

J. E. N. 80-DMe/15

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

A C E R O S A L B O R O

Parte I. Preparación

Por

JARAIZ FRANCO, E. y ESTEBAN HERNANDEZ, J. A.

MADRID, 1960

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación y Biblioteca, Junta de Energía Nuclear, Serrano 121, Madrid, ESPAÑA.

Este trabajo ha sido dado a publicación el 19-1-60

I N D I C E

	Pag.
1. INTRODUCCION	i
2. PARTE EXPERIMENTAL	2
2.1. MATERIALES	2
2.1.1. Boro	2
2.1.2. Acero	2
2.1.3. Aluminio	3
2.2. FUSION Y COLADA	3
2.2.1. Moldes	3
2.2.2. Mecanizado	3
2.3. CONSTITUCION DE LOS ACEROS AL BORO	4
2.3.1. Metalografía	
2.3.2. Análisis por Rayos X.	8
2.3.3. Densidad	10
2.4. NOTAS PRELIMINARES SOBRE LAS CONDICIONES DE FORJA	10
BIBLIOGRAFIA	13

A C E R O S A L B O R O

Parte I. Preparación

Por

JARAIZ FRANCO, E. y ESTEBAN HERNANDEZ, J. A.

1. I N T R O D U C C I O N

Aunque el volumen de literatura referente a aceros al Boro con muy poca cantidad de este elemento (del orden de 0,001 por ciento), es considerable, debido a su influencia sobre la templabilidad de los mismos, en cambio los aceros altos en Boro (hasta 4 por ciento de boro) han recibido muy poca atención debido a sus pobres propiedades mecánicas, y así entre los primeros trabajos se encuentra el de R. Wasmuht (1) que trata el tema pero desde un ángulo puramente científico, estudiando la influencia de diversos tratamientos térmicos sobre cambios estructurales, durezas, etc.

Sin embargo, con la puesta en servicio de los primeros reactores nucleares de potencia, se creó la necesidad del empleo de materiales de control y aislantes para cierto tipo de radiaciones. En este sentido el boro, en aleaciones tipo Fe-B, se ha revelado como un elemento muy interesante ya que posee una sección eficaz elevada (750 barns) frente a neutrones térmicos, permite reducir el peso con respecto a los blindajes clásicos y su precio es relativamente bajo. Por todas estas razones estas aleaciones se han empleado en cierto tipo de reactores de potencia.

Así uno de los primeros y más completos trabajos publicados sobre el tema (2) se refiere a la producción de aceros altos en boro para la fabricación de barras de control con destino al reactor inglés "Bepo". Sobre la fabricación de aceros inoxidables al boro, son interesantes los trabajos (3-7). Estos aceros se distinguen por sus buenas propiedades anticorrosivas y se han utilizado con éxito como blindaje térmico (1 por ciento de boro) y barras de control (2 por ciento de boro) en el reactor experimental de agua hirviendo de Argonne National Laboratory.

División de Metalurgia.

El objeto de la presente memoria es establecer las condiciones precisas para la producción en escala de laboratorio de aceros altos en boro (1 a 4 por ciento de boro) en lingotes de diversas formas y tamaños, que sean relativamente forjables. El método utilizado es la fusión al aire de la mezcla adecuada (acero y ferro-boro) en hornos de inducción con crisol básico de magnesia. También se añade aluminio pues parece demostrado que entre ciertos límites aumenta la forjabilidad de estos aceros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

2. 1. 1. Boro. - Debido a la facilidad de oxidación del boro, éste no se puede añadir al acero en fusiones al aire, en forma de boro elemental, sino protegido por otros elementos, concretamente introducido en una ferro-aleación.

