



MX 9500084

MX9500084

INIS-mf--14924

Mesa No. 1:

Institución: INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

Ponente: Ing. LUIS ZAMORA RANGEL

## Curriculum:

Ingeniero Industrial en Siderurgia con especialidad en Aceración. Actualmente es pasante de la Maestría en Metalografía y Tratamientos Térmicos. Con 8 años de experiencia en el ININ ha desarrollado actividades en proyectos de Corrosión Intergranular Bajo Esfuerzo en Aceros Inoxidables y en Superaleaciones - Base Níquel. Ha participado en la realización de servicios de Análisis y Pruebas de Materiales en la Central Nuclear de Laguna Verde, Ver.

Ponencia: CORROSION INTERGRANULAR BAJO ESFUERZO EN UNIONES SOLDADAS DE ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO.

## Resumen:

El agrietamiento intergranular bajo esfuerzo (IGSCC) de la unión de acero inoxidable austenítico AISI 304 (UNS No. 530400), es un serio problema en los reactores de agua hirviente (BWR). Es asociado con la simultánea presencia de 3 factores: Esfuerzos, un medio crítico y sensibilización (DOS). Se empleó la técnica EPR, para verificar el grado de sensibilización en el Metal Base, zona afectada por el calor y la soldadura, con tratamientos térmicos de sensibilización y solubilización. Se realizó la caracterización del material. El objetivo del presente trabajo es el estudio de la microestructura y la evaluación de la Técnica EPR usada para determinar el DOS en una placa soldada de acero --- Inoxidable Austenítico AISI 304.

Mesa No. 1

Institución: INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

Ponente: Ing. Luis Zamora Rangel

**"CORROSION INTERGRANULAR BAJO ESFUERZO EN UNIONES SOLDADAS DE ACERO INOXIDABLE 304"**

**INTRODUCCION**

El agrietamiento intergranular bajo esfuerzo (IGSCC) de la unión de acero inoxidable austenítico<sup>(1)</sup> AISI 304 (UNS No. 530400), es un serio problema en los reactores de agua hirviente (BWR). Es asociado con la simultánea presencia de un número de factores: esfuerzo (esfuerzos de servicio, esfuerzos térmicos o esfuerzos residuales), un medio crítico (alta pureza de agua conteniendo oxígeno), y sensibilización. La sensibilización en aceros inoxidables tipo 304 ocurre cuando está sujeta a temperaturas en el rango de aproximadamente de 500 a 800°C, también como un resultado del tratamiento térmico o soldadura, así que los carburos de cromo ( $M_{23}C_6$ ) precipitados en el límite de grano, la ausencia de cromo en la matriz adyacente, hacen el material susceptible al ataque por corrosión intergranular. En realidad lo que pasa en la gran cantidad de casos, la IGSCC ha ocurrido en la zona afectada por el calor (HAZ) adyacente a la soldadura (líneas), la sensibilización como un factor importante que contribuye y enfatiza la necesidad para el entendimiento y cuantificación del proceso de sensibilización.

Hay un número de métodos de medida del grado de sensibilización (DOS) que han sido estandarizados por ASTM<sup>(2)</sup> y otros. La práctica A ASTM.262 involucra un ataque electrolítico en ácido oxálico seguido por una observación metalográfica de cada estructura atacada y ésta es no destructiva y activada para uso en campo. Sin embargo, este método da solamente una medida cualitativa y no cuantitativa, de DOS. La técnica electroquímica de reactivación potenciodinámica (EPR) es un método electroquímico para calcular la sensibilización originalmente propuesto por Cihal<sup>(1)</sup>. El método de ensayo EPR satisface ambas demandas de cuantificación y es aplicable en campo. Un número de estudios comparativos han mostrado un buen acuerdo entre las medidas EPR y otros ensayos de corrosión intergranular.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la microestructura y la evaluación de la técnica EPR usada para determinar el DOS en una placa soldada de acero inoxidable austenítico AISI 304.

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

El acero utilizado en esta investigación fue obtenido de una placa de acero inoxidable austenítico AISI 304, con la composición química (% en peso) mostrada en la Tabla 1 y las propiedades tensiles en la Tabla 2.

**Experimento de soldadura**

La placa de acero AISI 304 de 12.7 mm de espesor fue cortada en tiras de 1 metro x 10 cm. A cada una de las tiras se les hizo un bisel a lo largo de la dirección de rolado, con un ángulo de inclinación de 30°. Las dos tiras de placa fueron soldadas con una unión en V (60°), usando el proceso de soldadura eléctrica de arco con electrodo refractario de tungsteno y con protección de gas (GTAW) en forma manual, aplicando

pasadas múltiples, Tabla 3. El electrodo refractario usado fue un EWTH 2%. Las condiciones de soldadura son dadas en la Tabla 3.

Las composiciones químicas del metal de aporte (acero inoxidable 308) y del metal depositado (cordón de soldadura) son dadas en la Tabla 1, y propiedades tensiles del metal depositado, a lo largo del cordón de soldadura, obtenidos de probetas de tensión, son dadas en la Tabla 2.

### Ensayo de tensión

Se realizaron pruebas de tensión en una máquina Instron Universal de tornillo, las cuales se muestran en la tabla 2.

### Pruebas electroquímicas

Se cortaron probetas de 190 x 24 x 12.3 mm, y se efectuaron dos tratamientos térmicos diferentes, uno de sensibilizado a 650°C por 4 1/2 horas y enfriado en agua y otro de solubilizado a 1050°C por 1 hora y enfriado en agua. Posteriormente se cortaron cuadrados de 5 mm de espesor. Las muestras fueron preparadas, montando el material en lucita, y se les realizó una perforación para lograr el contacto eléctrico con la muestra metálica por medio de una varilla roscada.

