



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SIMULACIÓN DEL RECOCIDO POST-IRRADIACIÓN DE UN ACERO
INOXIDABLE 304L MEDIANTE TRABAJO EN FRÍO Y EFECTO DE LA
TEMPERATURA Y TIEMPO DE RECOCIDO SOBRE LA DUREZA Y
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

PRESENTA

Tania Liliana Rosas Flores



Ciudad Universitaria, CDMX

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Sergio García Galán

VOCAL: Carlos Rosendo Argánis Juárez

SECRETARIO: Víctor Antonio Aranda Villada

1er. SUPLENTE: Paola Roncagliolo Barrera

2° SUPLENTE: David Turcio Ortega

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

Facultad de Química, Edificio D

ASESOR:

Dr. Carlos Rosendo Argánis Juárez

SUSTENTANTE:

Tania Liliana Rosas Flores

Contenido

Capítulo I. Introducción	2
Resumen	3
Objetivos	4
Capítulo II. Marco Teórico	6
2.1 Aceros Inoxidables	6
2.1.1 Tipos de Aceros Inoxidables	7
2.2 Aceros Inoxidables Austeníticos.....	8
2.2.1 Microestructura	9
2.3 Acero Inoxidable 304L.....	12
2.4 Aceros Inoxidables en la Industria Nuclear	13
2.4.1 Reactores	13
2.5 Endurecimiento por Irradiación	15
2.5.1 Mecanismo básico del daño por radiación	16
2.6 Endurecimiento por Deformación en Frío en los Aceros Inoxidables Austeníticos	19
2.6.1 Microestructura	20
2.6.2 Propiedades mecánicas	21
2.7 Tratamiento de Recocido	23
2.7.1 Microestructura	25
2.7.2 Propiedades mecánicas	26
2.8 Corrosión Intergranular.....	27
2.8.1 Sensibilización	28
Capítulo III. Métodos y Técnicas	30
3.1 Ruido Electroquímico	30
3.2 Método de Reactivación Electroquímica (EPR)	36
3.3 Microdureza Vickers.....	37
3.4 Técnica EBSD.....	39
3.5 Metodología para obtener la Energía de Activación	41
3.4.1 Cinética de Arrhenius	41

3.6 Técnica de la Balanza magnética	43
Capítulo IV. Desarrollo Experimental	46
Capítulo V. Resultados y Análisis.....	51
Capítulo VI. Conclusiones.....	83
Anexos	85
Referencias	95

Capítulo **I**

Introducción

Capítulo I. Introducción

El desarrollo del sector energético está íntimamente ligado con el crecimiento económico y social de un país, ya que la energía es insumo en todos los sectores de la economía. La electricidad nos proporciona grandes beneficios, por ejemplo, es la fuente que mueve ciertos medios de transporte, es indispensable para el funcionamiento de máquinas, permite el alumbrado de casas y calles, entre otros.

Existen diversas industrias productoras de energía eléctrica, en la tabla 1 se muestran los diferentes tipos, de acuerdo a la materia prima empleada.

Tabla 1.1. Industrias eléctricas y fuente primaria de generación [1]

Industria	Fuente primaria
Carboeléctrica	Combustión de Carbón mineral
Termoeléctrica	Combustión de hidrocarburos
Hidroeléctrica	Fuerza del agua
Eólica	Fuerza del viento
Nuclear	Radioisótopos
Geotermoeléctrica	Vapor del subsuelo

En México, una de las industrias menos desarrollada es la nuclear, en 2012, de acuerdo a la International Energy Agency (IEA) [2], sólo el 2.98% de la electricidad fue producida mediante energía nuclear.

A pesar de ser una industria amigable con el medio ambiente, debido a que se disminuyen las emisiones de gases de efecto invernadero, como CO₂, no se ha sobrepuesto ante las industrias que emplean combustibles fósiles; un factor que contribuye a esto son las repercusiones generadas por la exposición a la radiación y el miedo del público en general a esta tecnología por desconocimiento de la misma.

Otro factor que interviene en el desarrollo de la industria nuclear, es el tiempo de operación de reactores, ya que una vez construidos, estos tienen licencia de operación definida, pasada la cual deberían desmantelarse.

Sin embargo en Estados Unidos, muchas plantas van a seguir operando, gracias a la práctica de la Comisión Reguladora Nuclear (NRC, por sus siglas en inglés) de conceder nuevas licencias a las centrales con licencias caducadas. La mayoría de las 100 plantas nucleares operativas actualmente, en Estados Unidos, tienen permisos

para operar durante 35 a 40 años. Sin embargo, este periodo de tiempo no es un criterio ingenieril, sino de carácter económico para recuperar la inversión inicial de construcción, además, los diseños de los reactores son de los años 60's, los cuales eran muy conservadores. Con nuevos métodos de cálculo se ha demostrado que ingenierilmente las plantas pueden operar por periodos mucho mayores. Ahora la NRC está emitiendo nuevos permisos, con incrementos de 20 años, que permitirán que sigan operando hasta 60 o incluso 80 años.

Ochenta reactores ya han conseguido la renovación de sus licencias, y muchos de los restantes podrán renovar las suyas durante la próxima década ^[3]. La tendencia de llevar las plantas nucleares más allá de su vida de diseño, también se ha seguido en todo el mundo bajo las guías del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), en lo que se denomina Gestión de vida de planta, PLiM por sus siglas en inglés, y operación a Largo Plazo (LTO) ^[4].

Sin embargo, la utilización de plantas nucleares mucho más allá de su ciclo de vida previsto, aumenta la preocupación por fallos, fugas y accidentes. En recientes años, se han detectado indicaciones en componentes internos de la vasija de presión de reactores de agua en ebullición (BWR), debido a la acumulación de irradiación, de acuerdo a la literatura ^[22], la fluencia de neutrones con energía mayor a 1MeV vuelve a los aceros inoxidable austeníticos susceptibles a presentar el fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC), sin embargo, al estar bajo efecto de la irradiación se le denomina agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo asistida por irradiación (IASCC, por sus siglas en inglés). Un método que se ha propuesto para revertir el daño por irradiación es la realización del tratamiento térmico de recocido, el cual tiene como objetivo disminuir los defectos y de esta forma recuperar las propiedades originales del material, previniendo posibles fallos.

Resumen

En este trabajo se emplearon piezas provenientes de una placa de acero 304L laminada en frío, para simular el endurecimiento provocado por irradiación neutrónica; posteriormente se realizó el tratamiento térmico de recocido para evaluar la recuperación de propiedades y comparar los resultados del porcentaje de dureza remanente en piezas deformadas en frío y por irradiación, estas últimas de la literatura ^[5], obteniendo la energía de activación (EA). La tendencia que se logró, fue de que a mayor temperatura y tiempo de tratamiento la dureza disminuyó. Se determinó el grado de sensibilización por medio de la técnica de Reactivación Electroquímica, encontrándose que las condiciones óptimas de recocido, para este estudio, fueron de 600°C por 1 hora, ya que se disminuyó la dureza considerablemente y no se presentó sensibilización en la muestra. Por último se

evaluó la resistencia a la corrosión por medio de la técnica de ruido electroquímico, en un medio de tiosulfato de sodio, encontrándose sólo una desestabilización de la capa pasiva, sin presencia de corrosión por picaduras.

Objetivos

- **G**eneral

Simular el proceso de recocido post-irradiación en un acero 304L mediante deformado en frío, siguiendo la metodología propuesta por Hesterberg ^[5], para obtener la energía de activación y compararla con la literatura.

- **P**articulares

Analizar la microestructura del acero 304L, con 32% de deformación, durante el proceso de recocido para evaluar cómo afectan las condiciones de tiempo y temperatura a este material.

Determinar el efecto de la temperatura y tiempo de recocido sobre la dureza Vickers, así como en la formación de carburos en los bordes de grano, para obtener las condiciones óptimas de recocido.

Observar la presencia de canales de dislocación para justificar si existe relación con la temperatura y tiempo de tratamiento.

Estudiar el fenómeno de corrosión mediante la técnica de ruido electroquímico, para evaluar la resistencia a la corrosión en las piezas sometidas al tratamiento térmico de recocido.

Capítulo **II**

Marco Teórico

Capítulo II. Marco Teórico

2.1 Aceros Inoxidables

La producción de aceros Inoxidables se ha desarrollado fuertemente en el mundo, ya que las industrias como la de construcción, química y nuclear han proporcionado nuevos mercados para su aplicación.

Los Aceros Inoxidables (SS, Stainless Steels), son aceros de bajo carbono, con un contenido mínimo en peso del 10.5% de cromo (Cr). Existen, sin embargo, algunas aleaciones que contienen tan sólo el 9% de Cr y también se les considera como aceros inoxidables [6].

La mayoría de los SS tiene un contenido de carbono, cerca del 0.08%. Algunos aceros están disponibles en una versión con menor contenido de carbono, aproximadamente del 0.03%, por lo que se designan como aceros de grado L (Low carbón) [7].

En general los aceros inoxidables presentan una gran resistencia a la corrosión, debido a que el cromo forma una capa delgada de óxido sobre la superficie del metal, es decir, se forma una capa pasiva, la cual protege el material bajo ciertos ambientes corrosivos, lo que hace que la velocidad de corrosión sea menor y por lo tanto el material tenga una mayor vida de servicio. La figura 2.1 muestra la velocidad de corrosión, en ambiente de rocío de agua intermitente, a temperatura ambiente en función del contenido de Cr en aceros inoxidables [8].

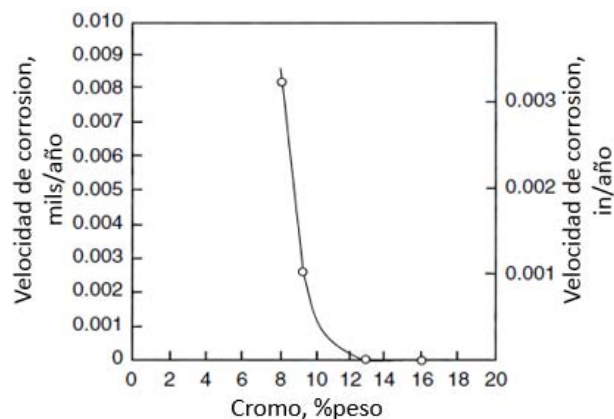


Figura 2.1. Velocidad de corrosión en función del contenido de cromo en aceros inoxidables, rocío intermitente de agua, a temperatura ambiente [8].

Otro elemento importante de este tipo de aceros es el Níquel, éste aumenta la resistencia, además de que modifica la estructura del acero y permite obtener aleaciones con mejores características de ductilidad, resistencia mecánica y soldabilidad.

El cromo y el níquel constituyen los dos elementos de aleación primordiales de los aceros inoxidable.

Los SS pueden clasificarse en cinco diferentes familias de acuerdo a las propiedades y composición química, las cuales son:

- 1) Aceros Martensíticos
- 2) Aceros Ferríticos
- 3) Aceros Austeníticos
- 4) Aceros Dúplex
- 5) Aceros endurecidos por Precipitación

Las primeras cuatro están basadas en una microestructura del acero común dentro del grupo, mientras que el último consiste en aleaciones que pueden ser endurecidas mediante un tratamiento de envejecimiento.

2.1.1 Tipos de Aceros Inoxidables

1) Aceros Martensíticos (Serie 400 AISI)

Son aquellos aceros que contienen de 11-18% de cromo y de 0.5-1.2% de carbono, su principal característica es la habilidad para aumentar su resistencia mecánica y dureza mediante tratamiento térmico de temple que produce martensita.

Características:

- a) Moderada resistencia a la corrosión
- b) Endurecibles por tratamiento térmico
- c) Magnéticos
- d) Pobre soldabilidad, debido al alto contenido de carbono

2) Aceros Ferríticos (Serie 400 AISI)

Son aquellos que contienen de 11-27% de cromo pero contenidos limitados de carbono del orden de 0.08%. Estos aceros no tienen punto de transformación por lo que no pueden ser endurecidos por temple o alcanzan una dureza baja. Además son sensibles al crecimiento de grano a altas temperaturas y experimentan cierta fragilidad.

Características:

- a) Resistencia a la corrosión y ductilidad moderada.
- b) No pueden ser endurecidos por tratamiento térmico.
- c) Endurecidos moderadamente por trabajo en frío.
- d) Magnéticos.
- e) Baja soldabilidad.

- f) Relativamente débiles a altas temperaturas.
- g) Usualmente se les aplica un tratamiento de recocido con lo que obtienen mayor suavidad, ductilidad y resistencia a la corrosión.

3) Aceros Austeníticos (Serie 200 y 300 AISI)

Se desarrolla el tema en el punto 2.2.

4) Aceros Dúplex

Son aceros que presentan una estructura de recocido, la cual típicamente consiste en partes iguales de austenita y ferrita, es decir, se tiene dispersión de austenita en una matriz de ferrítica. Son análogos a los Austeníticos, aleaciones cromo-níquel-molibdeno, el contenido de cromo es del 18-29% y del 3-8% de níquel. Sin embargo, esta cantidad de níquel es insuficiente para desarrollar una estructura cristalina completamente austenítica.

Características:

- a) Magnéticos
- b) No pueden ser endurecidos por tratamiento térmico
- c) Buena soldabilidad
- d) La estructura dúplex mejora la resistencia a la corrosión bajo esfuerzo en ambientes con iones cloruro.
- e) Buena resistencia a la corrosión por picaduras o hendiduras (crevice).

5) Aceros endurecidos por precipitación

Este tipo de aceros no se caracteriza por una sola estructura cristalina sino por un mecanismo de endurecimiento en una de las estructuras. Contienen del 11-18% de cromo, del 3-27% de níquel y pequeñas cantidades e otros metales.

Características:

- a) Combinación de alta resistencia y dureza con una buena resistencia a la corrosión, la cual es superior a los aceros martensíticos.
- b) Pueden ser endurecidos por tratamiento de solución y envejecimiento, desarrollando alta resistencia a la tensión.

2.2 Aceros Inoxidables Austeníticos

Son aceros al cromo-níquel, con contenidos de 16-26% y 4-37% respectivamente, con contenidos de carbono muy bajo, en el intervalo de 0.03 a 0.08%. El níquel y el manganeso, se adiciona para estabilizar la fase austenítica en un amplio rango de temperaturas y evitar así su transformación en martensita cuando son enfriados rápidamente hasta temperatura ambiente.

Para este grupo se tienen dos diferentes series, de acuerdo a los elementos aleantes que presentan.

- Serie 300 AISI. Aleaciones romo-níquel: El níquel se emplea en proporción de 4-37%.
- Serie 200 AISI. Aleaciones romo-manganeso-nitrógeno: Contienen níquel hasta el 7%. El manganeso va de 5-20%. La adición de nitrógeno ayuda a incrementa la resistencia mecánica.

Características:

- Excelente resistencia a la corrosión en diversos ambientes.
- Endurecidos por trabajo en frío, pero no por tratamiento térmico.
- Excelente soldabilidad.
- Buena resistencia a temperaturas extremas, tanto altas como bajas.
- No magnéticos. Sin embargo, pueden ser magnéticos después de ser trabajados en frío.
- En cierto grado, todos son sensibles a presentar corrosión bajo esfuerzo en presencia de iones cloro.
- Algunos son susceptibles a la precipitación de carburos o de fases intermetálicas, bajo condiciones adversas de fabricación o uso.