En el comercio se encuentran diversas clases de Ferro-Boro. La que mejor se adaptó a nuestras necesidades es el de siguiente composición química : B = 16,2 por ciento; Fe = 68,46 por ciento; Al 7.7 por ciento; C = 0,39 por ciento; Si = 5 000 ppm N = 980 ppm; S = 22 ppm; P = 100 ppm; Mn = 0,30 por ciento. Es necesario que elementos con periodos de semidesintegración elevados se encuentren en la menor proporción posible.

2. 1. 2. Acero. - Es necesario que el acero de partida se encuentre completamente desoxidado para evitar la formación de óxidos de boro al añadir este elemento. También deberá estar lo más limpio posible de impurezas y de elementos de vida media alta.

El carbono interesa que esté en la menor proporción posible ya que aumenta las dificultades de forja, laminado y cualquier otro trabajo en caliente.

El acero con que trabajamos tiene la siguiente composición química en los elementos que nos interesan :

C = 0,054 por ciento

Mn = 0,034 por ciento

Este acero ha sido posteriormente desoxidado con aluminio (1 por ciento de aluminio) y procede de una colada especial realizada por el Instituto del Hierro y del Acero de Madrid, para la Sección de Investigación Metalúrgica de la J. E. N.

- 2.1.3. Aluminio. - Este elemento se añade por dos razones.
- a) como desoxidante (8-10); evitar formación de boratos.
 - b) como elemento aleante permite trabajar aceros con un contenido en boro más alto.

2.2. FUSION Y COLADA

La fusión se realiza, como se ha indicado anteriormente, en hornos de inducción de 20 Kw y alta frecuencia. Existe cierta discrepancia en la literatura sobre los revestimientos a emplear para realizar la fusión de estos materiales. Así Middleham y cols. (2) preconizan el uso de revestimientos ácidos mientras que Hochmann y Desestret (3) se inclinan por revestimientos básicos. Nosotros hemos empleado revestimientos básicos ya que en fusiones al aire y en nuestras condiciones de trabajo existe la posibilidad de la presencia de alúmina en los baños que con la sílice de los recubrimientos ácidos, forma un eutéctico de punto de fusión a 1 550 °C y por tanto dicho recubrimiento se atacaría fuertemente, lo cual ha sido confirmado por la experiencia. Los rendimientos en boro obtenidos son mayores para producciones pequeñas que para las grandes siendo en aquéllas del orden del 80 por ciento. La fusión de chatarra de estos aceros, presenta el mismo rendimiento.

Con objeto de eliminar impurezas y contaminación de boro, los crisoles deben limpiarse completamente después de cada colada.

El ferro-boro se oxida fácilmente sobre todo si se guarda en condiciones de humedad, lo cual puede dar lugar a un alto contenido de hidrógeno en el acero, deberá por tanto calentarse a unos 750 °C antes de ser utilizado.

Estos aceros son muy fluidos y pueden colarse fácilmente a unos 1 400 °C.

- 2.2.1. Moldes. - Aun a las bajas temperaturas de colada permisibles por la baja temperatura del líquido, los moldes de acero corrientes, presentan erosión por los aceros al boro. Sin embargo, hemos empleado con éxito moldes de grafito. La superficie de los lingotes es buena y en general, no es necesario mecanizarlos antes de la forja.
- 2.2.2. Mecanizado. - Con contenidos en boro hasta el 2 por ciento, estos aceros se mecanizan fácilmente de manera semejante a la fundición de hierro. Al aumentar el contenido en boro, el mecanizado se hace más difícil de forma que para el 4 por ciento de boro es necesario utilizar herramientas con punta de carburo de wolframio.

2.3. CONSTITUCION DE LOS ACEROS AL BORO

Aunque no ha sido investigado todavía el sistema ternario Fe - B - Al, se han establecido las principales características de estos aceros comparando los datos que se obtienen a partir de los sistemas Fe - B (figura 1) y Al - Fe, y de los obtenidos de los estudios metalográficos y de Rayos X.

