.F. Galvin, T.M. Burke W.F. Chopra, O. K. (1996). NUREG 6428 rev. 0 "Effects of Thermal Aging on Fracture Toughness and Charpy-Impact Strength of Stainless Steel Pipe Welds". United States Nuclear Regulatory Commission, Office of Nuclear Regulatory Research..
- [90] Sumpter, J. D. G., & Kent, J. S. (2004). Prediction of ship brittle fracture casualty rates by a probabilistic method. *Marine structures*, 17(8), 575-589.
- [91] International Atomic Energy Agency (1999) Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: PWR pressure vessels.
- [92] General Electric Shroud Stabilizer Hardware 25A5579 SH Rev. 3 (1994). Consultado septiembre 2024: <https://www.nrc.gov/docs/ML2009/ML20092K987.pdf>
- [93] Parvathavarthini, N. (2002). Sensitization and testing for intergranular corrosion. In *Corrosion of Austenitic Stainless Steels* (pp. 117-138). Woodhead Publishing.
- [94] Sedriks A.J. (1996), "Corrosion of stainless steels", 2nd ed, John Wiley & Sons, Inc.
- [95] Streicher, Michael A., "Theory and Application of Evaluation Tests for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels and Related Alloys—Problems and Opportunities," *Intergranular Corrosion of Stainless Alloys*, ASTM STP 656, R. F. Steigerwald, Ed., American Society for Testing and Materials, 1978, pp. 3-84.
- [96] Nuclear Regulatory Commission Guide 1.44 (2009) - Control of the processing and use of stainless steel.
- [97] Feron, D. (Ed.). (2012). *Nuclear corrosion science and engineering*. Woodhead Publishing.
- [98] Fontana, M. G., & Greene, N. D. (2018). *Corrosion engineering*. McGraw-hill.
- [99] Solomon, H. D. (1984). Influence of composition on continuous cooling sensitization of type 304 stainless steel. *Corrosion*, 40(2), 51-60.
- [100] Kearns, J. R. (1985). The effect of nitrogen on the corrosion resistance of austenitic stainless alloys containing molybdenum. *Journal of materials for energy systems*, 7(1), 16-26.
- [101] Beneke, R., & Sandenbergh, R. F. (1989). The influence of nitrogen and molybdenum on the sensitization properties of low-carbon austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, 29(5), 543-555.D
- [102] Altamirano, P. M., Kappes, M. A., & Rodríguez, M. A. (2022). Effect of some environmental and stainless steel metallurgical variables on the values of degree of

- sensitization measured by the double loop-electrochemical potentiokinetic reactivation test. CORROSION, 78(11), 1067–1078. <https://doi.org/10.5006/4177>
- [103] Mozhi, T. A., Clark, W. A. T., Nishimoto, K., Johnson, W. B., & Macdonald, D. D. (1985). The effect of nitrogen on the sensitization of AISI 304 stainless steel. *Corrosion*, 41(10), 555-559.
- [104] Streicher, M. (2005). Intergranular corrosion. En Corrosion tests and standards: Application and interpretation (ASTM Manual Series, MNL 20, Cap. 21). ASTM International.
- [105] Nuclear Regulatory Commission Guide 1.44 (1973) - Control of the use of sensitized stainless steel.
- [106] Fontana, M G, & Staehle, R W (1973). Advances in corrosion science and technology. Volume 6. [Advances in corrosion science and technology. Vol. 3].
- [107] Streicher, M. A. (1959). General and intergranular corrosion of austenitic stainless steels in acids: effect of cations in the acids and the Influence of heat treatment and grain size of the steel. *Journal of the Electrochemical Society*, 106(3), 161.
- [108] Variations in the Evaluation of ASTM A 262, Practice E, Results (ASTM Subcommittee A01.14 Round Robin)—w. L. WALKER
- [109] Andresen, P. L. (2019). A brief history of environmental cracking in hot water. *Corrosion*, 75(3), 240-253.
- [110] Schully, J. R., & Streicher, M. A. (2005). ASTM Manual: Corrosion test and Standards: Applications and Interpretations. Chapter 21.
- [111] ASTM A 262-02 - Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.
- [112] ISO 3651-2 (1998). Determination of resistance to intergranular corrosion of stainless steels Part 2: Ferritic, austenitic and ferritic-austenitic (duplex) stainless steels — Corrosion test in media containing sulfuric acid.
- [113] Clarke, W. L., Cowan, R. L., & Walker, W. L. (1978). Comparative methods for measuring degree of sensitization in stainless steel. In *Intergranular Corrosion of Stainless Alloys*. ASTM International.
- [114] H. D. Solomon, M. J. Povich, and T. M. Devine, Slow Extension Rate Testing in High Temperature Water, to be published in proceedings of ASTM conference held in Toronto,