2.2.1 Microestructura

El hierro puro, a temperatura ambiente, presenta una microestructura ferrítica (α). Cuando se calienta por encima de 910°C sufre una transformación a una fase austenítica (γ). Tras un calentamiento adicional por encima de 1400°C la austenita **regresa a una estructura ferrítica (δ)**. La ferrita α y ferrita δ son físicamente indistinguibles una de la otra, pero se utiliza el cambio de nomenclatura para identificar bajo qué condiciones se formaron ^[9].

Cuando al acero se le va adicionando cromo, figura 2.2, la temperatura de transformación de ferrita (α) a austenita (γ) y de austenita (γ) a ferrita (δ), **decrecen** gradualmente hasta un contenido aproximado de cromo del 7%. Después de este valor la adición de cromo provoca que la temperatura de transformación de (α) \rightarrow (γ) incremente, mientras que la de (γ) \rightarrow ferrita (δ) **sigue bajando ligeramente**, lo que delimita el rango de estabilidad de la austenita ^[10]. En la Figura 2.2, se observa que a contenidos mayores de 12% de cromo, la microestructura ferrítica será estable; por lo que se le conoce como elemento ferritizante o alfégeno.

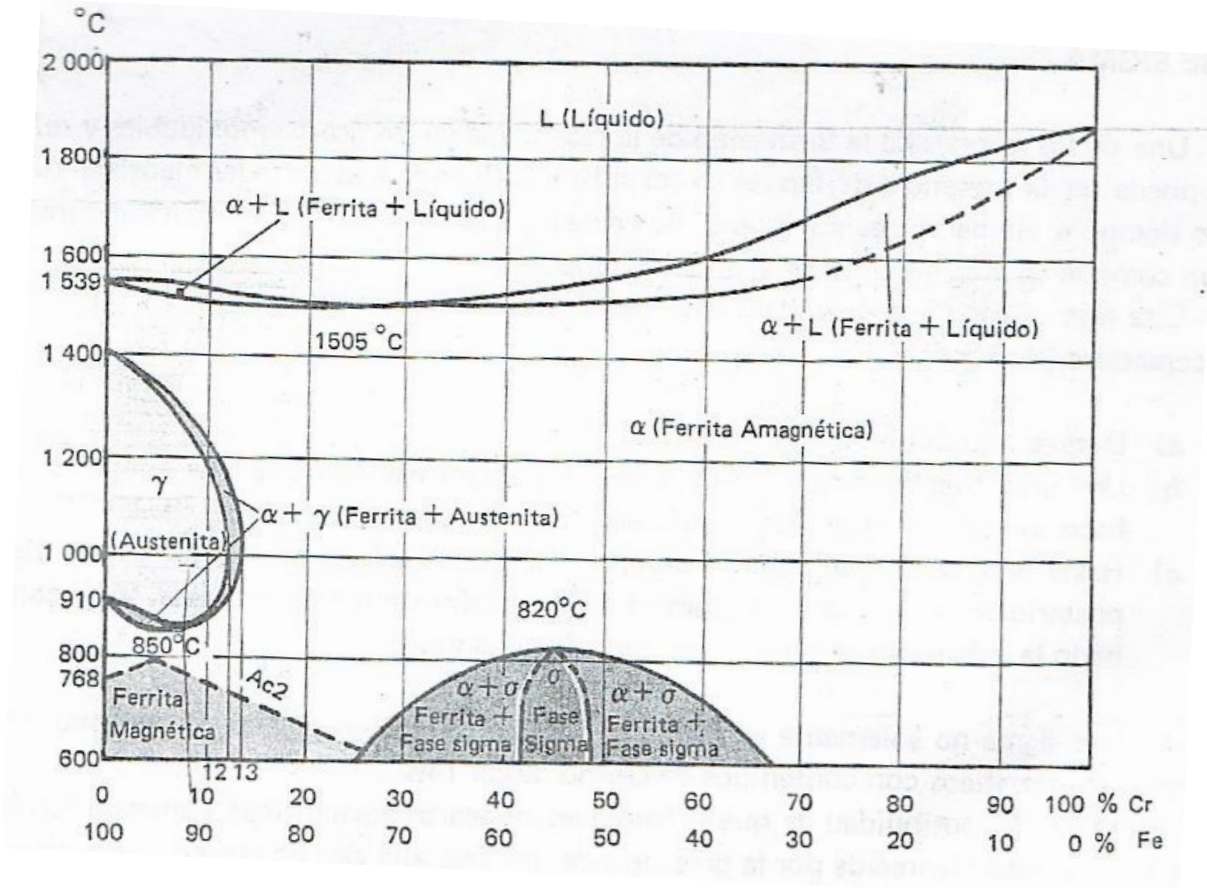


Figura 2.2. Diagrama de fases Fe-Cr. [11]

Sin embargo, el níquel produce un efecto diferente, debido a que éste promueve la transformación de ferrita a austenita ($\alpha \rightarrow \gamma$), es decir, que al adicionar mayor cantidad de Ni, la región de austenita se vuelve más estable, por lo que se le conoce como elemento gammágeno. Por lo tanto los aceros inoxidable austeníticos presentan una microestructura austenítica, incluso a altos contenidos de cromo.

En la Figura 2.3 se muestra el diagrama ternario Fe-Cr-Ni del acero inoxidable Austenítico con 70% en peso de hierro, en él se puede observar que la ferrita δ debería ser completamente transformada en γ a temperaturas menores a 1200°C.

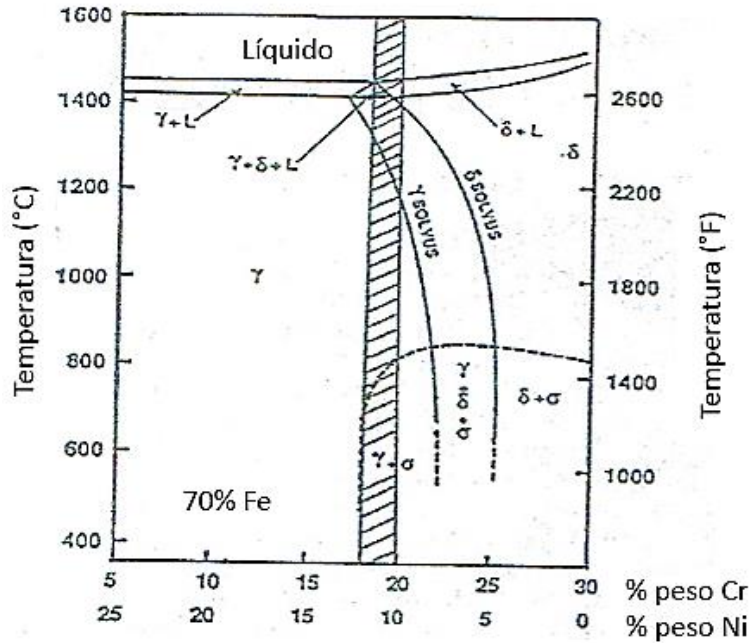


Figura 2.3. Sección vertical del diagrama ternario Fe-Cr-Ni con 70% de contenido en Hierro. Área rayada representa la composición del acero inoxidable 304L [12].

Sin embargo, en algunos casos la ferrita δ persiste como componente de la microestructura, debido a un enfriamiento rápido o insuficiente trabajado en caliente, como se muestra en la figura 2.4.

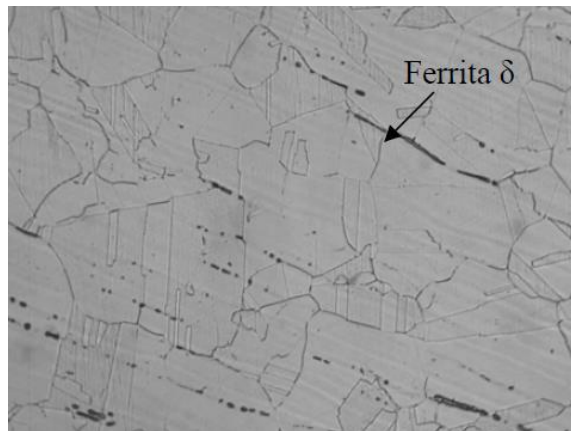


Figura 2.4. Microestructura del acero 304 normalizado, granos de austenita y listones de ferrita delta. Microscopio Óptico 300x. Ataque ácido oxálico [14].

Ocasionalmente al exponer a la ferrita δ a temperaturas entre 600-900°C, una pequeña cantidad es propensa a descomponerse en fase sigma (σ), compuesto intermetálico de hierro y cromo, como se observa en la figura 2.5. La formación de esta fase afecta la ductilidad y resistencia a la corrosión [13].

Dependiendo de la composición, existen diversos mecanismos propuestos para explicar la formación de fase σ en los aceros Austeníticos. Barcik ^[16] mostró que la fase σ puede formarse directamente de la austenita en aceros austeníticos con altos contenidos de cromo, casi 25% en peso ^[12]; siempre y cuando se tenga un contenido de carbono menor al nivel crítico. La precipitación de la fase σ aumenta cuando el acero ha sido sometido previamente a una deformación en frío. Ésta fase se caracteriza porque genera pérdida de ductilidad, comportamiento paramagnético y fragilidad ^[11]. Por medio de tratamientos térmicos se puede disolver la fase σ en la austenita, transformándola de nuevo en ferrita δ .

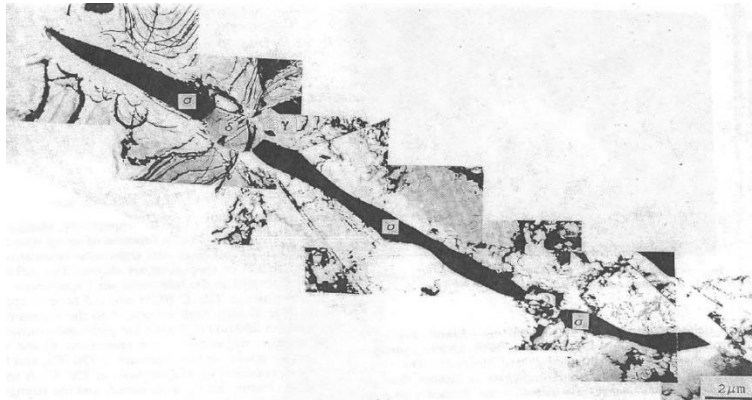


Figura 2.5. Transformación de fase sigma (negro) desde ferrita delta después de un envejecimiento de 57 hrs. a 720°C ^[12].

2.3 Acero Inoxidable 304L

En la tabla 2.1 se presenta la composición química del 304L.

Tabla 2.1. Composición Química del acero inoxidable 304L. ^[17]

Tipo	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%Ni	%N
304L	0.030	2.00	0.045	0.030	1.00	<u>18.0</u>	<u>8.0</u>	0.10
	Max	Max	Max	Max	Max	20.0	12.0	Max

Algunas aplicaciones típicas que se le dan a este acero son:

- Revestimiento de tolvas de carbón
- Tanques para fertilizantes líquidos
- Equipo para el procesamiento de ácido nítrico (HNO₃)
- Tanques almacenadores de pasta de tomate
- Tela metálica y pantallas industriales

- Para sustituir al acero 304 en caso de que se necesite una restricción en la precipitación de carburos

2.4 Aceros Inoxidables en la Industria Nuclear

Los aceros austeníticos son materiales esenciales para la industria, ya que muestran buenas características de ductilidad, resistencia a la corrosión, trabajabilidad y soldabilidad. Dentro de la industria nuclear los aceros austeníticos se utilizan en gran medida como componentes internos en los diferentes tipos de reactores, debido a su alta resistencia a la corrosión y a la fractura.

2.4.1 Reactores

Existen diferentes tipos de reactores, sin embargo, en éste trabajo sólo se abordará el reactor de agua en ebullición (BWR) y se mencionará el Reactor rápido enfriado con Sodio (SFR) de IV Generación, en la figura 2.6 y 2.7 respectivamente, se presenta el esquema de cada reactor.

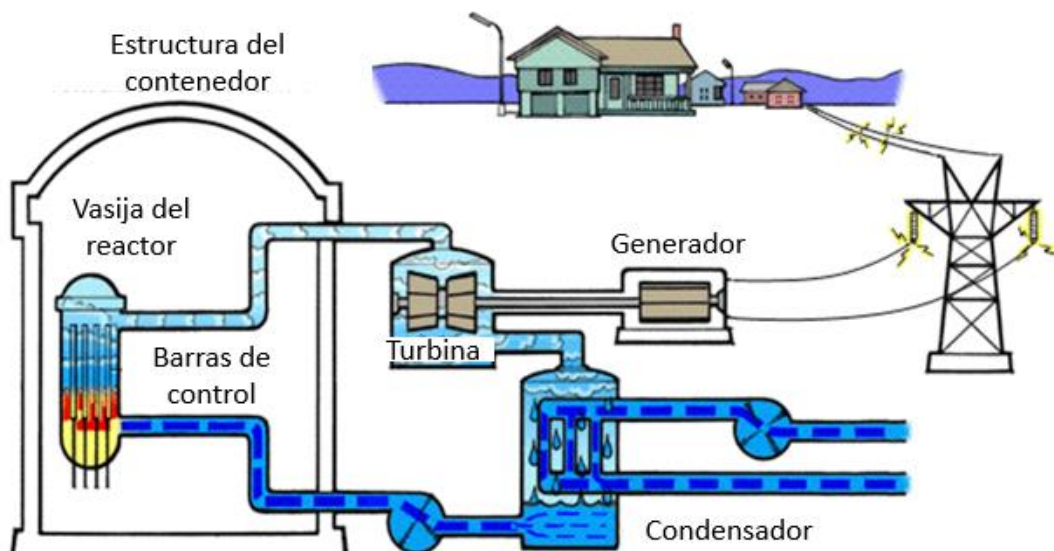


Figura 2.6. Esquema del Reactor de agua en ebullición (BWR) [18]

La central Nucleoeléctrica de Laguna Verde, Veracruz, cuenta con dos reactores de agua hirviente (o en ebullición) General Electric (BWR-5), que utilizan Uranio 235 enriquecido al 3 o 4 %. La fisión se crea a partir del uso de neutrones que chocan con los átomos de uranio o plutonio. Al llevarse a cabo la reacción, denominada reacción en cadena, se libera energía en forma de calor, esta energía calienta el agua dentro del reactor y provoca que se convierta en vapor. Este a su vez fluye a través de tuberías y conductos hasta llegar a las turbinas, las cuales se mueven y transfieren el movimiento al generador que se encarga de producir electricidad, la cual se conecta a la red nacional de electricidad.

El vapor de salida de las turbinas se descarga en el condensador, en donde se condensa por efecto de la refrigeración del mismo, mediante agua de mar. Una vez en forma líquida en el condensador, el agua se re-circula al reactor para volver a iniciar el proceso nuevamente [18].