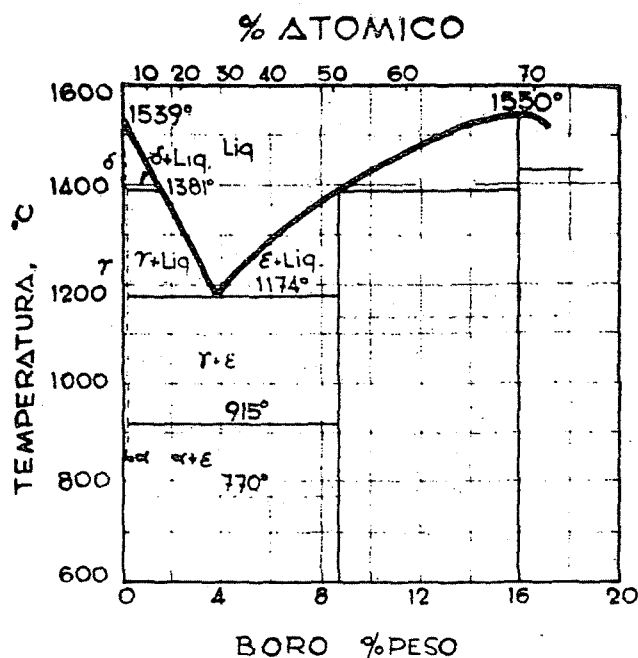


Fig. 1. - Diagrama de equilibrio Fe-B según Weber y Müller.

2.3.1. Metalografía. - Por medio de técnicas metalográficas se han examinado una serie de probetas cuyo contenido en boro oscilaba entre 0,5 por ciento de boro y 4 por ciento de boro. El estudio del diagrama de equilibrio de la figura 1, en la zona que nos interesa indica la existencia de dos fases: hierro alfa ó gamma y la fase intermetálica epsilon (Fe_2B) que junto con la otra fase, forma un eutéctico. Por tanto según que la aleación Fe-B sea hipoeutéctica (3,8 por ciento de boro) o hipereutéctica, la fase epsilon (Fe_2B) aparecerá como un precipitado primario o secundario. La fase Fe_2B es extraordinariamente dura y es responsable de las dificultades en la forja. Parece ser que el aluminio reduce la cantidad de partículas grandes de Fe_2B y refina el eutéctico todo lo cual contribuye en gran parte a la forjabilidad de estos aceros; además al disolverse el aluminio en el hierro se aumenta el parámetro de malla de este último elemento

(2,86Å a 2,89Å) (9) incrementándose por tanto su ductilidad.

Las principales características metalográficas de estas aleaciones en estado de colada, se muestran en las figuras (2-5).

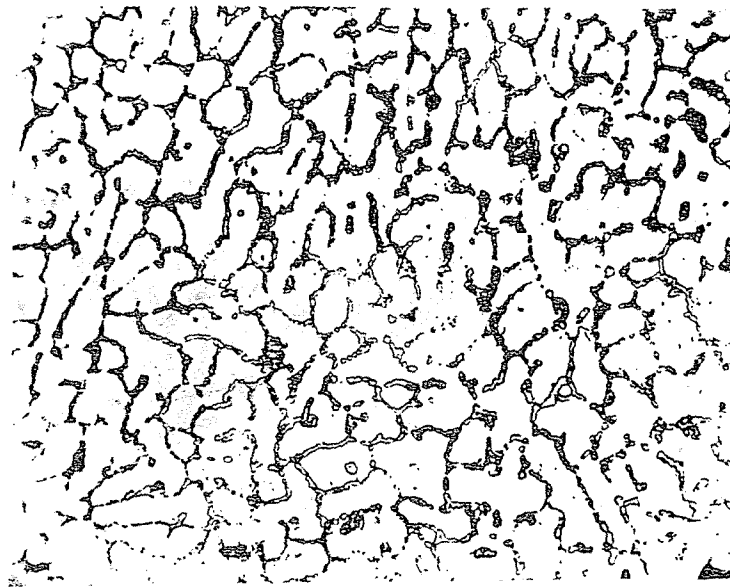


Fig. 2. - Microestructura de un acero con 0,5 por ciento B. Fe_2B precipitado en bordes de grano. 200 X.