La superficie se llevó a un acabado superficial a espejo. El equipo empleado fue una celda estándar de 5 bocas, acoplada a un potencióstato-galvanostato EG & G modelo 351.

Se empleó la técnica EPR, para verificar el grado de sensibilización, se hicieron pruebas en tres zonas, 1.- Metal base, 2.- Zona afectada por el calor, 3.- Soldadura y en las tres condiciones en estado de llegada, sensibilización y solubilización.

El área fue restringida a un área de exposición de 1 cm<sup>2</sup> del espécimen. Los cortes fueron tangenciales a la soldadura y depositados, pulidos y atacados electrolíticamente con ácido oxálico al 10% de acuerdo a la práctica ASTM A-262 (a una densidad de corriente de 1 cm<sup>-2</sup> para 90s). La zona afectada por el calor (HAZ) fue fotografiada totalmente (Fig. 4). Los cortes fueron paralelos al bisel (o cordón de soldadura) en secciones de 1 a 2 mm de espesor usando una cortador de baja velocidad (isomed). Las medidas de EPR fueron realizadas en cada una de estas secciones.

El estudio se complementó con ensayos de microdureza Vickers empleando una carga de 50 gramos.

La técnica EPR (Electrochemical potentiokinetic reactivation) consiste de un barrido de potencial respecto al electrodo estándar de Calomel, que inicia con una polarización anódica hasta completar la curva catódica, la gráfica obtenida mV \$ log I (Amp/cm<sup>2</sup>) es como se muestra en la Figura 9.

En esta curva es integrada el área directamente en el potencióstato, pero, pero por sí sola, lo que representa es la curva característica de la técnica EPR<sup>(2)</sup> y para poder conocer el comportamiento real de un

experimento hay que aplicar la Norma ASTM E112<sup>(4)</sup>, es decir la carga Q en coulombs determinada por la gráfica debe de ser aplicada a una carga normalizada aplicando la Ec.

$$P_a = \frac{Q}{G_B A} \text{ (coulombs/cm}^2\text{)}$$
$$G_B A = A_s \left[ 5.09544V^{10-3} e^{0.34898 x} \right]$$

x = Al tamaño de grano aplicando ASTM E112.

Los valores obtenidos de  $P_a$  menores de 2.0  $\frac{\text{cm}^1}{\text{cm}^2}$  corresponden a materiales no sensibilizados.

## RESULTADOS

El resultado de la prueba de tensión del material de llegada se muestra en la figura 1.

La composición química del material se encuentra en la tabla 1.

La muestra soldada se muestra en la figura 2, y en la figura 3 se observan los cortes realizados a la placa y la figura 4 señala la macroestructura del espécimen soldado después de atacado en 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}/50 \text{ ml HNO}_3$  revela la estructura de la soldadura y la zona afectada por el calor (HAZ). En la figura 5 se observa la microestructura del material base y en la tabla 4 se aprecian las microdurezas en Vickers, de las tres zonas (metal base, HAZ soldadura) y en las siguientes micrografías se observan la microestructura y las huellas de la microdureza de las tres zonas.

En la tabla 5 se dan los resultados de las pruebas EPR, los datos de la carga Q, carga normalizada  $P_a$ , tamaño de grano, y finalmente si son sensibilizados o no.

En la tabla 6 se muestran las condiciones de la prueba EPR.

Los datos de la microdureza Vickers se muestran en la tabla 4, de las tres zonas (material base, HAZ y soldadura).

## Discusión

Los resultados de la examinación microestructural muestra una clara distinción entre las muestras que han sido deliberadamente tratadas por un tratamiento térmico de sensibilizado y las que no fueron sensibilizadas. Todas las muestras sensibilizadas muestran una microestructura inaceptable, aun cuando superficialmente sean aceptadas. De particular interés en este trabajo están en las figuras 4, 6, 7, y 8, que muestran la soldadura, la zona afectada por el calor y el material base. El tratamiento de solubilización muestra una aceptable microestructura, proporcionando concluyentes evidencias que su uso produce una aceptable resistencia a la corrosión excepto en la zona afectada por el calor, como lo muestran los datos de la prueba EPR en la tabla 5 en las muestras de material de llegada muestra 4, en

muestras sensibilizadas muestra 2, en muestras solubilizada muestra 4. También en la microestructura se aprecia que la exposición a un tratamiento térmico de sensibilización inducen a una precipitación de carburos.

Vaccaro<sup>(5)</sup> y Jones<sup>(6)</sup> han reportado que el efecto del potencial aplicado en corrosión de aceros inoxidable austeníticos forjados y bastante de la literatura pertenece a materiales forjados. Los estudios en material soldado no han considerado el potencial aplicado. Esta investigación fue llevada a cabo para comparar el efecto del potencial aplicado en la susceptibilidad a corrosión en el acero inoxidable austenítico en soldadura, zona afectada por el calor, metal base y compararlo con las condiciones de llegada, tratamiento térmico de sensibilización y de solubilización, para esto se realizaron los ensayos EPR y en la tabla 5 aparecen los resultados de 12 ensayos rápidos y en donde se aprecia el grado de sensibilización depende de la zona y tratamiento térmico.