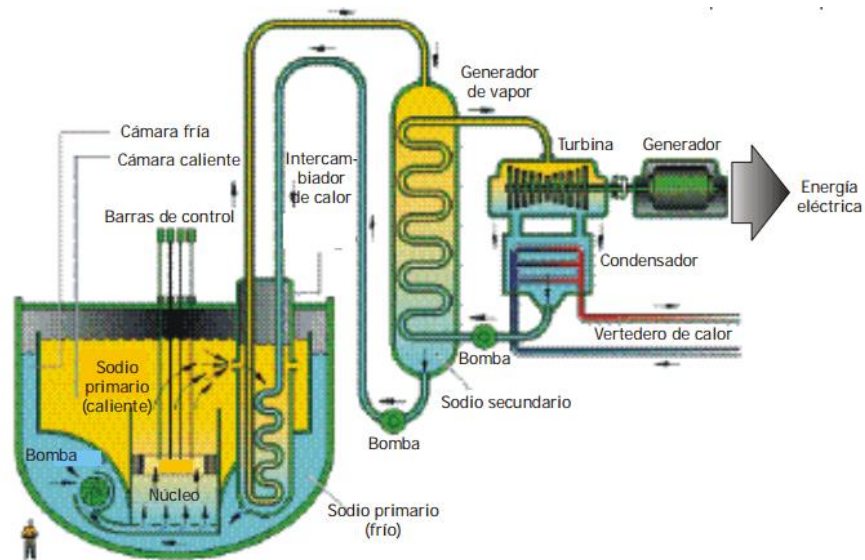


Figura 2.7. Representación esquemática del Reactor Rápido enfriado con Sodio [19].

Por su parte el SFR consta de un estanque de sodio líquido contenido en un recipiente primario en el que el núcleo está sumergido. El sodio se bombea a través del núcleo del reactor, las bombas están sumergidas en el estanque de sodio. El sodio caliente pasa luego por un cambiador de calor intermedio, en el cual se transfiere calor que va del refrigerante primario al flujo de sodio secundario; este flujo secundario calienta el generador de vapor que alimenta la turbina impulsora del generador eléctrico. Puesto que el reactor utiliza neutrones rápidos, no se requiere moderador [20].

En contraste con otros reactores, este reactor consta de tres etapas de transmisión de calor:

- 1) Del combustible al refrigerante de sodio primario.
- 2) Entre el flujo primario y el secundario.
- 3) Entre el flujo secundario y el agua que circula por el generador de vapor.

Este sistema asegura que el medio refrigerante primario permanezca en el recipiente primario y que cualquier sustancia radioactiva en tal recipiente no pase al generador de vapor, por donde existe una posibilidad de una interacción química entre el sodio y el agua.

El combustible esta en pastillas apiladas y recubiertas por tubos de acero inoxidable, 304L o 316L. Cada elemento de combustible consta de 200 o 300 barras de 6 mm de diámetro, con una longitud activa de núcleo de 1m [20].

Las características generales del SFR se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Características de operación del Reactor SFR [21].

Potencia Térmica de referencia (MW_(th))	900-3800	Ciclo de Combustible	Cerrado
Densidad de Potencia (MW_(th)/m³)	350	Refrigerante	Sodio
Potencia eléctrica de referencia (MW(e))	150, 500-1500	Temperatura de salida del Refrigerante (°C)	530-550
Eficiencia (%)	39	Combustible	Barras de Uranio-Plutonio-óxido de Zr
Espectro de neutrones	Rápido	-	-

2.5 Endurecimiento por Irradiación

Las indicaciones en los componentes internos de la vasija de presión de los reactores de agua en ebullición (BWR) se han incrementado en los años recientes, debido a daños ocasionados por la acumulación de irradiación, en general, al incrementar la fluencia de neutrones rápidos con energías mayores a 1 MeV, los aceros inoxidables austeníticos se vuelven susceptibles a SCC intergranular, que en este caso al estar bajo efecto de la radicación se le denomina Agrietamiento Intergranular por corrosión bajo esfuerzo asistida por irradiación (IASCC), la cual es difícil de solucionar, por lo que a exposiciones excesivas a irradiación disminuye la vida de servicio de los componentes internos [22].

Los primeros efectos que se presentan son alteraciones en la composición química, microestructura y propiedades mecánicas de los materiales.

La irradiación produce defectos y agrupamiento de los mismos en la matriz, alterando la red de dislocaciones y los canales de dislocación, lo que permite que la radiación induzca un endurecimiento en el material.

2.5.1 Mecanismo básico del daño por radiación

El desplazamiento de los átomos durante la irradiación neutrónica produce cambios en los materiales, cada desplazamiento produce una vacancia y un átomo intersticial (SIA) producidos por una colisión en cascada [23], a esto se le conoce como par Frenkel. La producción, migración, agregación y aniquilación de este par resulta en cambios microestructurales y micro químicos que dependen de la aleación irradiada (composición, microestructura) y del ambiente [24].

Kwon [25] muestra la cinética de defectos puntuales, en donde describe la interacción de los defectos puntuales móviles con los defectos extendidos, como son acumulación de defectos puntuales (PDC), dislocaciones, precipitados, huecos, estos se muestran en la figura 2.8.

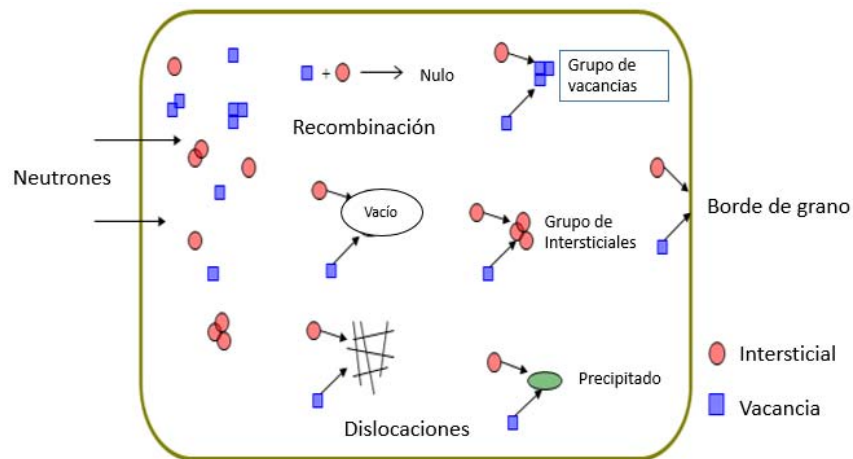


Figura 2.8. Cinética de defectos puntuales [25].

La evolución de la acumulación de defectos puntuales (PDC) durante irradiación, afecta fuertemente las propiedades mecánicas, ya que los defectos puntuales funcionan como obstáculos al movimiento de dislocaciones, lo que produce un endurecimiento. Al incrementar la dosis de radiación, la presencia de defectos puntuales es mayor, lo que se refleja en un incremento del límite elástico, mientras que la ductilidad y resistencia a la fractura disminuyen, comportamiento que se observa en la figura 2.9 [26].

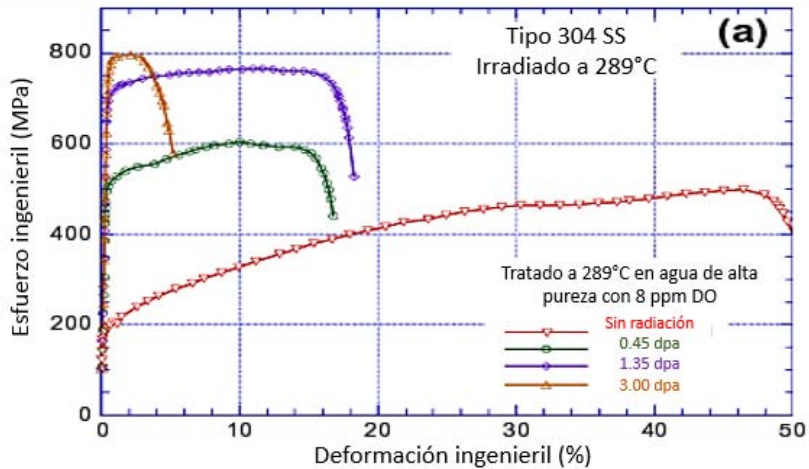


Figura 2.9. Curva esfuerzo-deformación ingenieril de 304SS, efecto de la radiación sobre propiedades mecánicas [27].

Los aceros austeníticos utilizados en los reactores nucleares de agua en ebullición (BWR) son susceptibles a presentar agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo intergranular asistido por irradiación (IASCC) [28,29] en agua a alta temperatura, a fluencias neutrónicas mayores a 10^{20} n/cm², este fenómeno se caracteriza por presentar fracturas intergranulares (IGC). La IASCC presenta la morfología intergranular que se observa en la corrosión bajo esfuerzo Intergranular (IGSSC), por lo que la mayoría de las pruebas para determinar el efecto de la radiación sobre propiedades mecánicas se hace con base al porcentaje de IGSSC, como se muestra en la figura 2.10.

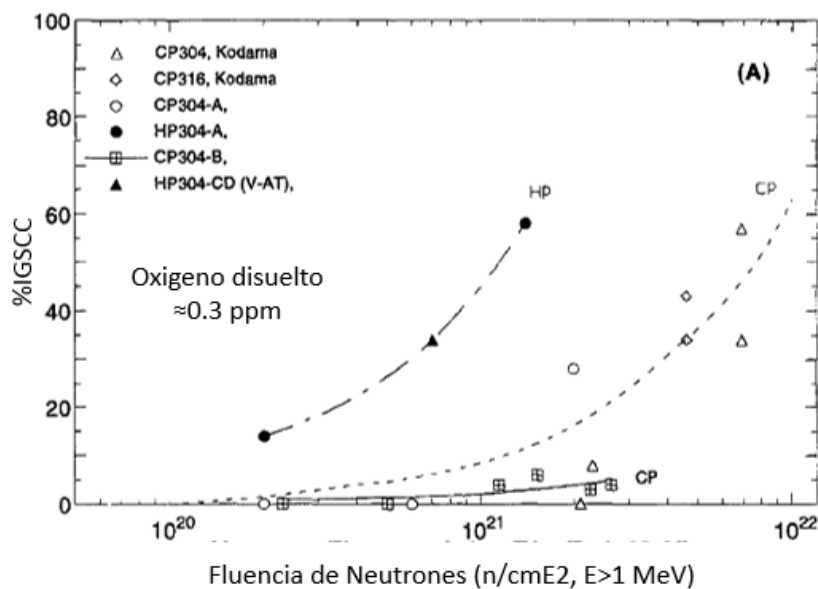


Figura 2.10. % IGSSC contra el flujo de Neutrones en acero 304 y 316, pruebas realizadas a 289°C en agua al 0.3 ppm de oxígeno disuelto [30].

Los componentes de acero inoxidable de los reactores nucleares sufren susceptibilidad a la IASCC cuando son irradiados aproximadamente a 1 desplazamiento por átomo (dpa) para reactores BRW y más de 4 dpa para reactores de agua presurizada (PWR) [31].

Para que se presente el fenómeno de IASCC se requiere de la combinación de radiación, esfuerzo y de un ambiente corrosivo. La figura 2.11 presenta la interacción de estos factores.

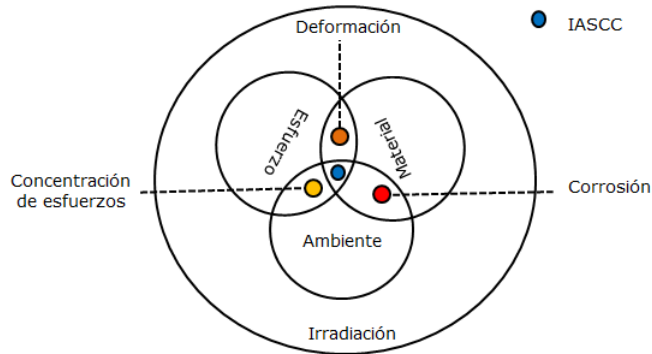


Figura 2.11. Esquema de factores que intervienen en el fenómeno de IASCC [32].

La IASCC es un problema complejo que aún no ha sido bien entendido del todo, los primeros experimentos mostraron que IASCC es afectada por cambios en el agua del reactor y por la microestructura de la aleación irradiada. Sin embargo, se consideran tres factores que intervienen en el fenómeno de IASCC [33]:

- 1) Segregación Inducida por Radiación (RIS): Ocasionada por la diferencia significativa de la composición química de los bordes con respecto del seno del material. Los átomos de menor tamaño, como el Níquel, enriquecen los bordes de grano; mientras que átomos más pesados como el Cr y Mn se empobrecen en estas zonas. La reducción del Cr provoca que los bordes de grano sean propensos a la disolución.
- 2) Endurecimiento: Durante la irradiación se produce una gran cantidad de dislocaciones, lo que causa el incremento del límite elástico, originando corrosión bajo esfuerzo (SCC).
- 3) Deformación localizada: Formación de canales de deformación intensos, los cuales difunden las dislocaciones a los bordes de grano, resultando en un deslizamiento localizado o deslizamiento de las frontera de grano, por lo que se inicia una fractura intergranular.

Otro factor que interviene en la presencia de IASCC es el fenómeno de Radiólisis, el cual se presenta por la ruptura de los enlaces químicos por la acción de la

radiactividad. En este caso la radiación provoca la descomposición del agua en diferentes tipos de radicales libres, por ejemplo: H_2 , O_2 , H^+ , OH^- , H_2O_2 entre otros, los cuales alteran la química del agua y resulta en un ataque corrosivo de los materiales expuestos [34].

Una forma de simular el endurecimiento por irradiación, es utilizando muestras deformadas en frío.

2.6 Endurecimiento por Deformación en Frío en los Aceros Inoxidables Austeníticos

Los aceros austeníticos son metaestables a temperatura ambiente, ya que la austenita (γ) puede ser fácilmente transformada a martensita inducida por deformación (DIM, por sus siglas en inglés) al incrementar el esfuerzo [35].

La temperatura más alta en la cual, al ser deformado plásticamente un material, se produce la transformación martensítica, se le conoce como M_d [36]. En los aceros austeníticos la M_d es menor a la temperatura ambiente, por lo que al realizar un laminado en frío (ya sea a temperatura ambiente o menor) se obtiene una cantidad considerable de martensita inducida por deformación.

La martensita inducida por deformación (DIM) puede ser clasificada en dos categorías [37]:

- 1) Martensita asistida por esfuerzo (SAM): La cual se forma durante la deformación cuando los esfuerzos reducen la fuerza necesaria para pasar de (γ) a (α').
- 2) Martensita inducida por deformación (SIM): Se presenta directamente de la deformación plástica de la austenita, en donde se forman los defectos estructurales y actúan como embriones de martensita.

Está establecido que durante la deformación de los aceros austeníticos se distinguen **dos tipos de martensita**: La ϵ -martensita, con estructura cristalina hexagonal compacta (HCP,) y - α' martensita, con estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (BCT) [38]. Los mecanismos de transformación de martensita han sido estudiados extensamente y se sabe que la α' martensita nuclea en las intersecciones de las bandas de deformación, las cuales **consisten en** ϵ -martensita, maclas mecánicas y fallas de apilamiento.