La figura 2 (0,5 por ciento de boro) muestra la precipitación de Fe_2B en los bordes de grano austeníticos primarios. Como se observa en las figuras (3-5) la subsiguiente precipitación de Fe_2B , en mayor cantidad al aumentar el porcentaje de boro, enmascara por completo los bordes de grano que no se han podido poner de manifiesto ni con el recurso de técnicas metalográficas especiales.

En las aleaciones hipoeutécticas, se observa claramente la precipitación de ferrita preeutéctica (fase blanca) (fig. 3) en la matriz formada por el eutéctico de Fe_2B y hierro alfa.

Como ya se ha indicado, las aleaciones hipereutécticas presentan la fase epsilon (Fe_2B) como precipitado primario con su estructura idiomórfica acicular característica (2) juntamente con el eutéctico: epsilon + hierro alfa (fig 5).

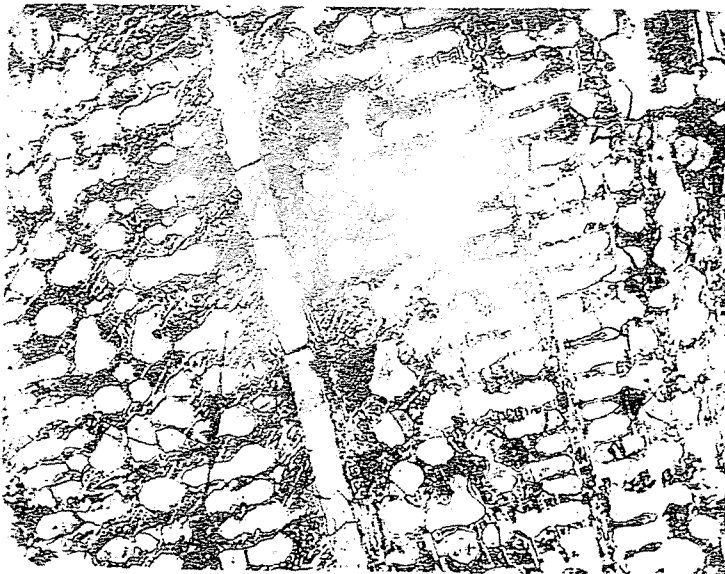
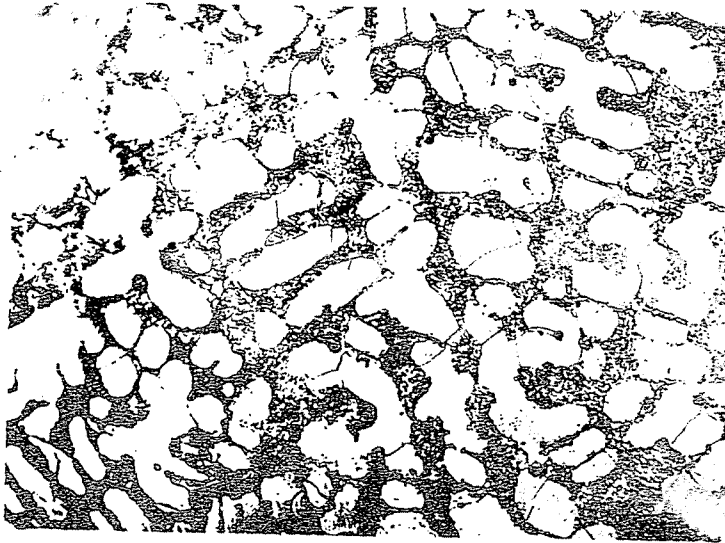


Fig. 3 a). - Microestructura de un acero con 1,8 por ciento B; fase blanca, ferrita preeutectica y eutéctico formado por Fe₂B y hierro (α) estado de colada.