La característica de las curvas de la prueba EPR en estas muestras son:

#### Material base

- 1.- Curva abierta, bien abierta para una área de integración amplia.
- 2.- Esta muestra no es sensibilizada, pero a pesar de cubrir un área de integración amplia, no es característica por llevar a cabo una segunda reactivación en su comportamiento.
- 3.- Es una curva característica EPR, pero no tan pronunciada a una amplia área de integración, por ser limitada la corriente en el máximo de avance.
- 4.- Curva EPR característica, amplia y en un avance de la corriente anódica grande, muestra sensibilizada.
- 5.- Similar a la 4.

#### Material sensibilizado

1, 2 y 3.- Curvas características de la prueba EPR, bien pronunciada hacia una área amplia de integración con tendencia sensibilizada.

#### Material solubilizado

- 1.- Curva cerrada, con doble reactivación que como en el caso 2 de material de llegada no se presenta característica de sensibilidad.
- 2.- Curva corta, no característica de sensibilización con poca área de integración.
- 3.- Lo mismo que la 2.

4.- A pesar de tener poca área de integración tiene poca característica de sensibilización, está en los límites.

## CONCLUSIONES

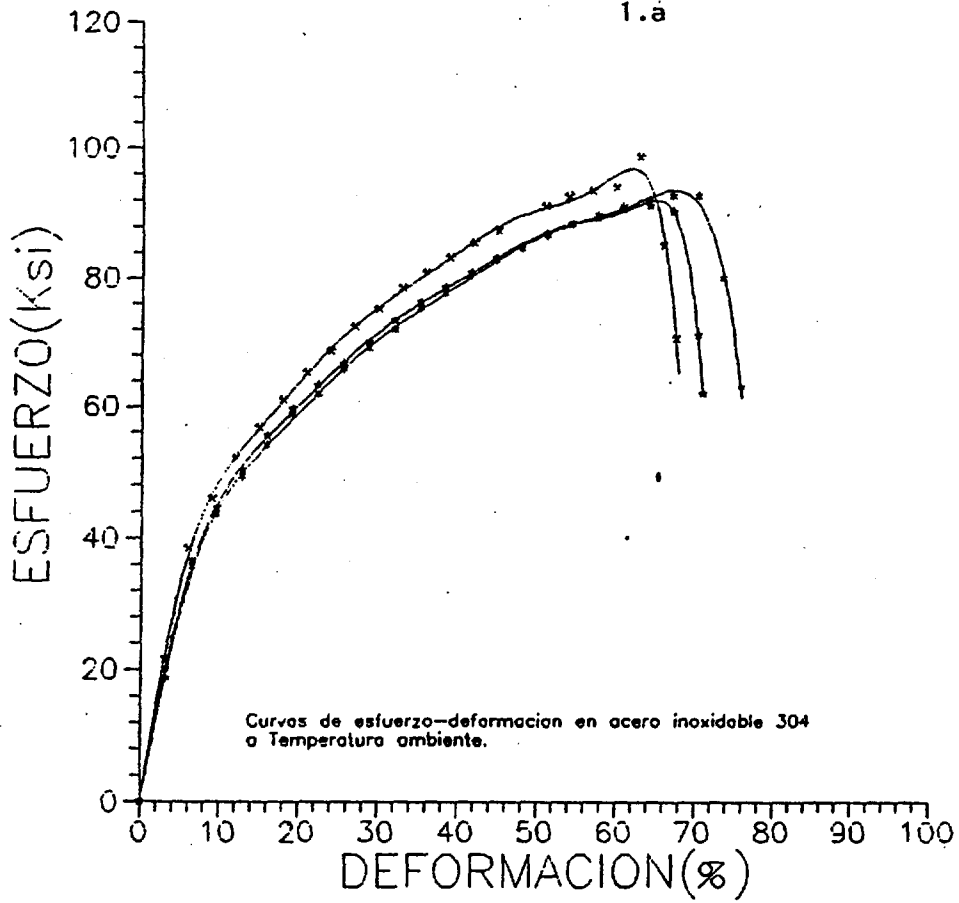
- 1.- En la condición de llegada la medida EPR realizada en la sección transversal del espécimen soldado, muestra un máximo grado de sensibilización en la zona afectada por el calor.
- 2.- En la muestra sensibilizada todas las muestras son sensibilizadas, y muestra su mayor grado de sensibilización el material en la zona de la soldadura y el material base.
- 3.- En el material solubilizado, la única zona que presenta sensibilización es la zona afectada por el calor.
- 4.- Los resultados de ensayos rápidos indican que la medida EPR proporciona un método reproducible para medir el grado de sensibilización del acero inoxidable tipo 304. Existe un buen acuerdo entre los ensayos realizados en diferentes laboratorios. La superficie de preparación y el procedimiento de ensayo tiene sólo pequeños efectos en los resultados EPR.
- 5.- Con un incremento de grado de sensibilización, una longitud más grande de límite de grano es afectado por el ensayo EPR. La amplitud y profundidad del ataque no son afectados por estos parámetros, ya que son gobernados por la cinética de disolución.