Diversas investigaciones han **mostrado que la formación de** ϵ -martensita es directamente de la austenita y actúa como producto de transformación intermedia.

Sin embargo, la formación de α' martensita se ha mostrado que es independiente de la ϵ -martensita, mediante los siguientes mecanismos: $\gamma \rightarrow \alpha'$ y $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ [38].

La formación de maclas mecánicas y la transformación la martensita inducida por deformación dependen de la energía de falla de apilamiento (SFE), la cual es afectada fuertemente por la temperatura de deformación y la composición química. Se han reportado que en aceros austeníticos con SFE por debajo de $12-18 \text{ mJm}^{-2}$ es posible formar maclas, mientras que la formación de martensita requiere aproximadamente 18 mJm^{-2} [39-42].

2.6.1 Microestructura

Al deformar el acero austenítico se presenta bandas de cizalla o maclas, e intersecciones de las mismas. Staudhammer [43] ha mostrado que estas intersecciones de las bandas de macla dependen de la temperatura y de la velocidad de deformación, e incrementan al incrementar la energía de falla de apilamiento (SFE). A mayor deformación el número de estas bandas aumenta permitiendo la nucleación de la martensita inducida por deformación.

En la figura 2.12 se muestra un acero 304 a diferentes deformaciones, se puede ver la presencia de las maclas de deformación (líneas negras), y el efecto del porcentaje de deformación, a mayor deformación las maclas son difíciles de resolver.

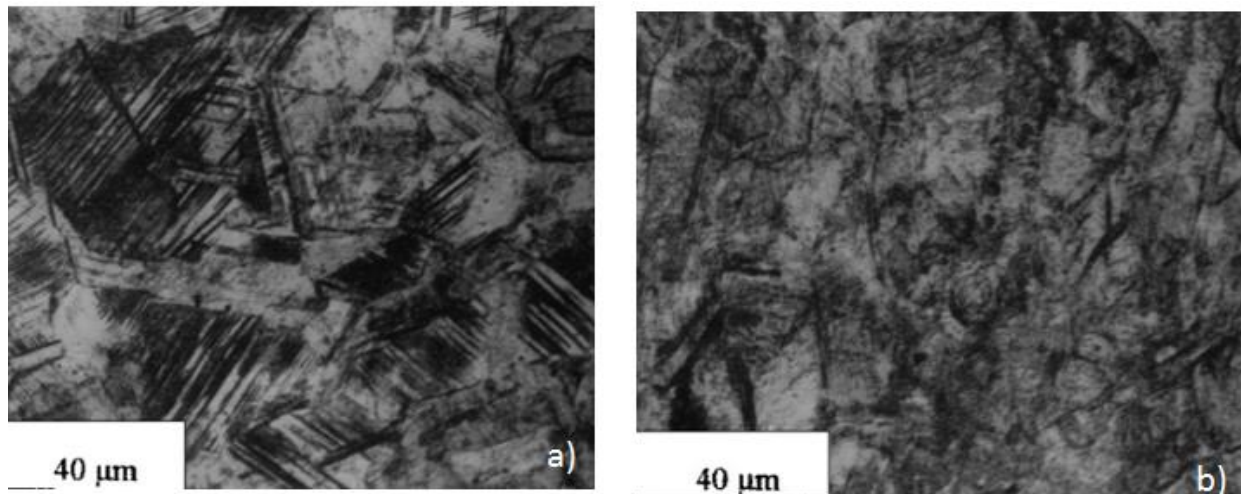


Figura 2.12. Acero austenítico 304 laminado a) 16%, b) 50%. Microscopio Óptico [44].

El laminado en frío promueve la evolución de una mayor densidad de dislocaciones y el desarrollo de subgranos laminares dentro de los granos iniciales, como se observa en la Figura 2.13.

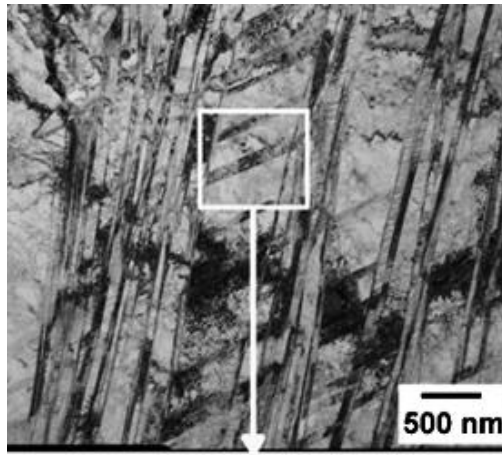


Figura 2.13. Desarrollo de una típica sub-estructura en acero austenítico 304, después de ser laminado en frío 4% [44].

2.6.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del acero austenítico se ven afectadas fuertemente por la formación de martensita inducida por deformación.

De acuerdo a la norma ASTM A-666^[45], se presenta en la tabla 2.3, propiedades mecánicas del acero 304L a diferentes deformaciones. En ella se observa que a mayor deformación la resistencia a la fluencia y a la tracción aumenta, mientras que la elongación va disminuyendo. Este efecto es similar al producido por el endurecimiento por radiación.

Tabla 2.3. Propiedades mecánicas del acero 304L a diferentes condiciones [45].

Condición	Resistencia a la Fluencia (MPa)	Resistencia a la Tracción (MPa)	Elongación en 50 mm Mínima (%)
Recocido	170	485	40
Endurecido 1/16	310	550	40
Endurecido 1/8	380	690	30
Endurecido 1/4	515	860	8
Endurecido 1/2	760	1035	5

Al igual que la resistencia a la fluencia y a la tracción, la dureza va en aumento conforme se deforma el material, esta condición se puede observar en la figura 2.14.

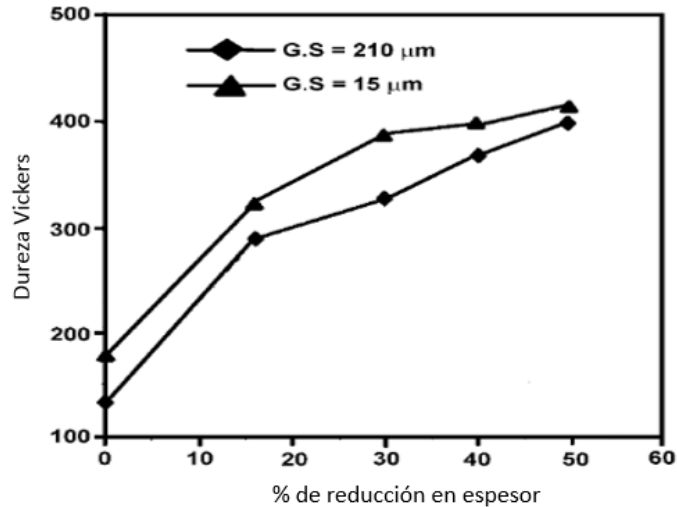


Figura 2.14. Dureza Vickers contra porcentaje de deformación de acero 304 [37].

El fenómeno de endurecimiento se puede explicar con base a dos factores principales:

1) Es atribuido a la reducción del tamaño de grano austenítico bajo el efecto de deformación, lo que permite un aumento en la densidad de granos y en el número de fronteras de grano. Las fronteras de grano juegan un papel importante, ya que son considerados como defectos cristalinos, los cuales perturban el movimiento de las dislocaciones, lo que genera una densidad de dislocaciones alta. La figura 2.15 muestra la microestructura típica del acero 304 sujeto a deformación en frío con a) 4%, b) 12%, c) 20% y d) 40% de deformación, usando Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y la técnica de difracción de electrones retrodispersos (ElectronBackscatterDiffraction, EBSD).

2) También es atribuido a la formación de Martensita inducida por deformación. A mayor cantidad de Martensita inducida por deformación, mayor dureza.

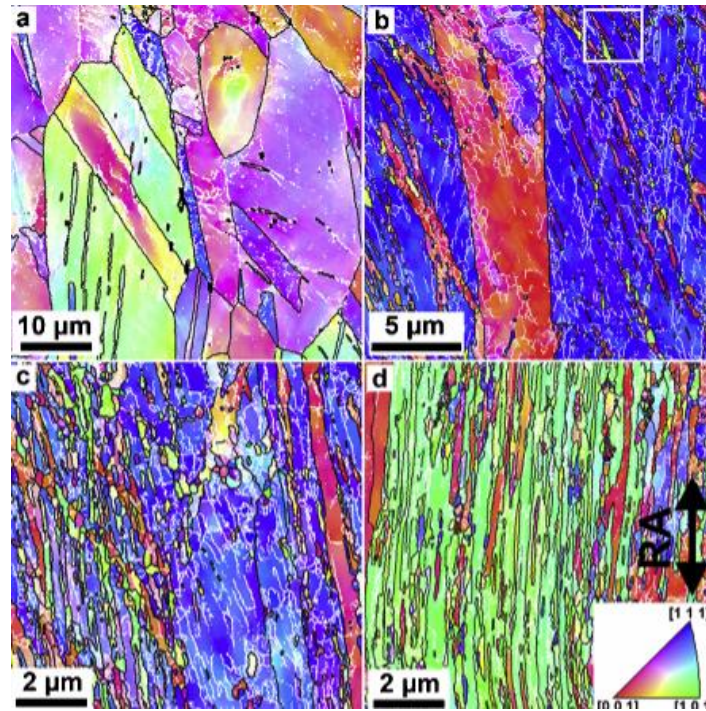


Figura 2.15. Microestructura típica del acero 304 sujeto a deformación en frío con a) 4%, b) 12%, c) 20% y d) 40% de deformación. MEB, técnica EBSD (Electron Backscatter Diffraction), Imágenes de Polo Inverso ^[44].

Una alternativa para recuperar propiedades, producto del efecto de la irradiación o trabajo en frío, es el tratamiento térmico de Recocido.

2.7 Tratamiento de Recocido

Al presentarse la fragilización de los componentes de reactores nucleares, se tiene una disminución en la vida de servicio del reactor. Un posible método para recobrar las propiedades de los aceros y mitigar los efectos del daño producido por irradiación es la realización de tratamiento térmico de recocido a temperatura moderada (0.3-0.5 temperatura de fusión) ^[46]. El objetivo del tratamiento de recocido es reducir los defectos producidos por la radiación, mediante la energía térmica.

Al deformar en frío un material almacena una pequeña fracción de energía de deformación, ésta última se acumula en forma de dislocaciones y defectos puntuales. Al realizar el tratamiento de recocido del material deformado ocurren dos procesos que sirven para disminuir la energía interna almacenada:

- 1) Recuperación: Se provoca una recuperación parcial de las propiedades, ya que las dislocaciones no han sido completamente removidas. En esta etapa ocurren fenómenos de:
 - **Aniquilación de defectos puntuales**: Por medio de mecanismos de difusión de las vacancias hacia las dislocaciones y bordes de grano logrando disminuir la cantidad de estas.

- **Poligonización:** Consiste en la readecuación de un cristal flexionado, éste se descompone en pequeños segmentos cristalinos con leves diferencias de orientación, logrando que las dislocaciones se re-dispongan en configuraciones de menor energía para formar subgranos y bordes de grano.

2) **Recristalización:** Proceso subsecuente a la recuperación en el cual se forman granos nuevos libres de dislocaciones, los cuales presentan una composición y estructura idéntica a los granos antiguos. Los nuevos granos surgen en zonas de alta densidad de dislocaciones. La figura 2.16 muestra una representación esquemática de la formación de nuevos granos a partir de zonas con alta concentración de dislocaciones.

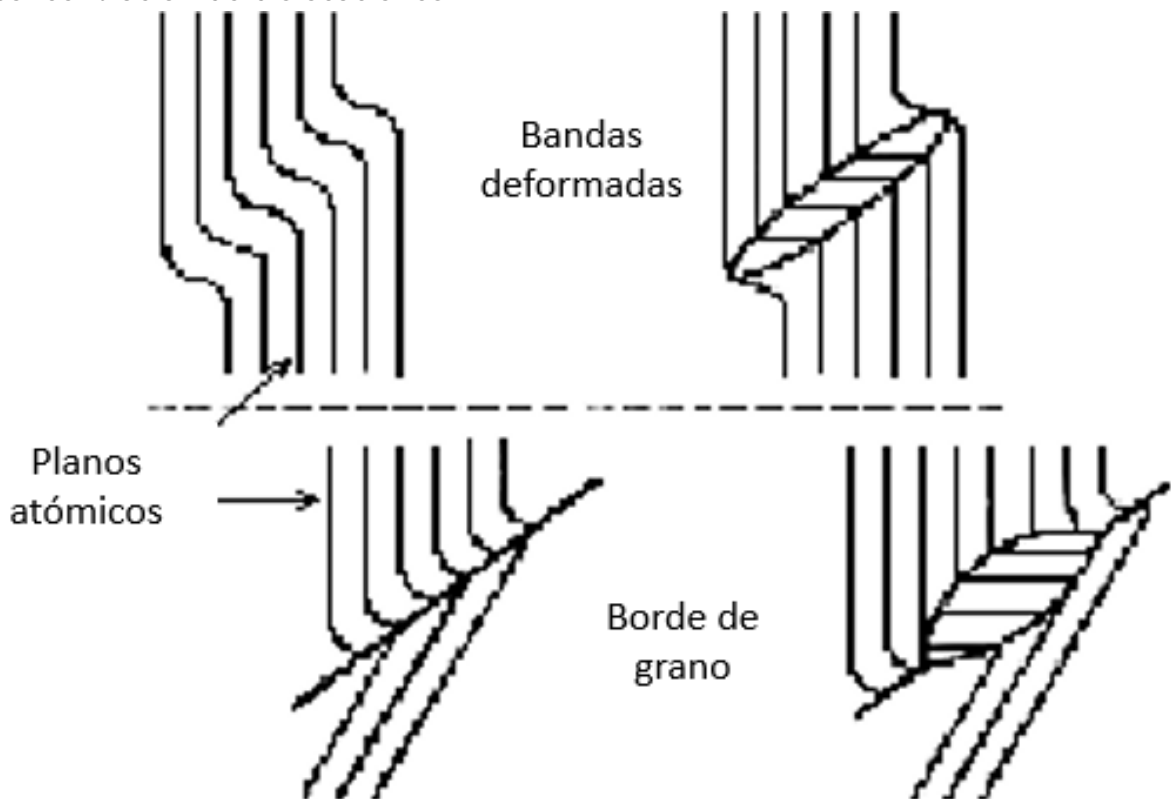


Figura 2.16. Representación esquemática de la formación de los nuevos granos a partir de zonas con alta concentración de dislocaciones [48].

Dependiendo de la temperatura y tiempo de tratamiento de recocido se puede presentar el fenómeno de crecimiento de grano, en el que los granos pequeños son eliminados y los de mayor tamaño empiezan a crecer con una configuración de baja energía en los bordes de grano.