b). - 1 hora a 950 °C y temple en agua

300 X.

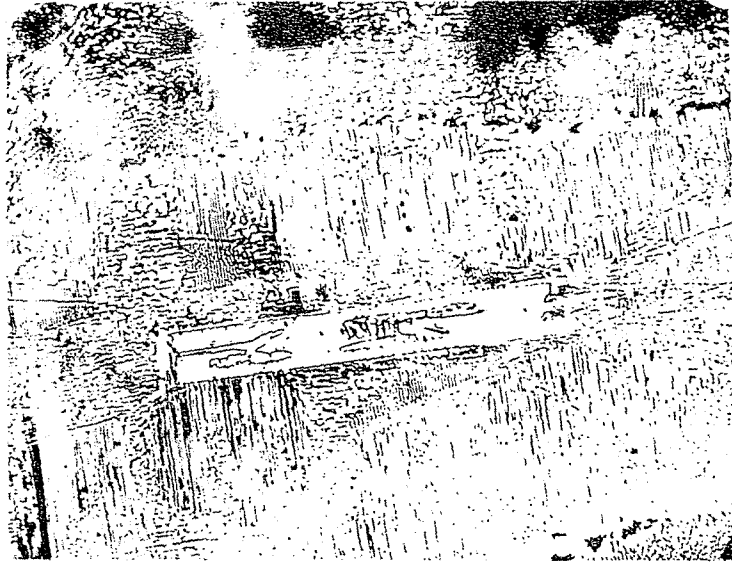


Fig. 4. - Microestructura de un acero con 3 por ciento B. Agujas aciculares idiomórficas de $Fe_2 B$ y eutéctico. 200 X.



Fig. 5. - Microestructura de un acero con 4 por ciento B. Agujas aciculares idiomórficas típicas de $Fe_2 B$. 300 X

Aunque la figura 4 representa una aleación hipoeutéctica, según el análisis químico (3,18 por ciento de boro), su estructura metalográfica corresponde a una aleación hipereutéctica lo cual puede ser debido a segregación o tal vez a un desplazamiento del eutéctico por la cantidad de aluminio añadido (1,75 por ciento de aluminio).

La figura 6 muestra la desboruración parcial que tiene lugar

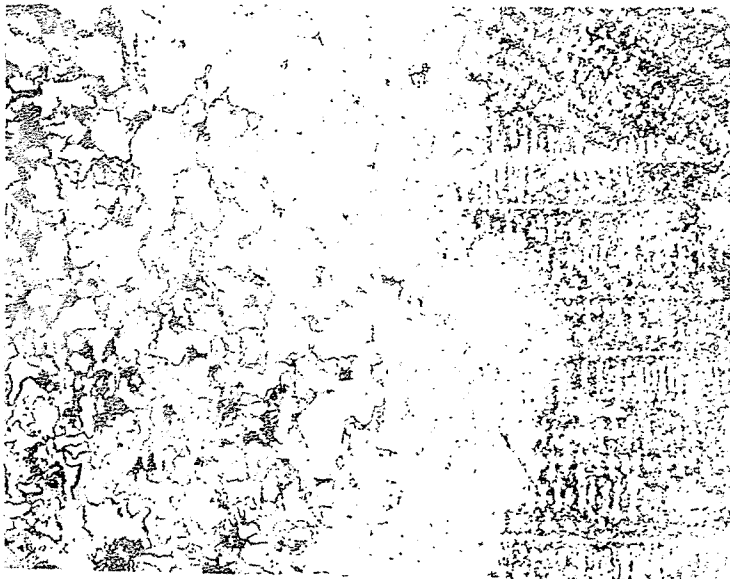


Fig. 6. - Desboruración de un acero con 1,8 por ciento B; 3 horas a 960 °C y temple en agua. 100 X.

en estos aceros al calentarlos a 960 °C durante 3 horas, al aire. Podemos observar tres zonas, de izquierda a derecha: núcleo del material (estructura dendrítica con los constituyentes Fe_2B y hierro alfa, zona intermedia desborurada (hierro alfa) y zona exterior (gran cantidad de oxidos). Sin embargo en tratamientos térmicos a igual temperatura pero de solo 1 hora, no tiene lugar a dicha desboruración (fig. 3b) lo cual es interesante con vistas a los tratamientos de preforja que hay que realizarlos a esa temperatura pero durante tiempos inferiores.