## BIBLIOGRAFIA

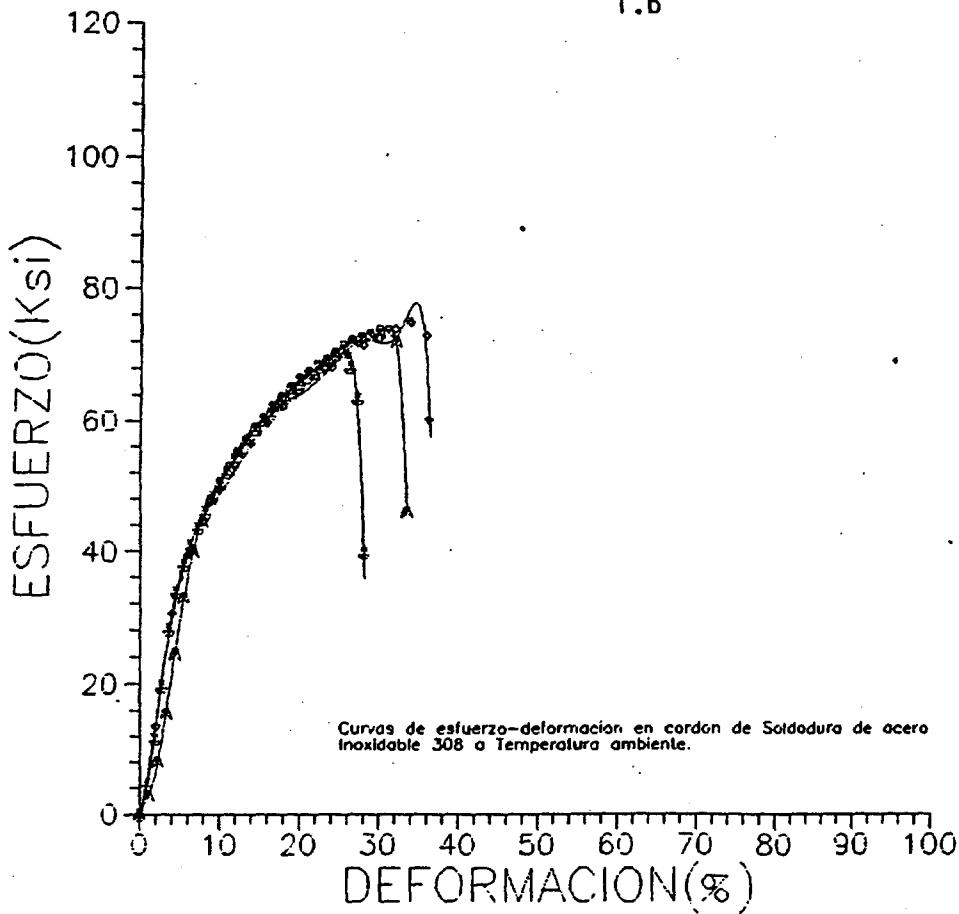
- 1.- V. Cihal, A. Desestret, "Test d'étude et d'évaluation de la sensibilité inoxydables a la corrosion intergranulaire", 5th European Corrosion Congress, September 24-28, 1973, Paris, France.
- 2.- M. Akashi, T. Kawamoto, F. Umemura, Boshoku Gijutsu Corrosion Engineering 29 (1980): p. 163.
- 3.- Azar P. Majidi and Michael A. Streicher "Potentiodynamic Reactivation Method for detecting Sensitization in AISI 304 and 304 L Stainless Steels" Vol. 40, No. 8, August 1984. NACE.
- 4.- ASTM Book of Standards, Vol. 11, E112, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania, 1979.
- 5.- F.P. Vaccaro, R.F. Heheman, A.R. Troiano, Corrosion (1980): p. 530.
- 6.- R.L. JONES, Corrosion, 131 ( 1975): p. 4224.