2.7.1 Microestructura

Durante este tratamiento a bajas temperaturas, 700-900°C en el caso de los aceros inoxidables, la martensita tiende a regresar a austenita pero con tamaño de grano muy fino [49]. Algunos de estos exhiben una forma equiaxial, la cual cambia a partir de granos con morfología laminar producidos durante la deformación, dicha evolución de los granos se observa en la figura 2.17.

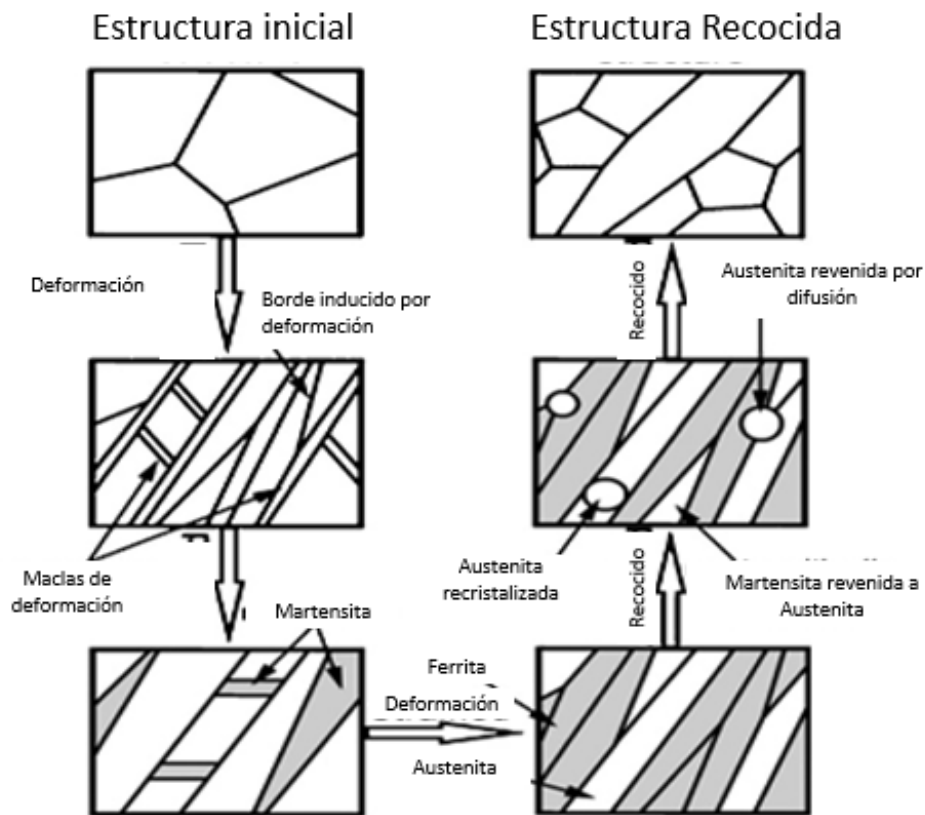


Figura 2.17. Representación esquemática de los cambios estructurales en aceros austeníticos durante deformado en frío y su subsecuente recocido [34].

La martensita inducida por deformación (DIM) no es estable a altas temperaturas por lo que la transformación de martensita a austenita ocurre a elevadas temperaturas. Sin embargo, Tomimura [50] menciona que la mayoría de la martensita debe ser transformada a austenita a temperaturas relativamente bajas para evitar el crecimiento de grano.

Está reportado que la transformación de la martensita ocurre a temperaturas mucho más bajas que la temperatura de recristalización [51]. Debido a que la temperatura de recristalización en aceros inoxidables es alta, se presenta crecimiento de grano impidiendo obtener una estructura con granos de austenita finos.

En la Figura 2.18, se muestra la evolución de la microestructura durante el proceso de recocido, utilizando la técnica EBSD, en la modalidad de polo inverso ^[44].

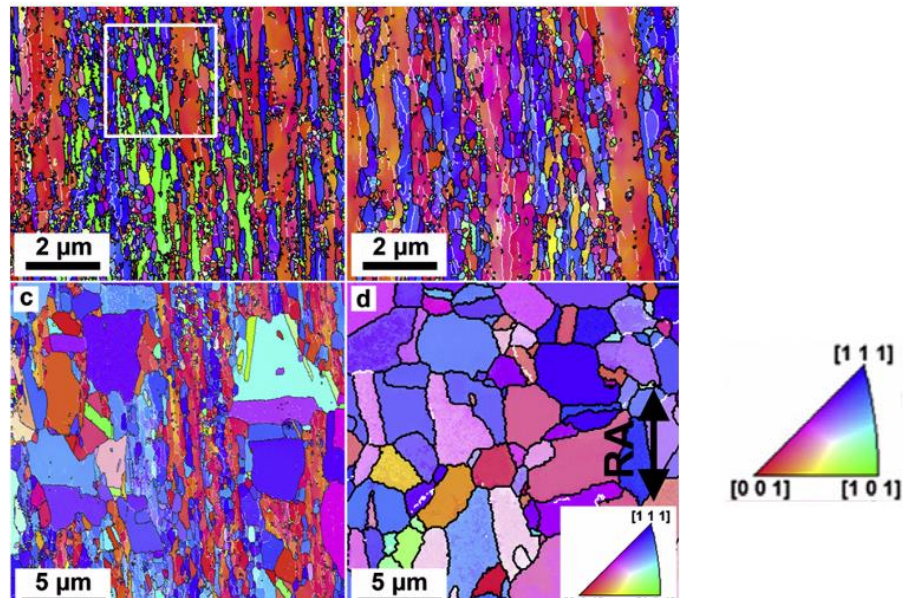


Figura 2.18. Microestructura típica de acero Austenítico 304 sujeto a: a) deformación del 40%, y recocido por 30 minutos a temperatura de b) 600°C, c) 800°C y d) 900°C. MEB, técnica EBSD (Electron Backscatter Diffraction), Imágenes de Polo Inverso ^[44]. El triángulo indica los colores de la orientación de los diferentes granos.

2.7.2 Propiedades mecánicas

En cuanto a las propiedades mecánicas el efecto del tratamiento de recocido sobre la dureza, se presenta un reblandecimiento claramente correlacionado con cambios estructurales y la transformación de granos deformados a granos poligonales, en este último caso la dureza disminuye por la disminución de fronteras de grano, las cuales impiden el movimiento de dislocaciones.

Otras propiedades que se ven afectadas son el límite elástico y resistencia a la tensión, los cuales decrecen al incrementar la temperatura de recocido; mientras que se va recuperando ductilidad en el material. La figura 2.19 presenta estos cambios ^[52].

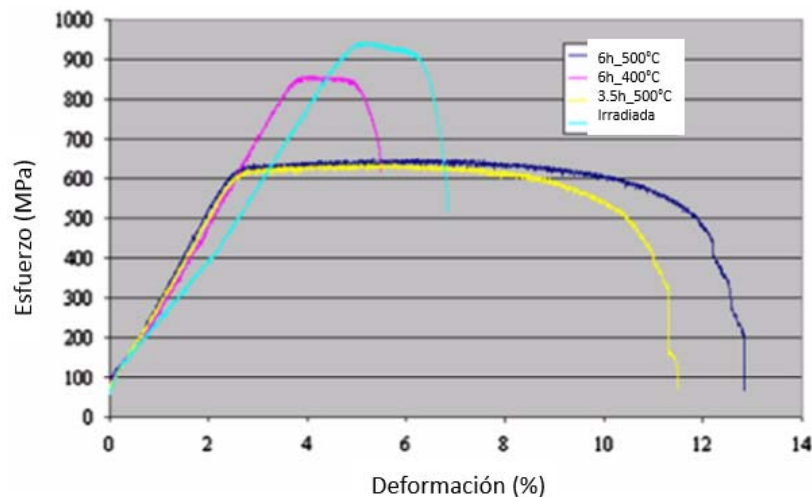


Figura 2.19. Curva esfuerzo-deformación de acero 304 irradiado y tratado térmicamente a diferentes temperaturas de Recocido [33].

Además, con el tratamiento de recocido, se busca poner los carburos en solución y con el enfriamiento posterior, mantenerlos en solución. Sin embargo, cuando son sometidos en un intervalo de temperatura de 425°C- 900°C se puede causar la precipitación de los carburos de cromo en los bordes de grano; lo cual está asociado con una severa pérdida de resistencia a la corrosión.

2.8 Corrosión Intergranular

La corrosión Intergranular (IGC, por sus siglas en inglés) es un tipo de ataque localizado preferentemente en los límites de grano de un metal, se relaciona con la segregación de ciertos elementos o por la formación de carburos en el límite de grano. El agente corrosivo ataca el límite de grano o zona adyacente a él, los que presentan una menor resistencia a la corrosión, por lo que se forman pilas activo-pasivas, en donde el material de los límites de grano actúa como ánodo y el resto del grano, con mayor área, como cátodo. Esta diferencia de área provoca que la reacción de corrosión sea rápida [53].

El fenómeno de corrosión de los límites de grano es sensible al calor, por lo que la corrosión intergranular es subproducto de tratamientos térmicos como revelado de esfuerzos o procesos de soldadura.

El daño causado a los aceros austeníticos depende del tiempo, es decir, que a mayor temperatura el tiempo para presentar IGC será menor que si se mantiene el acero a una temperatura más baja. Otro factor es el contenido de carbono del acero, a mayor porcentaje de carbono se presentara más rápido la IGC, mientras que aceros de grado L (%C=0.03) pueden no sufrir deterioro apreciable en exposiciones a medios corrosivos moderados [53].

2.8.1 Sensibilización

El término sensibilización se refiere a una disminución de la resistencia a la corrosión que se presentan los aceros inoxidable austeníticos, los cuales han sido enfriados lentamente desde la temperatura de recocido o recalentados en un rango de 500-800°C [54].

En estado de sensibilización, los aceros son susceptibles a la corrosión intergranular, existen dos teorías que causan este estado:

- 1) Teoría del Empobrecimiento de cromo: A temperaturas elevadas, se solubilizan los carburos en toda la matriz, pero a temperaturas de sensibilización el carbono difunde con rapidez hacia los bordes de grano en donde se combina preferentemente con el cromo para formar carburos de cromo ($M_{23}C_6$), ver figura 2.20. Brian y colaboradores [54], proponen que la precipitación de carburos ricos en cromo remueve y empobrece la matriz adyacente a los precipitados, lo que origina que los bordes de grano queden con menos del 12% en cromo, ocasionando corrosión intergranular.

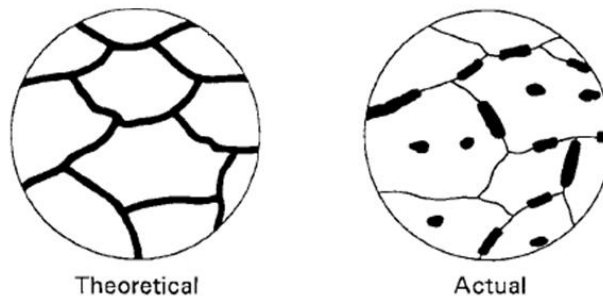


Figura 2.20. Precipitación de carburos de Cromo, teorica y real, en frontera de grano.[55].

- 2) Teoría de la Segregación de Solutos: También conocida como segregación de impurezas a altas temperaturas de austenización, asocia la IGC a la presencia de impurezas tales como azufre, fósforo, nitrógeno y silicio (S, P, N, Si, respectivamente), las cuales segregan como solutos o formando segundas fases en los límites de grano, alterando propiedades del material. Se dice que las impurezas no son iniciadoras de la IGC, pero afectan la nucleación y crecimiento de los carburos, además de que incrementan la corrosión una vez que esta se presenta [56].

La segregación endurece el límite de grano y provoca sobre este movimiento de vacancias, y al igual que con los carburos de cromo, se crea un gradiente de potencial debido a la diferencia de composición entre el límite de grano y la matriz.

Para medir el grado de sensibilización se ha desarrollado la técnica Reactivación Electroquímica Potenciocinética (EPR)

Capítulo **III**

Métodos

y

Técnicas

Capítulo III. Métodos y Técnicas

3.1 Ruido Electroquímico

Ruido electroquímico (EN, electrochemical noise), es una técnica que estudia las fluctuaciones de potencial (E) y de corriente (I), durante el proceso de corrosión de un metal ^[57].

Para obtener señales de ruido, existen tres arreglos básicos ^[58], todos ellos son sistemas de tres electrodos, en la figura 3.1 se presenta cada uno de ellos.

1. Ruido de potencial (PEN).- Permite obtener señales de ruido en potencial en muestras polarizadas galvanostáticamente, para lo cual se impone una corriente constante y se registra la respuesta de potencial. Se utiliza un electrodo de trabajo (WE1), un contraelectrodo (CE) y un electrodo de Referencia (RE).
2. Ruido en corriente (CEN).- Se registra solamente el ruido de corriente, cuando la muestra es polarizada potencioestáticamente, esta disposición ha sido empleada para analizar transitorios individuales en corriente, mediante la imposición de potenciales externos elevados. Se utiliza un electrodo de trabajo (WE1), un contraelectrodo (CE) y un electrodo de Referencia (RE)
3. Registro simultáneo de PEN y CEN.- Permite registrar simultáneamente el ruido en corriente y el de potencial, además de no perturbar el sistema. Se utiliza dos electrodos de trabajo iguales (WE1 y WE2) y un electrodo de Referencia (RE). En el cual se utiliza un **Amperímetro de resistencia cero (ZRA)**.

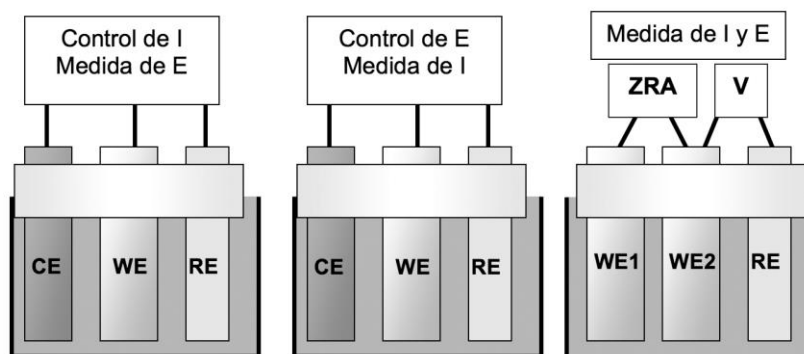


Figura 3.1. Representación esquemática de los diferentes tipos de arreglos para obtener señales de ruido. ^[58]

La configuración 1 y 2 son poco utilizadas porque provocan cambios respecto a los procesos de corrosión espontáneos del sistema de estudio ^[57], por lo que usualmente es empleada la configuración 3, en la cual la señal de corriente corresponde a la que pasa entre los dos electrodos de trabajo, mientras que la señal de potencial es la diferencia de potencial entre los dos electrodos de trabajo y el electrodo de referencia ^[59].

Se suele emplear electrodos simétricos de área pequeña, en torno a 1 cm^2 ^[59], debido a que los electrodos pequeños permiten detectar con mayor facilidad las fluctuaciones en la señal.