Análisis por Rayos X. - Sobre muestras representativas de estos aceros con contenidos en boro comprendidos entre 1 y 4 por ciento y utilizando la técnica de polvos, se han hecho los debygramas correspondientes encontrándose que todos ellos estaban constituidos

por dos fases: boruro de hierro (Fe_2B tetragonal centrada) y una fase cúbica centrada en el cuerpo (solución sólida de hierro-alfa) (fig. 7a).

Para establecer más exactamente los resultados anteriores, se ha logrado aislar electrolíticamente la fase Fe_2B en las condiciones siguientes (11):

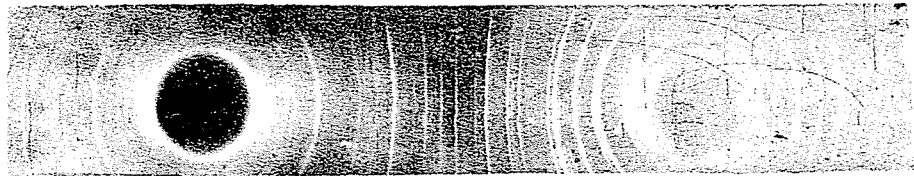


Fig. 7. a). - Debygrama de polvos correspondiente a un acero con 3,18 por ciento B; se identifican las fases Fe_2B y $\text{Fe}(\alpha)$

b). - Debygrama de polvos efectuado sobre los residuos de una extracción electrolítica; fases presentes: Fe_2B y FeO .

anolito: citrato sodico: 150 g/l; BrK: 12 g/l
 catolito: ácido cítrico : 86 g/l; NaOH 0,1N: 1 cm³/l
 relación de intensidades: 0,7/0,06A;

relación de voltajes: 22,2V
 superficie mojada: 8 cm²
 nº oscilaciones onda cuadrada 46/min
 gasto: 150 cm³/h.

La interpretación del debygrama correspondiente (fig. 7b) muestra las rayas propias de las fases Fe₂B, FeC y otras todavía sin identificar.

- 2.3.3. Densidad. - Para determinar la densidad teórica de estos aceros se ha aplicado la siguiente fórmula :

$$D_m = D_{Fe} \cdot (\%Fe) + F_{Fe_2B} \cdot (\%Fe_2B)$$

densidad teórica por Rayos X de la fase Fe₂B = 7,335 g/cm³.
 haciendo operaciones y tomando D_{Fe} = 7,963 queda

$$D_m = 7,963 + \frac{(7,335 - 7,963)}{8,82} \cdot a \quad (a = \% \text{ boro})$$

De la fórmula anterior se deduce que un aumento en el tanto por ciento de boro añadido hace disminuir la densidad media de la aleación, lo cual es de gran interés para la aplicación de estas aleaciones en reactores nucleares pues permite reducir considerablemente el peso de las mismas.

Así la aleación con 0,5 por ciento de boro, dió una densidad: D = 7,850 g/cm³ y la de 3,08 por ciento de boro resultó ser D = 7,431 g/cm³. Desde luego, no toda la disminución en la densidad (0,419 g/cm³) es debida exclusivamente al boro ya que la mayor cantidad de aluminio de esta última, influye también.