Ontario, April 1977, Symposium on Stress Corrosion Cracking, The Constant Extension Rate Test.

- [115] Majidi, A. P., & Streicher, M. A. (1984). Potentiodynamic reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 and 304L stainless steels. *Corrosion*, 40(8), 393-408.
- [116] Majidi, A. P., & Streicher, M. A. (1984). The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steels. *Corrosion*, 40(11), 584-593.
- [117] Haušild, P., Davydov, V., Drahokoupil, J., Landa, M., & Pilvin, P. (2010). Characterization of strain-induced martensitic transformation in a metastable austenitic stainless steel. *Materials & Design*, 31(4), 1821-1827.
- [118] Cios, G., Tokarski, T., Żywczak, A., Dziurka, R., Stępień, M., Gondek, Ł., ... & Bała, P. (2017). The investigation of strain-induced martensite reverse transformation in AISI 304 austenitic stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48, 4999-5008.
- [119] Da Fonseca, G. S., de Oliveira, S. C., Chaves, J. G., Leite, P. P., Da Silva, F. R. F., & Lopes, L. C. R. (2020). Study of martensitic transformation in 304L austenitic stainless steel after tensile and low cycle fatigue tests. *J. Mater. Sci. Res*, 9(1), 22-31.
- [120] Majidi, A. P., & Streicher, M. A. (1986). Four Nondestructive Electrochemical tests for detecting sensitization in type 304 and 304L Stainless Steels. *Nuclear Technology*, 75(3), 356-369.
- [121] ISO 12732:2006 - Corrosion of metals and alloys — Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method)
- [122] Aydoğdu, G. H., & Aydinol, M. K. (2006). Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel. *Corrosion Science*, 48(11), 3565-3583.
- [123] Kumar, A., Chopkar, M. K., Verma, J., Taiwade, R. V., Tandon, V., & Shukla, S. (2018). Effect of filler and autogenous TIG welding on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of nitronic 50 stainless steel. *Materials Research Express*, 6(2), 026557.
- [124] Gonzalez, M. E., Kappes, M. A., & Rodríguez, M. A. Optimization of the double loop electrochemical potentiodynamic reactivation method (DL-EPR) for detecting sensitization of alloy 690.
- [125] Jung, K. H., & Kim, S. J. (2023). Optimization of test condition on DL-EPR test for AL-6XN superaustenitic stainless steel using Taguchi method. *Surfaces and Interfaces*, 37, 102731.

- [126] Hong, J., Han, D., Tan, H., Li, J., & Jiang, Y. (2013). Evaluation of aged duplex stainless steel UNS S32750 susceptibility to intergranular corrosion by optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. *Corrosion Science*, 68, 249-255.
- [127] Vaca, M. F. D. (2023). Trabajo de seminario “Corrosión intergranular y corrosión bajo tensiones en aceros inoxidable austeníticos”. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”.
- [128] Gonzalez, M. E. (2017). Optimización del método de reactivación electroquímica potenciodinámica de doble lazo (DL-EPR) para detección de sensibilización en la aleación Inconel 690. Tesis de maestría, Universidad Nacional de General San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”. <https://nuclea.cnea.gob.ar/items/d37afc97-de6e-4e16-a214-2e3947cac94d>.
- [129] Comunicación personal durante el año 2024 con el doctorando Mg. Ing. Maximiliano Escoda, bajo dirección del Dr. Mg. Ing. Marcos Bergant.
- [130] Chandra, K., Kain, V., Raja, V. S., Tewari, R., & Dey, G. K. (2012). Low temperature thermal ageing embrittlement of austenitic stainless steel welds and its electrochemical assessment. *Corrosion Science*, 54, 278-290.