Algunas variaciones del tercer arreglo son las siguientes:

- a) El electrodo de referencia puede ser de la misma naturaleza de los electrodos de trabajo, teniéndose un sistema con tres electrodos iguales (W1, W2 y W3) ^[58], esta disposición se suele utilizar cuando los electrodos de referencia comercial no resisten las condiciones de trabajo, por ejemplo, altas temperaturas o presiones.
- b) Hay autores que han empleado electrodos asimétricos de forma intencionada, con el objetivo de estudiar los procesos de corrosión en uno de los electrodos de trabajo, concretamente se emplea un micro electrodo de platino ^[57] como segundo electrodo de trabajo, que actúa como cátodo.

Para el análisis de las señales de ruido las fluctuaciones deben ser producidas por el proceso de corrosión, sin embargo, existen influencias externas que pueden alterar la lectura, es por ello que es conveniente analizar los resultados bajo diferentes dominios. En el caso de EN existen dos dominios principales, los cuales son:

- 1) Dominio de tiempo. - Considera las fluctuaciones instantáneas de potencial y corriente como función del tiempo.
- 2) Dominio de frecuencias. - Examina la señal en términos del poder de la potencia presente a varias frecuencias.

- Análisis por Series de Tiempo

Es el método más simple de análisis, ya que es una examinación directa y visual de las gráficas obtenidas, no es necesario reprocesar los datos. Para este estudio, el análisis sólo se enfocara en la presencia de corrosión por picaduras, ya que el medio en el que fueron evaluadas las muestras, tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), es potencialmente perjudicial para la estabilidad de la capa pasiva, provocando un ambiente propicio para este tipo de corrosión.

La corrosión por picaduras, hendiduras y agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en particular, son frecuentemente asociados con la presencia de transitorios en corriente, los cuales se presentan por la nucleación, propagación y pasivación de picaduras ^[59].

Si en la medición se emplea un electrodo real de referencia, estos transitorios en corriente pueden ir en cualquier dirección, pero los transitorios en potencial

siempre van en dirección negativa. Cada transitorio en corriente debe coincidir con un transitorio en potencial, como se muestra en la figura 3.2, de lo contrario se dice que los transitorios se deben a interferencias externas al sistema [57].

Para los aceros inoxidable los transitorios en corriente muestran un incremento continuo durante el crecimiento de la picadura, seguido por una caída rápida de corriente, debido a la re-pasivación de la capa, dicho comportamiento se aprecia en la figura 3.2.

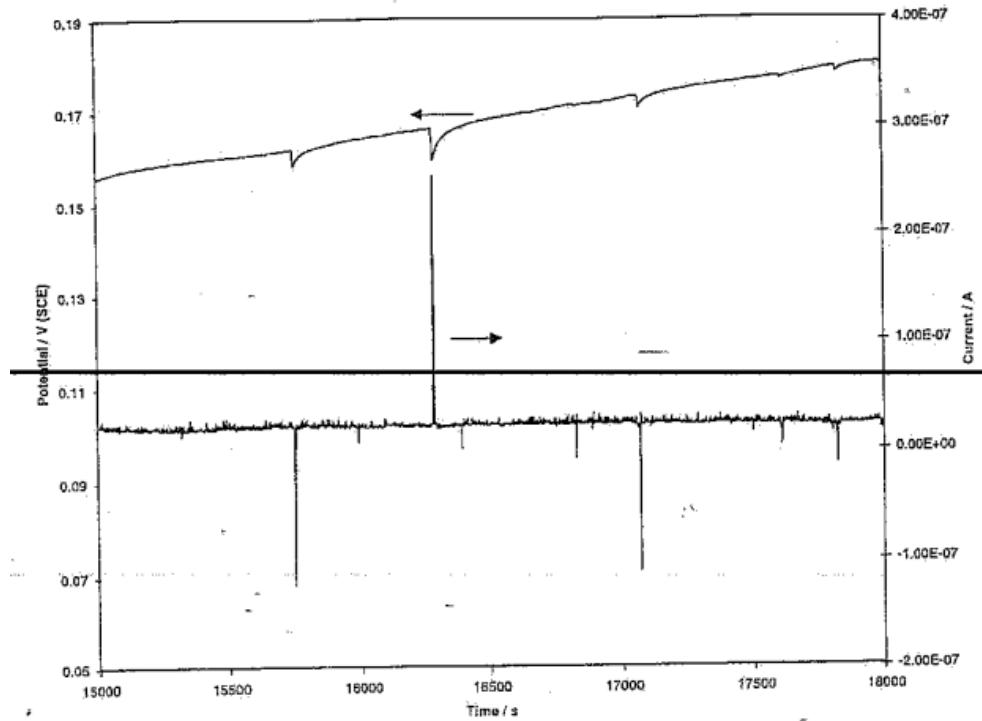


Figura 3.2. Serie de tiempo de un acero inoxidable 304 en solución 3.5% NaCl [59]

- Análisis Estadístico

Muchos métodos están basados en un análisis estadístico, los cuales tratan a los datos de potencial y corriente como una serie de datos no ordenados obtenidos a partir de una muestra. El término no ordenado se refiere a que los valores no guardan relación con respecto al tiempo, sino que es una colección de datos individuales de corriente y potencial, toda la información perdida en relación al tiempo, limita este tipo de análisis.

Algunos términos estadísticos que se emplean para tratar y analizar los datos son los siguientes:

- **Media**.- La media usualmente se espera que sea cero cuando se mide la corriente entre dos electrodos idénticos, sin embargo, en la práctica esto

no ocurre, debido a que existen pequeñas diferencias en el comportamiento corrosivo entre los electros^[4].

$$\bar{X}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

- **Varianza.** - En términos generales se espera que la varianza en corriente incremente conforme la velocidad de corrosión aumente y la corrosión se haga más localizada. Por otro lado, la expectativa con la varianza en potencial es que decrezca a medida que la velocidad de corrosión aumente, pero incrementa al presentarse corrosión más localizada ^[59].

$$S^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_n)^2$$

- **Desviación estándar.** - La obtención de este término permite cuantificar la amplitud de las fluctuaciones de potencial y corriente, sin embargo, es más utilizado para calcular otras variables que proporciona mayor información, como la resistencia en ruido (Rn), el índice de localización (IL) y la corriente Irms.

$$\sigma = \sqrt{S^2}$$

- **Raíz media cuadrática.** - Es la medida de la cantidad de energía disponible de la señal, incluso el efecto que corrientes directas. Existe una relación entre la varianza, la media y la raíz cuadrática media, por lo que su cálculo se simplifica.

$$rms = \sqrt{\bar{X}_n^2 + S^2}$$

- **Sesgo.** - Es un indicador de la simetría de distribución de datos, un valor de cero muestra una distribución simétrica, mientras que un valor positivo o negativo indica desplazamientos positivos y negativos de datos con respecto a la nominal.
- **Curtosis.** - Es el valor que indica el tamaño de la distribución respecto a una distribución normal. Por definición, la curtosis para una distribución normal es de 3, mientras que para datos que exhiben cambios

espontáneos en la distribución de la amplitud, por ejemplo en procesos de corrosión por picaduras, el valor será mayor a 5.

- **Coefficiente de Variación.** - Para fenómenos de corrosión uniforme el coeficiente de varianza (C. de V.) toma valores pequeños, del orden de 10^{-3} a 10^{-2} , en cambio, para tipos de corrosión localizada este término tiende a infinito. Sin embargo, se corre el riesgo de dar una aproximación errónea de presencia de fenómenos de corrosión localizada, ya que si la media es muy cercana a cero, el C. de V. tenderá a infinito, incluso en piezas que presenten corrosión uniforme.

$$C. de V. = \frac{\sigma}{\bar{X}}$$

- **Índice de localización.** - Parámetro estadístico utilizado para analizar las señales de ruido en corriente, el cual determina la relación entre la desviación estándar y la raíz media cuadrática en corriente. De acuerdo a Eden ^[60], entre otros, el IL tiene valores entre cero y uno, dándonos información del tipo de corrosión presente en las muestras de análisis, esto de acuerdo a la tabla 3.1.

$$IL = \frac{\sigma_i}{rms_i}$$

Tabla 3.1. Tipo de corrosión de acuerdo al valor del IL

Valor del IL	Tipo de corrosión
$0.001 < LI < 0.01$	Uniforme
$0.01 < LI < 0.1$	Mixta
$0.1 < LI < 1$	Localizada

Se ha demostrado que el IL proviene de transformaciones matemáticas a partir del C. de V., por lo que se tiene la misma probabilidad de arrojar resultados erróneos al tener medias pequeñas, es decir, que el IL puede indicar corrosión localizada en piezas que no presenten esta condición, por lo que se debe manejar con precaución la interpretación de este parámetro estadístico.

- **Resistencia.** - La resistencia electroquímica en ruido (R_{p_n}) está definida de la siguiente manera:

$$Rp_n = \frac{\sigma_E * A}{\sigma_A}$$

En donde:

σ_E : Desviación estándar en potencial

σ_A : Desviación estándar en corriente

A : Área de exposición

Diversos experimentos han demostrado que la Rp_n es equivalente a la resistencia a la polarización (R_p), por lo que es posible determinar la velocidad de corrosión de acuerdo a la ecuación de Stern-Geary. Sin embargo, esta aproximación sólo es válida para sistemas con corrosión uniforme.

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp_n}$$

En donde:

B: es el coeficiente de Stern-Gary.

- Análisis por dominio de Frecuencias

En los métodos espectrales los resultados de ruido son transformados del dominio de tiempo a un dominio en frecuencia, en donde se grafica la potencia, en términos de V^2/Hz o A^2/Hz , contra la frecuencia, a este tipo de gráficas se les conoce como gráficas de densidad de potencia espectral (PSD), en la figura 3.3 se presenta un ejemplo este tipo de gráficas.

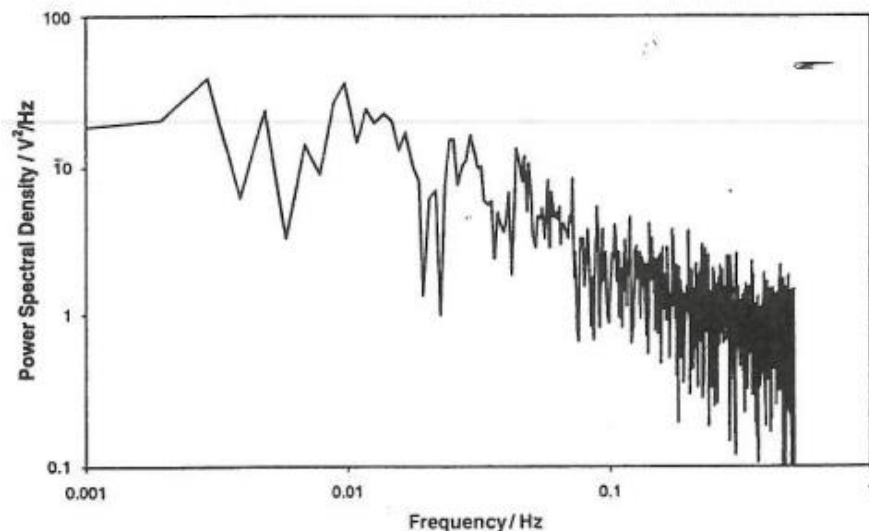


Figura 3.3. Típico espectro de potencia [59]

Existen varios métodos para realizar esta transformación, sin embargo, los más comunes son la transformada rápida de Fourier (FFT) y el método de máxima entropía (MEM).

Las gráficas de potencia obtenidas por FFT producen espectros ruidosos, mientras que el método de MEM produce espectros suavizados. Sin embargo, se puede realizar una comparación análoga, al suavizar las gráficas FFT o aumentando el orden de las MEM.

Para poder obtener resultados interpretables, estos métodos requieren que la señal sea estacionaria, es decir, que no varíe con el tiempo, por lo que se realiza una remoción de tendencia a las señales de ruido antes de ser transformadas al dominio de frecuencias.

3.2 Método de Reactivación Electroquímica (EPR)

La reactivación potenciodinámica de aceros inoxidable pasivados electroquímicamente se propuso hace 20 años como método para determinar la susceptibilidad al ataque Intergranular (IGA) [61]. La técnica se basa en la pasivación por polarización potenciodinámica y su posterior reactivación, preferentemente cerca de los bordes de grano, en donde existe un empobrecimiento de Cromo.

Existen dos métodos de realizar dicha prueba, el método original llamado Single Loop (barrido simple) y el nuevo método Double Loop (doble barrido).

Majidi y Streicher [55] describen el método de Reactivación Electroquímica - Double Loop (EPR-DL), en el cual el barrido de reactivación a partir del potencial

en el intervalo pasivo es precedido por un barrido anódico desde el potencial de corrosión hasta el intervalo pasivo. Como resultado se generan dos barridos: un barrido anódico de pasivación y otro en dirección catódica de reactivación. El grado de sensibilización (DOS) está determinado por la relación de las corrientes de reactivación y de activación respectivamente, I_r/I_a . La figura 3.4 muestra un diagrama de esta técnica.

El grado de sensibilización (DOS) está determinado por la relación I_r/I_a .

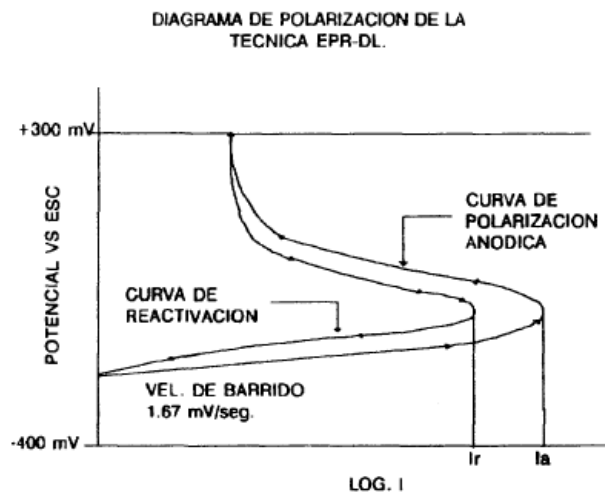


Figura 3.4. Curva EPR-DL [55]

La interpretación del parámetro de sensibilización (DOS) de acuerdo a Majidi [55] y relacionado con las norma ASTM-262 práctica A [62] se presenta en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Criterios para evaluar la EPR-DL [14]

DOS (I_r/I_a)	Interpretación
<0.001	Microestructura no sensibilizada
0.001-0.05	Microestructura ligeramente sensibilizada
>0.05	Microestructura sensibilizada

3.3 Microdureza Vickers

El término dureza se refiere a la resistencia a la penetración que presenta un material [63], existen diversos ensayos para determinar esta propiedad, de los cuales se debe emplear el que mejor se ajuste a las condiciones de nuestra muestra.

Las pruebas de microdureza son adecuadas para materiales delgados, depósitos, recubrimientos, que poseen una superficie con dureza diferente a la

del núcleo, o en muestras que son macroscópicamente planas. Para este tipo de análisis puede utilizarse el ensayo Vickers.

Para el ensayo de dureza Vickers se emplea un penetrador piramidal de diamante, con un ángulo de 136° entre las caras opuestas, como se puede observar en la figura 3.5.