4. NOTAS PRELIMINARES SOBRE LAS CONDICIONES DE FORJA:

Aunque el estudio sobre el trabajo en caliente de estos aceros, forja, laminado etc., estará comprendido en la segunda parte de este trabajo, adelantamos en este apartado algunas de las condiciones más importantes para la forja de estos materiales. En la figura 8 mostramos una serie de lingotes de diversas formas y tamaños y con distintos contenidos en boro, sobre los cuales se realizarán las operaciones de forja.

Los límites de temperaturas de forja son estrechos: 850 °C-1090 °C; el carbono en cantidades superiores a 0,10 por ciento aumenta las dificultades de forja; la existencia de cualquier grieta en el material durante la operación de forja, tiene mucha importancia ya que se propaga a todo el material. Sin embargo, aún observando



Fig. 8. - Lingotes de acero al Boro obtenidos según las técnicas descritas.

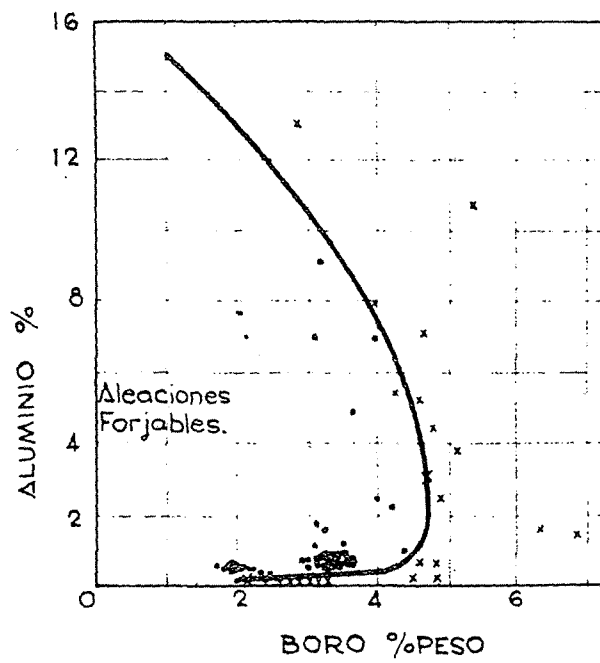


Fig. 9. - Curva de forjabilidad de los aceros al Boro en función del % en Boro y Aluminio.

estrechamente todas estas condiciones, la forjabilidad de estos aceros es muy baja. En la figura 9 se representa la forjabilidad de estos aceros al boro en función de su contenido en aluminio (2); de la observación de esta figura se deduce la imposibilidad de forjar aceros con contenidos en boro superiores al 4,5 por ciento y aún éstos muy difícilmente. No obstante ciertos investigadores han conseguido colar aceros en forma de lingote y tubo con contenidos en boro del orden del 6 por ciento.

B I B L I O G R A F I A

1. R. Wasmuht: "Veber Härtungsercheinungen der Eisen-Bor Segrerungen". Archiv. für das Eisenhüttenwesen", vol 5 nov. 1931.
2. T.H. Middleham y cols.: "High-Boron Alloy Steels" Iron and Steel, vol 9, october 1957.
3. J. Hochmann et Desestret. "Les aciers a forte teneur en Bore" Actas de la 2ª Conferencia de Ginebra, A/conf. 15/P/1272.
4. A.P. Beard y cols: "Stainless Steel Base Boron Alloys" Knolls Atomic Power Laboratory : KAPL-1371.
5. J.A. Berger and W.L. Keene: "A new stainless Steel for Atomic Power" Steel, 9 sept. , 1957, 141, nº. 11, p. 104-107.
6. " 1 % Boron Stainless Steel used for atomic shielding" Materials in Desing Engineering, July 1957, 46, nº 1, p. 145.
7. "Fabrication of stainless steel boron alloy irradiation specimens with unbonded and bonded cladding" UAPL-2000-1.
8. H.A. Lloman and E. L. Evans : "Studies in the Deoxidation of Iron". Journal Iron and Steel Institute, May 1950 p. 81-90.
9. Metals Handbook (edición-1948).
10. Sykes and Banfield : "The physical properties of Iron Aluminum Alloy s" J. of the Iron and Steel Institute, 1934, 130.
11. J. Terraza y J.A. Esteban. "Separación electrolítica de inclusiones" Informe a la J. E. N. Diciembre 1957. Sin publicar.