Figura 1

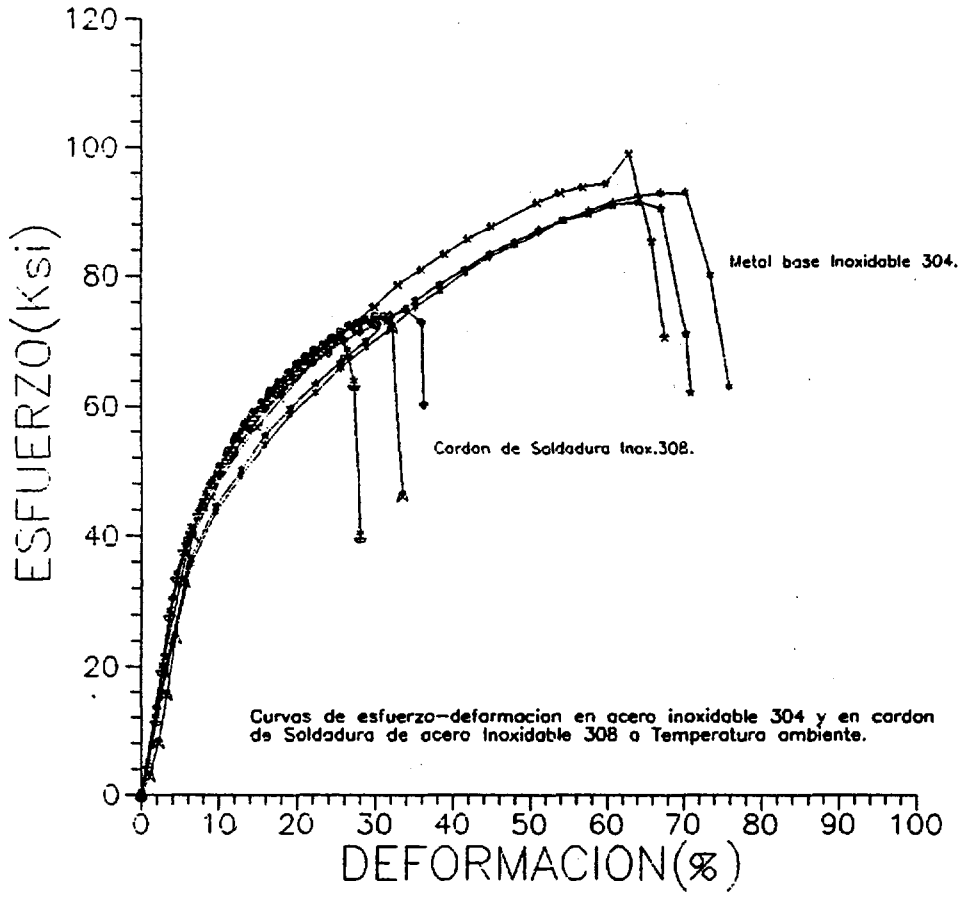
1.a



1.b



1.c





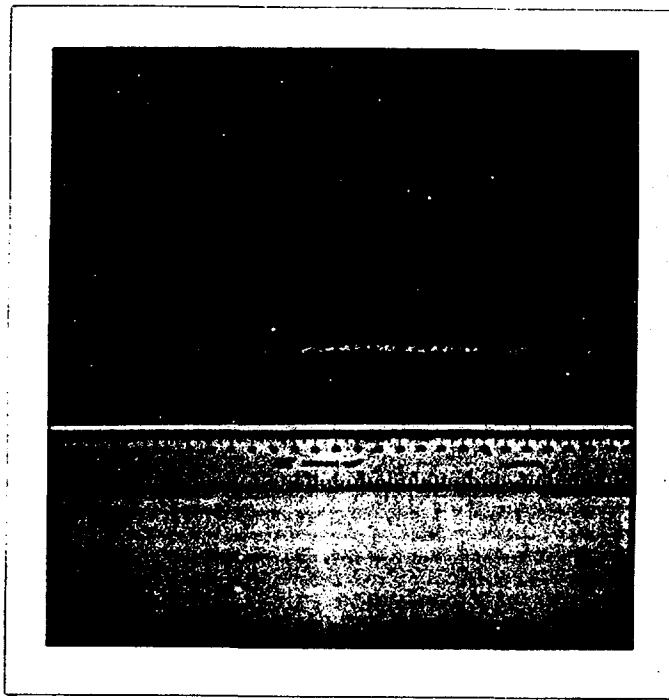


Figura 2

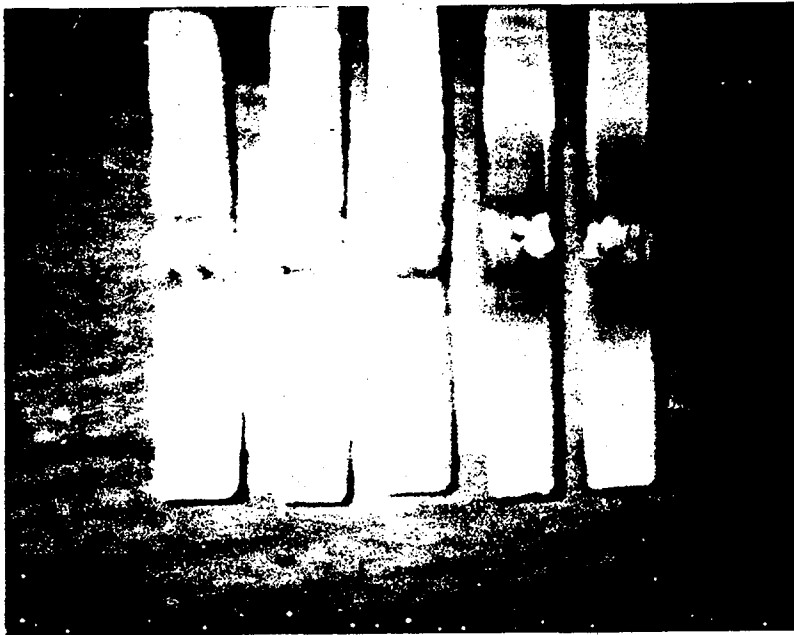
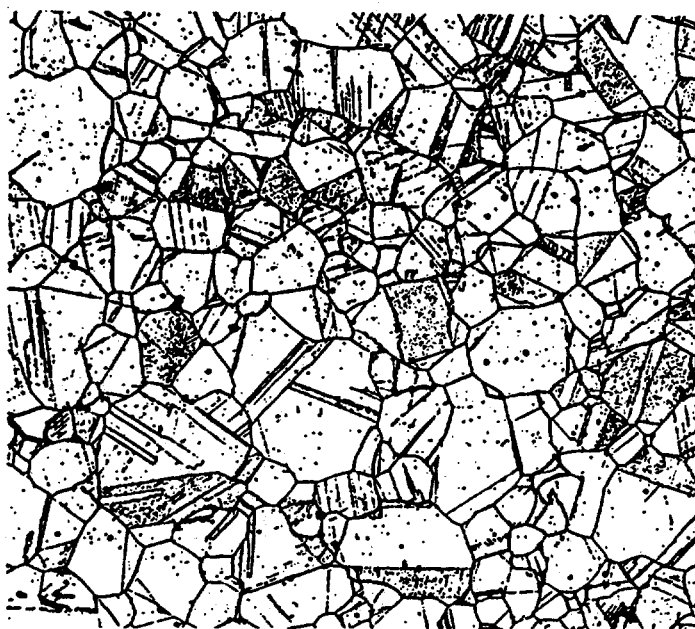