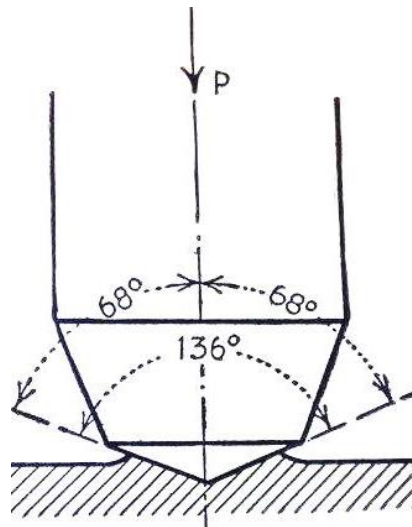


Figura 3.5. Identador de diamante para el ensayo Vickers ^[64]

La determinación es semiautomática, debido a que una vez que se coloca la muestra sobre la platina el equipo aproxima el indentador hacia la muestra y aplica la carga de manera automática por un tiempo determinado, después del cual, retira dicha carga y aleja el indentador de la muestra; sin embargo se debe medir el tamaño de las diagonales de manera manual.

Las condiciones usuales para este ensayo son ^[64]:

- Fuerza: de 1 kgf a 120 kgf
- Carga: de 1 a 1000 gramos
- Tiempo de idetanción: de 10 a 30 segundos

La huella que se genera en este ensayo se muestra en la figura 3.6, es necesario medir la longitud de las dos diagonales (D) de la huella para poder determinar la dureza Vickers, para una medición precisa de las diagonales se utiliza un microscopio montado en el equipo de dureza Vickers, el cual cuanta con una regla tipo vernier, la cual puede ser rotada 90° , lo que facilita la medición.

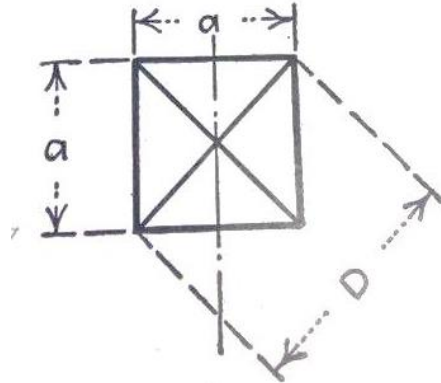


Figura 3.6. Huella de indentación Vickers [64]

Una vez medidas las diagonales se puede buscar el número de dureza Vickers (HV) en tablas estandarizadas de acuerdo a la carga aplicada; otro método es sacar el promedio de las diagonales y sustituir la longitud promedio en la ecuación:

$$HV = \frac{2P \sin(\alpha/2)}{D^2} = 1.8544 \frac{P}{D^2} [65]$$

En donde:

P=fuerza en kgf

α = ángulo del diamante (136°)

D= promedio de la longitud de las diagonales

Debido a que se produce una huella de indentación pequeña, es necesario que la superficies de interés esté libre de imperfecciones, al igual que es recomendable hacer el ensayo sobre una superficie pulida a espejo, para poder observar con mayor nitidez la huella de indentación y realizar una medición de las diagonales precisa. En caso de tener duda acerca de la longitud de la huella, es recomendable realizar tres o más ensayos con diferente carga hasta que los resultados concuerden.

3.4 Técnica EBSD

Aun cuando la técnica de difracción de electrones retrodispersos (EBSD por sus siglas en inglés), no se utilizó en este trabajo, a continuación se mencionan aspectos generales de dicha técnica, debido a que se trabajó y desarrollo un proyecto paralelo empleando EBSD, del cual se obtuvieron resultados usados como parte de la justificación del presente trabajo.

Es una técnica propia del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), se utiliza para el estudio de microestructuras e identificación de fases. Consiste en la

determinación de las orientaciones individuales de un número significativo de granos cristalinos, se basa en el fenómeno de difracción entre planos cristalográficos de la celda unitaria que se genera al chocar el haz de electrones contra la superficie ^[66], formando ángulos coherentes con las ley de difracción de Bragg, lo cual da lugar a interferencias constructivas, mejor conocidas como líneas y patrones de Kikuchi ^[67], ver figura 3.7, los cuales son únicos para cada fase y orientación del grano en el espacio.

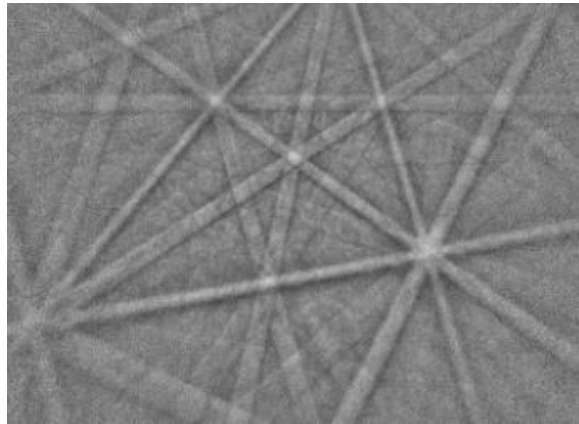


Figura 3.7. Patrón de Kikuchi ^[66]

Se obtiene información de la fase y orientación punto por punto, logrando hacer un mallado que permite tener una visión general de la superficie, la resolución del mallado viene dado por la distancia (paso) entre puntos.

Una ventaja de esta técnica es que permite analizar puntos localizados y pequeños, de acuerdo al volumen de interacción. Sin embargo, la difracción sólo ocurre en los primeros nanómetros bajo superficie, por lo que es esencial tener una superficie bien preparada y libre de defectos ^[66].

Alguna información proporcionada por esta técnica son los ángulos de Euler, figuras polares inversas (IPF), figuras polares, contraste de bandas, entre otras, a continuación se describirán algunas de estas.

Ángulos de Euler.- El sistema guarda la orientación en el espacio de la celda unitaria definiendo tres ángulos conocidos como ángulos de Euler, ver figura 3.8. Se aplican en un orden concreto a partir de una celda unitaria situada en una posición inicial en un sistema de referencia cartesiano. El primero de ellos, ϕ_1 , indica la rotación usando como eje de rotación el eje z del sistema de referencia. El segundo de ellos, Φ , indica la rotación de la celda unidad usando como eje la dirección x del sistema de referencia tras la primera rotación. La tercera rotación, ϕ_3 , se realiza tomando como eje el nuevo eje z resultante de haber aplicado las dos rotaciones anteriores al sistema de referencia ^[68].

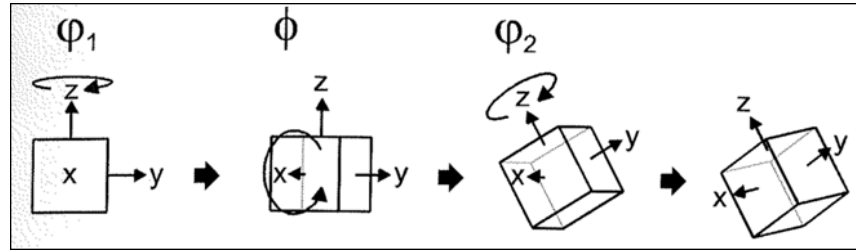


Figura 3.8. Determinación de los ángulos de Euler [68]

IPF.-Se trata de un mapa donde a cada punto analizado se le asigna un color conforme a la dirección cristalográfica perpendicular a la superficie en base a una leyenda de colores como la representada en la Figura 3.9 [68].

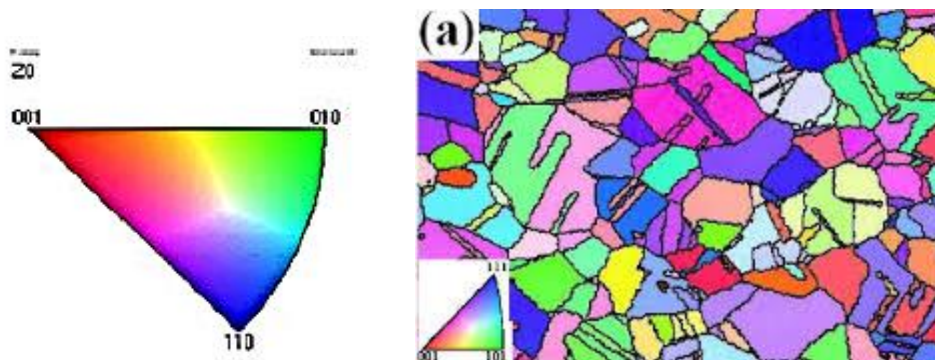


Figura 3.9. a) Leyenda IPF para una celda de simetría, b) Mapa IPF [68]

3.5 Metodología para obtener la Energía de Activación

3.4.1 Cinética de Arrhenius

La ecuación de Arrhenius es una expresión matemática que se utiliza para comprobar la dependencia de la constante de la velocidad (o cinética) de una reacción química con respecto a la temperatura a la que se lleva a cabo esa reacción. La ecuación fue propuesta primeramente por el químico holandés J.H Van't Hoff en 1884; cinco años después, en 1889 el químico sueco Svante Arrhenius dio una justificación física y una interpretación para la ecuación. Actualmente, es vista mejor como una relación empírica y puede ser utilizada para modelar la variación de procesos inducidos térmicamente. [69]

La ecuación de Arrhenius correlaciona la dependencia de la constante de velocidad (k) a la una temperatura determinada (T) y la energía de activación (Ea), de acuerdo a la expresión:

$$k = A e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Donde:

k: Constante cinética, dependiente de la temperatura

A: Factor preexponencial o factor de frecuencia

Ea: Energía de activación (J/mol)

R: Constante universal de los gases (8.3143 J/molK)

T: Temperatura absoluta (K)

Al sacar el logaritmo de la expresión anterior se tiene:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Al graficar $\ln k$ contra $\ln(1/T)$ se obtiene una relación que sigue la ecuación de la recta $y=mx+b$, como se muestra en la figura 3.10, por lo que al obtener la pendiente del gráfico de Arrhenius se podrá determinar la energía de activación para un intervalo de temperaturas, es decir, energía mínima para que inicie la reacción. [70]

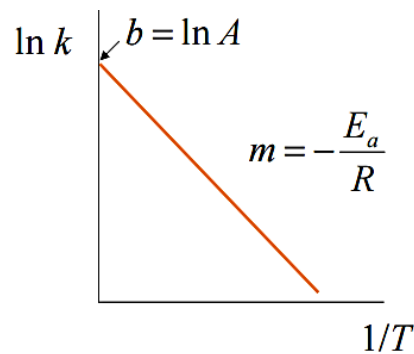


Figura 3.10. Gráfico de Arrhenius [70]

De acuerdo a Hesterberg [5] es posible obtener la Energía de activación del acero 304L endurecido por irradiación y sometido a tratamientos térmicos de recocido para recuperar propiedades:

$$k_{rate} = K_o e^{\frac{-Q}{kT}} [5]$$

Donde:

Q: Energía de Activación (eV)

k: Constante de Boltzman (8.617×10^{-5} eV/K)

T: Temperatura (K)

Al obtener el logaritmo de la expresión y graficar $\ln K_{rate}$ Vs $1/kT$ se consigue una gráfica lineal parecida al gráfico de Arrhenius, como se observa en la figura 3.11, por lo que se dice, que la cinética de Recocido sigue el modelo de la cinética de Arrhenius. En donde la pendiente es directamente la energía de activación (Q), en electroVolts (eV).

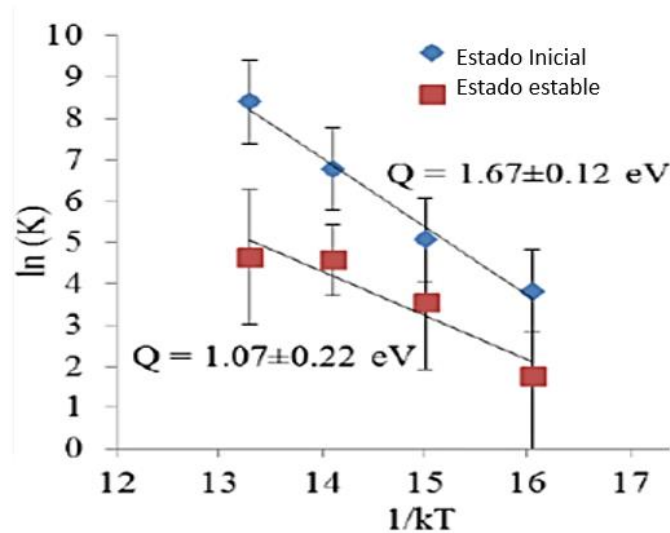


Figura 3.11. Gráfico de Arrhenius aplicado al proceso de recocido del acero inoxidable 304L endurecido por irradiación [5].

3.6 Técnica de la Balanza magnética

No se ha encontrado una técnica totalmente confiable para determinar el contenido de ferrita, los niveles de ferrita están reportados como número de ferrita (FN, por sus siglas en inglés), el cual ha sido estandarizado mediante la comparación de resultados provenientes diversos laboratorios. El FN es funcional a contenidos de ferrita hasta un 8%, pero difiere al aumentar de este nivel [78].

Existen tres métodos para determinar el FN:

- 1) Empíricos
- 2) Magnéticos
- 3) No magnéticos

En este estudio se utilizó un método magnético, no destructivo, de simple realización e interpretación, en el cual el FN está determinado por la fuerza de atracción magnética del material de estudio; para lo cual se emplean principalmente dos tipos de instrumentos: Serven Gage y Magne Gage.

Este último se empleó en el presente estudio, en el cual la fuerza de atracción que se genera es medida entre un imán permanente, calibrado, y el material de estudio, dicha fuerza es aplicada por un brazo de palanca conectado a un resorte, como se observa en la figura 3.12.

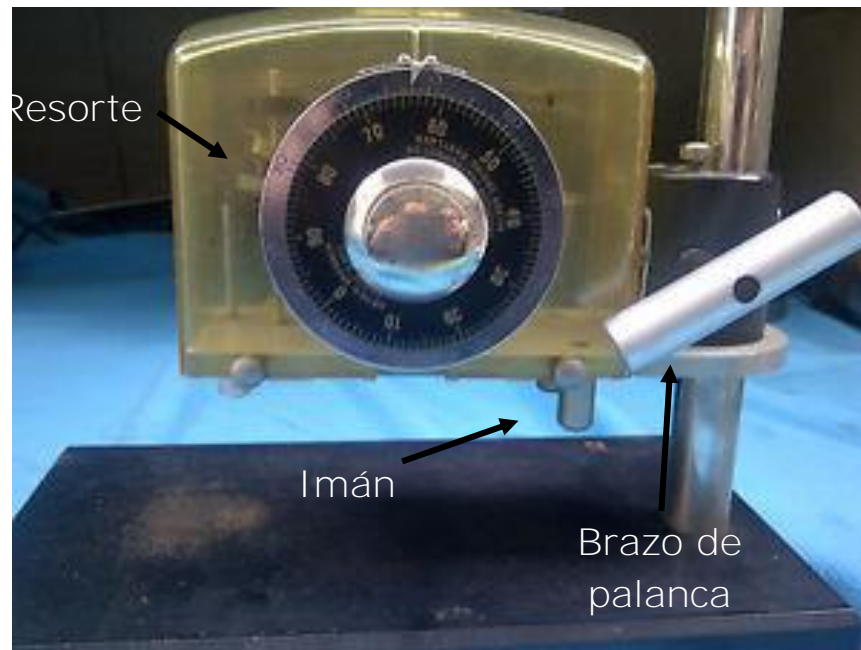


Figura 3.12. Magne Gage

Capítulo **IV**

Desarrollo Experimental

Capítulo IV. Desarrollo Experimental

En la tabla 4.1 se presenta la composición del acero 304L que se utilizó [71].