DIVISION DE FISIQA



J. E. N. 80-DMe/I 5 U3AAB, U6AAB, PO34
ZK11, ZK15

Junta de Energía Nuclear, División de Metalurgia, Madrid
"Boron steel" I Part. Preparation"

JARAIZ FRANCO, E. y ESTEBAN HERNANDEZ, J.A. (1960) 13 pp. 9 figs, 11 refs.

With the advent of the first nuclear reactors arise the need for control rods and shielding duties for some types of radiations. One of the materials used for this purpose has been the high boron steel.

This paper describes the melting and casting procedures employed for the production, at laboratory scale, of steels with Boron content ranging from 1 to 4 per cent, as well as the metallographic and X-Ray techniques used for the identification of the present phases. The electrolytic technique employed for the isolation of the Fe₂B phase and its subsequent X-Ray identification has proved to be satisfactory.

J. E. N. 80-DMe/I 5 U3AAB, U6AAB, PO34
ZK11, ZK15

Junta de Energía Nuclear, División de Metalurgia, Madrid
"Boron steel" I Part. Preparation"

JARAIZ FRANCO, E. y ESTEBAN HERNANDEZ, J. A. (1960) 13 pp. 9 figs. 11 refs.

With the advent of the first nuclear reactors arise the need for control rods and shielding duties for some types of radiations. One of the materials used for this purpose has been the high boron steel.

This paper describes the melting and casting procedures employed for the production, at laboratory scale, of steels with Boron content ranging from 1 to 4 per cent, as well as the metallographic and X-Ray techniques used for the identification of the present phases. The electrolytic technique employed for the isolation of the Fe₂B phase and its subsequent X-Ray identification has proved to be satisfactory.

J. E. N. 80-DMe/I 5 U3AAB, U6AAB, PO34
ZK11, ZK15

Junta de Energía Nuclear, División de Metalurgia, Madrid
"Boron steel" I Part. Preparation "

JARAIZ FRANCO, E. y ESTEBAN HERNANDEZ, J.A. (1960) 13 pp. 9 figs. 11 refs.

With the advent of the first nuclear reactors arise the need for control rods and shielding duties for some types of radiations. One of the materials used for this purpose has been the high boron steel.

This paper describes the melting and casting procedures employed for the production, at laboratory scale, of steels with Boron content ranging from 1 to 4 per cent, as well as the metallographic and X-Ray techniques used for the identification of the present phases. The electrolytic technique employed for the isolation of the Fe₂B phase and its subsequent X-Ray identification has proved to be satisfactory.

J. E. N. 80-DMe/I 5 U3AAB, U6AAB, PO34
ZK11, ZK15

Junta de Energía Nuclear, División de Metalurgia, Madrid
"Boron steel" I Part. Preparation"

JARAIZ FRANCO, E. y ESTEBAN HERNANDEZ, J. A. (1960) 13 pp. 9 figs. 11 refs.

With the advent of the first nuclear reactors arise the need for control rods and shielding duties for some types of radiations. One of the materials used for this purpose has been the high boron steel.

This paper describes the melting and casting procedures employed for the production, at laboratory scale, of steels with Boron content ranging from 1 to 4 per cent, as well as the metallographic and X-Ray techniques used for the identification of the present phases. The electrolytic technique employed for the isolation of the Fe₂B phase and its subsequent X-Ray identification has proved to be satisfactory.

Finally, certain conditions are considered for the forging of these materials.

Finally, certain conditions are considered for the forging of these materials .

Finally certain conditions are considered for the forging of these materials.

Finally certain conditions are considered for the forging of these materials.