Figura 3



Figura 4



Material de llegada

Magnificación 50 X

Figura 5

# TABLA I

COMPOSICION QUIMICA DEL METAL BASE (INOX. 304), METAL DE APORTE (INOX. 308) Y CORDON

MATERIAL	C	Mn	SI	P	S	NI	Cr	Mo	Cu	TI	B	N
PLACA INOX. 304	0.047	1.55	0.42	0.033	0.018	8.54	18.72	---	---	---	---	---
METAL DE APORTE VARILLA INOX. 308	0.035	1.23	0.30	0.037	0.003	10.81	20	0.33	0.083	<0.02	0.002	0.071
CORDON SOLDADURA INOX. 308	0.046	1.65	0.41	0.018	0.016	9.86	21.32	0.46	0.076	<0.02	0.002	0.060

## TABLA II

PROPIEDADES MECANICAS TENSILES DEL ACERO INOXIDABLE 304  
Y DEL CORDON DE SOLDADURA (INOX. 308) Y SUS DUREZAS

MATERIAL	REFERENCIA	$\sigma_{YS}$ (0.2%) Ksi	$\sigma_{TMAX}$ Ksi	$\epsilon_T$ (%)	$\epsilon_{0.2\%}$ (%)	$\Delta A$ (%)
PLACA INOX. 304 RECOCCIDA	NORMA ASTM	30 (MIN)	75 (MIN)	55		65
PLACA INOX. 308 RECOCCIDA	NORMA ASTM	30 (MIN)	75 (MIN)	55		65
PLACA INOX. 304 RECOCCIDA	PRESENTE TRABAJO	30	95	70	5	
CORDON SOLDADURA INOX. 308 RECOCCIDO	PRESENTE TRABAJO	36	75	32	5.5	

# TABLA III

## CONDICIONES DE SOLDADURA EN EL PROCESO GTAW

PROCESO SOLDADURA	NO. PASO	CORRIENTE (AMPERES)	VOLTAJE (VOLTS)	MATERIAL APORTE	S	ENTRADA CAL J/cm
GTAW	1	125	12	ER308 INOX.	3.2 mm	81.77
GTAW	2	140	12			81.77
GTAW	3	140	12			81.77
GTAW	4	140	12			81.77

FLUJO GAS ARGON = 10 psi.      GAS ARGON ALTA PUREZA

ENTRADA DE CALOR = 81.775 KJ/cm

VELOCIDAD DEPOSITACION DEL CORDON SOLDADURA =  $1.4 \frac{\text{cm}}{\text{min}} = \frac{\text{in}}{\text{cm}}$

POLARIDAD DC O AC = CDPD

$$H(\text{JOULES/IN}) = \frac{E(\text{VOLTS}) \times I(\text{AMPERS}) \times 60}{S(\text{VELOCIDAD EN PULGADAS/min})} = \frac{14 \times 136 \times 60}{0.55}$$

$$= 287.789 \text{ KJ/in} = 81.775 \text{ KJ/cm.}$$

## CONDICIONES DE PRUEBA

INDENTADOR: Vickers CARGA: 50 gramos TIEMPO: 10 segundos

INDENTACION No	DIAGONALES VICKERS		PROMEDIO VICKERS	DIAGONAL KNOOP	NUMERO DE DUREZA	
	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>			HU	HK
1 MB	19	19	19	--	256.8	--
2 ZAC	19	19	19	--	256.8	--
3 ZE	20	20	20	--	231.8	--
4 ZF	21	21	21	--	210.2	--
5 ZE	20	20	20	--	231.8	--
6 ZAC	19	19	19	--	256.8	--
7 MB	19	19	19	--	256.8	--

OBSERVACIONES: LAS MICRODUREZAS FUERON TOMADAS CADA 200 μ

TABLA 4



FOTOMICROGRAFIA # 6

DESCRIPCION: Metal base granos equiaxiales de fase γ (austenita), inclusiones orientadas en el sentido de la laminación previa

AUMENTOS NEGATIVO | 50X | AUMENTOS POSITIVO | 200X | REACTIVO ATAQUE | Acido Oxálico



FOTOMICROGRAFIA # 7

DESCRIPCION: Zona afectada por el calor (izquierda) zona de enlace (centro) y zona de fusión (derecha)

AUMENTOS NEGATIVO	50X	AUMENTOS POSITIVO	200X	REACTIVO ATAQUE	Acido oxálico
-------------------	-----	-------------------	------	-----------------	---------------



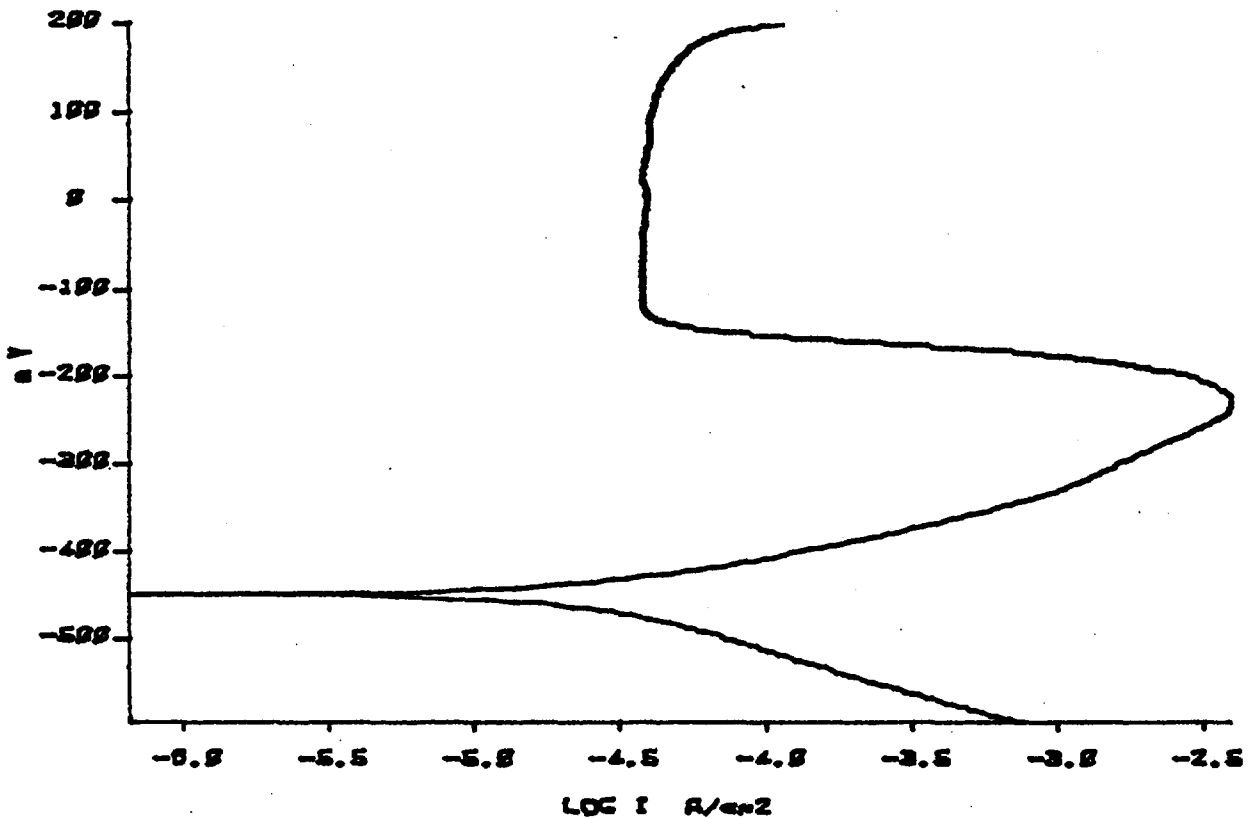
FOTOMICROGRAFIA # 8

DESCRIPCION: Zona de fusión, los valores de microdureza obtenidos en esta zona fueron menores que en la ZAC, ZE y MB

AUMENTOS NEGATIVO	50X	AUMENTOS POSITIVO	200X	REACTIVO ATAQUE	Acido Oxálico
-------------------	-----	-------------------	------	-----------------	---------------

Figura 9

COMMENT:  
EPR-AMB.- Condición de llegada. Muestra 4 (HAZ)



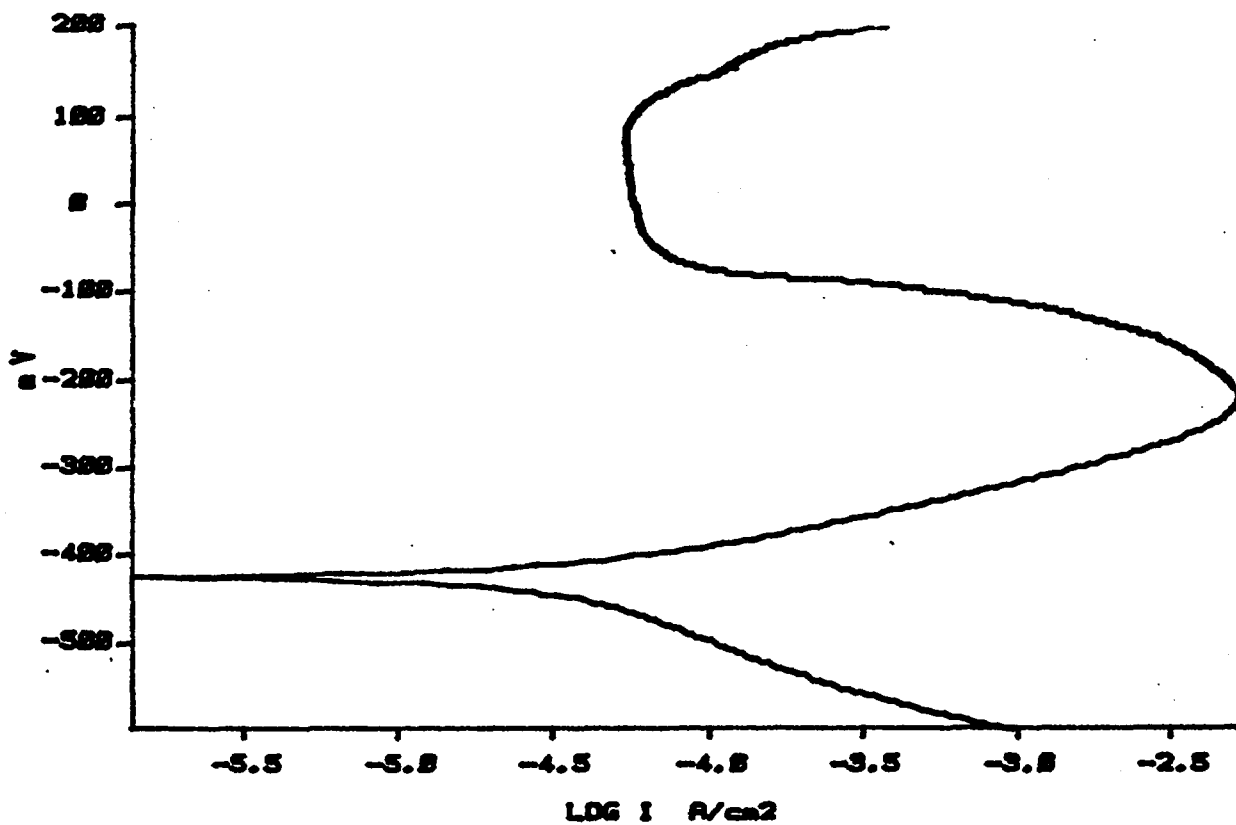
### POTENTIOKINETIC REACTIVATION

DATE CREATED	22 OCT 1993	RUN DATE	22 OCT 1993
IR COMP	= DISABLED	E <sub>corr</sub>	= 0 V
INIT E TIME	= 0 SEC	E(I=0)	= 0 V
FINAL E	= -600 mV	CORR RATE	= 0 MPY
INITIAL E	= 200 mV	Q = 255 × 10 <sup>-3</sup>	
SCAN RATE	= 1.667 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.93 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.8 g/cm <sup>3</sup>		
AREA	= 1 cm <sup>2</sup>		

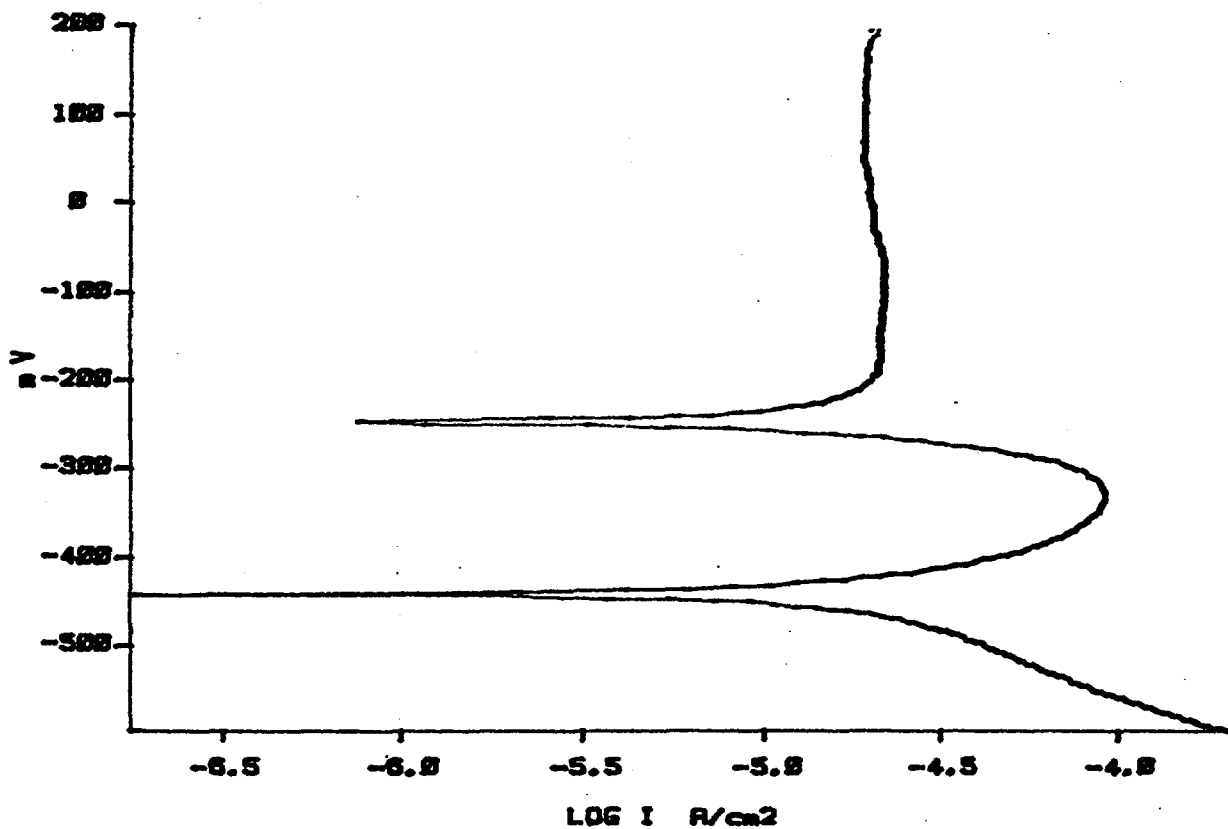
TABLA 6



COMMENT:  
AMB. MUESTRA SENS. 1      Figura 10



COMMENT:  
SOL. ESTANDAR EPR TEMP. AMB.      Figura 11



T A B L A # 5

P R U E B A S E P R

MUESTRA MATERIAL DE LLEGADA	CARGA Q COULOMBS	TAMAÑO DE GRANO	CARGA NOR- MALIZADA Pa	OBSERVACIONES
1 MB	0.162	5	5.6	Sensibilizada
2 MB	0.068	6	1.66	No sensibilizada
3 MB	0.011	5	0.38	No sensibilizada
4 HAZ	0.255	4	10.60	Sensibilizada
5 MB	0.202	5	6.99	Sensibilizada
<b>MUESTRAS SENSIBILIZADAS</b>				
1 MB	$427 \times 10^{-3}$	4	20.93	Sensibilizada
2 HAZ	$80 \times 10^{-3}$	4	3.92	Sensibilizada
3 SOL	$427 \times 10^{-3}$	4	20.93	Sensibilizada
<b>MUESTRAS SOLUBILIZADAS</b>				
1 MB	$1 \times 10^{-3}$	6	0.0245	No sensibilizada
2 HAZ	$73 \times 10^{-3}$	6	1.789	No sensibilizada
3 SOL	$63 \times 10^{-3}$	6	1.544	No sensibilizada
4 HAZ	$92 \times 10^{-3}$	6	2.255	No sensibilizada