Tabla 4.1. Composición química del acero 304L empleado en el estudio

%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%Ni
0.031	1.94	0.022	0.025	0.51	18.75	9.85

4.1. Tratamiento Térmico

Se cortaron 13 piezas de 2x2 cm a partir de una placa del acero 304L, como se muestra en la figura 4.1, de espesor inicial 6.35 mm; la cual fue laminada en frío hasta un espesor de 5.40 mm (14.96 %), 4.92 mm (22.5%), y 4.28 mm (32.5%) de deformación en frío. Las piezas se sometieron a tratamiento térmico de recocido en muflas, dejando una muestra de llegada (32.5% de deformación). Las condiciones de tratamiento de recocido fueron: 450°C, 500°C, 550°C y 600°C por tiempo de 1, 5 y 20 horas; una vez concluido el tiempo de recocido las piezas fueron enfriadas en agua, con el fin de conservar la microestructura.

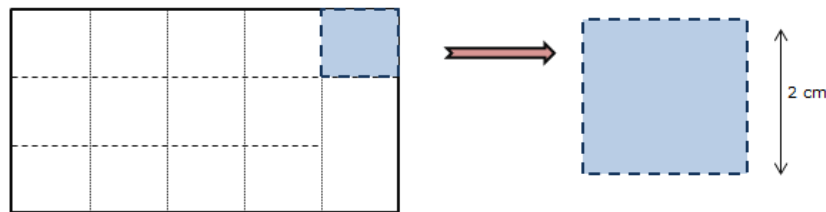


Figura 4.1. Corte y dimensiones de las piezas de acero 304L obtenidas de la placa deformada en frío.

Se realizó la preparación metalográfica de cada una de las piezas utilizando desbaste con lija 240, 320, 400 y 600; pulido grueso con Al_2O_3 de 0.3 μm y pulido fino con Sílica coloidal de 0.06 μm ; se realizó el ataque con Agua Regia ($HCl-HNO_3$). Una vez atacadas las piezas se tomaron imágenes a 400X y 1000X de cada una de las piezas con el Microscopio Electrónico de Barrido, equipo JEOL JSM-5900LV de bajo y alto vacío.

4.2. Número de Ferrita

Se utilizó la balanza magnética Magne Gage con Magneto estándar, este equipo se observa en la figura 4.2. La asignación del número de ferrita está basada en la

atracción magnética del imán por la pieza a evaluar y la fuerza necesaria para despegar dicho imán.

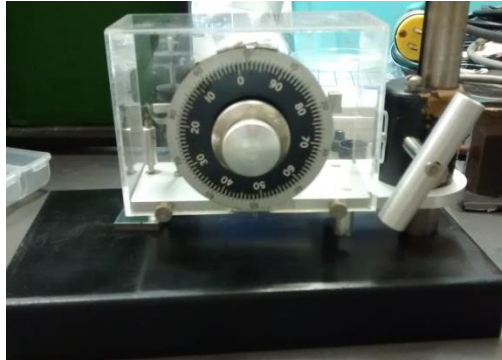


Figura 4.2. Balanza Magnética Magne Gage

Se elaboró la curva de calibración con los patrones, con número de Ferrita conocidos, proporcionados por el fabricante de la balanza. Para la medición de las piezas se tomó la lectura del dial y se comparó con la curva de calibración, con lo que se obtuvo el número de ferrita de cada pieza, esta técnica de medición del número de ferrita se basa en las normas ASTM A 799 y 800 [72].

4.3. Dureza Vickers

Se realizó la determinación de la dureza Vickers con un microdurómetro SHIMADZU a las piezas atacadas con agua regia, con carga de 50 gramos y tiempo de indentación de 25 segundos. Para obtener la dureza Vickers se midieron las diagonales de la huella, como se muestra en la figura 4.3, y se obtuvo un promedio, el cual se utilizó en la siguiente fórmula:

$$NHV = 1854.4 \times \frac{\text{Carga (gf)}}{(\text{diagonal promedio})^2} \text{ [65]} \quad \dots(2)$$

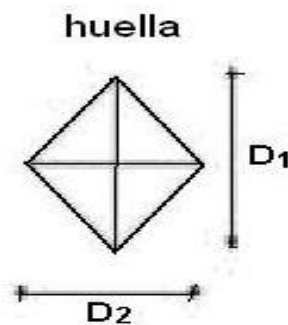


Figura 4.3. Huella de microdureza Vickers y medición de diagonales.

Para cada pieza se tomaron 10 indentaciones y se obtuvo una dureza promedio. Se tomaron imágenes a 2000x en el Microscopio Electrónico de Barrido con electrones retrodispersados de las indentaciones de microdureza.

Se volvieron a trabajar mecanográficamente las piezas para realizar nuevas indentaciones con carga de 300 gramos y 25 segundos de indentación. Se tomaron imágenes en el Microscopio Electrónico de Barrido para observar los canales de deformación mencionados por Hesterberg [5].

4.4. Grado de Sensibilización (DOS)

Para determinar el grado de sensibilización se empleó la técnica de Reactivación Electroquímica de doble barrido (EPR-DL), para lo cual se utilizó un sistema de tres electrodos en una celda de ventana, colocando el acero 304L como electrodo de trabajo (WE), electrodo de referencia (RE) de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl) y contraelectrodo (CE) de grafito, dicho arreglo se presenta en la figura 4.4, con solución 0.5 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 0.01 M de tiocianato de potasio (KSCN).

Se utilizó el software 352 SoftCorr III y un potenciostato marca EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 273, se conectó el sistema al potenciostato y se esperó aproximadamente 2 minutos a llegar al potencial de reposo, -380 mV contra el electrodo Ag/AgCl, una vez estable el sistema se polarizó anódicamente, para pasivar la muestra, hasta +280 mV con una velocidad de barrido de 1.67 mV/s, al llegar al dicho potencial automáticamente el equipo invirtió el sentido del barrido, realizando la curva de reactivación, ver Figura 3.4. Con los datos se obtuvo la densidad de corriente máxima anódica (I_a) y de reactivación (I_r), con lo que se determinó el grado de sensibilización de acuerdo a:

$$DOS = \frac{I_r}{I_a} \text{ [55] } \dots\dots(3)$$

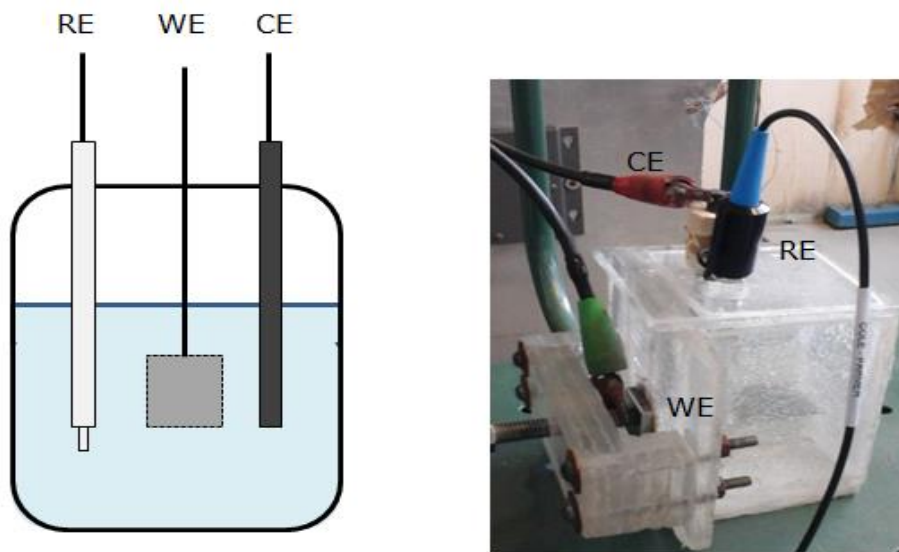


Figura 4.4. Esquema y arreglo de la celda de ventana para realizar la prueba EPR-DL

4.5. Ruido Electroquímico

Se realizaron pruebas de ruido electroquímico a las siguientes piezas:

- 1) Blanco, 32.5% de deformación
- 2) 550°C por 20hrs
- 3) 600°C por 5 hrs
- 4) 600°C por 20 hrs

Para esta técnica se utilizó una celda de tres electrodos, la cual consiste en dos electrodos de trabajo (W1, W2) y un tercer electrodo de referencia (RE) de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl).

En el arreglo, ver figura 4.5, las condiciones de trabajo fueron:

W1: acero inoxidable 304L, desbastado hasta lija 600

W2: electrodo de platino, punta de 3mm y 0.5 mm de diámetro

Solución: tiosulfato **de sodio** ($\text{NaSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.002 M.

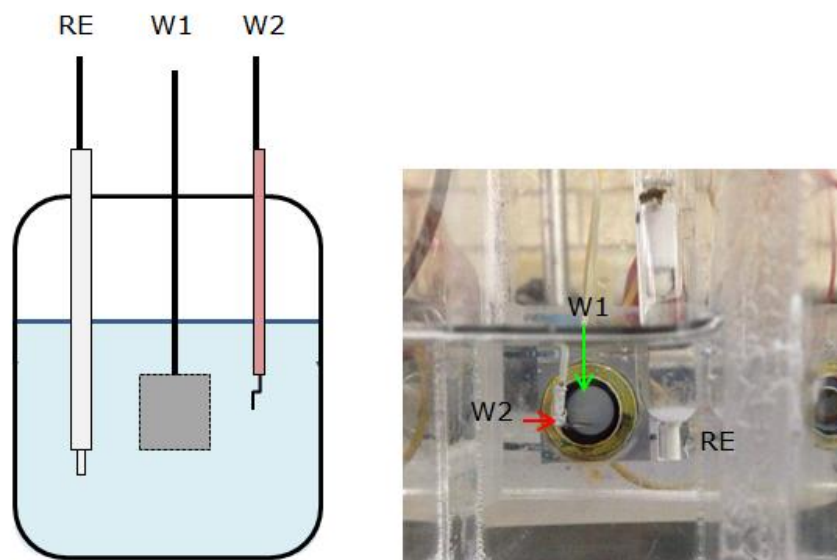


Figura 4.5. Esquema y arreglo para medir ruido electroquímico

Una vez montado el sistema, se conectó la celda a un potenciostato ACM Instruments modelo GillAC para la adquisición de datos, a una velocidad de 2 medidas por segundo, con un total de 2048 datos, es decir, que cada prueba duró 17 minutos; y mediante el software ACM Sequencer se procesaron y guardaron los resultados. Se realizaron dos lecturas, una a 20 minutos y otra a 24 horas de inmersión.

Capítulo V

Resultados

y

Análisis

5.1 Microestructura

En las figuras 5.1.1 a la 5.1.7 se muestran algunas microestructuras obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (MEB), utilizando electrones secundarios.

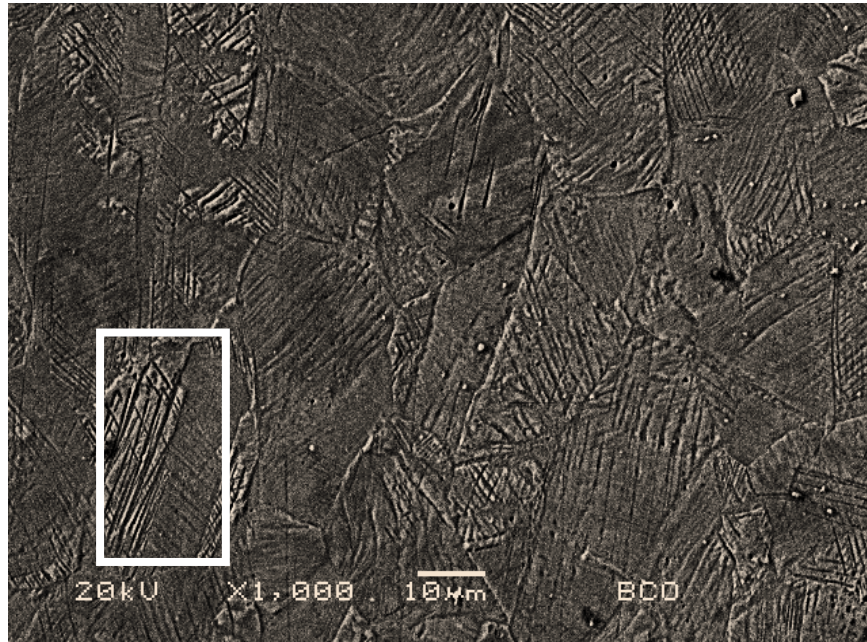


Figura 5.1.1. Microestructura del Acero Inoxidable 304L deformado en frío (32.5%). MEB, Agua Regia.

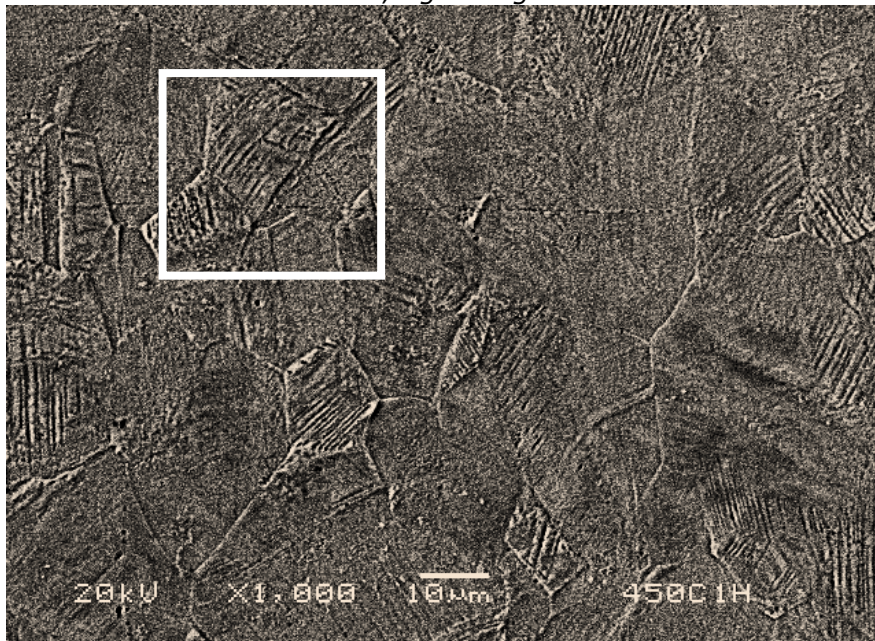


Figura 5.1.2. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 450°C - 1 hora. MEB, Agua Regia.

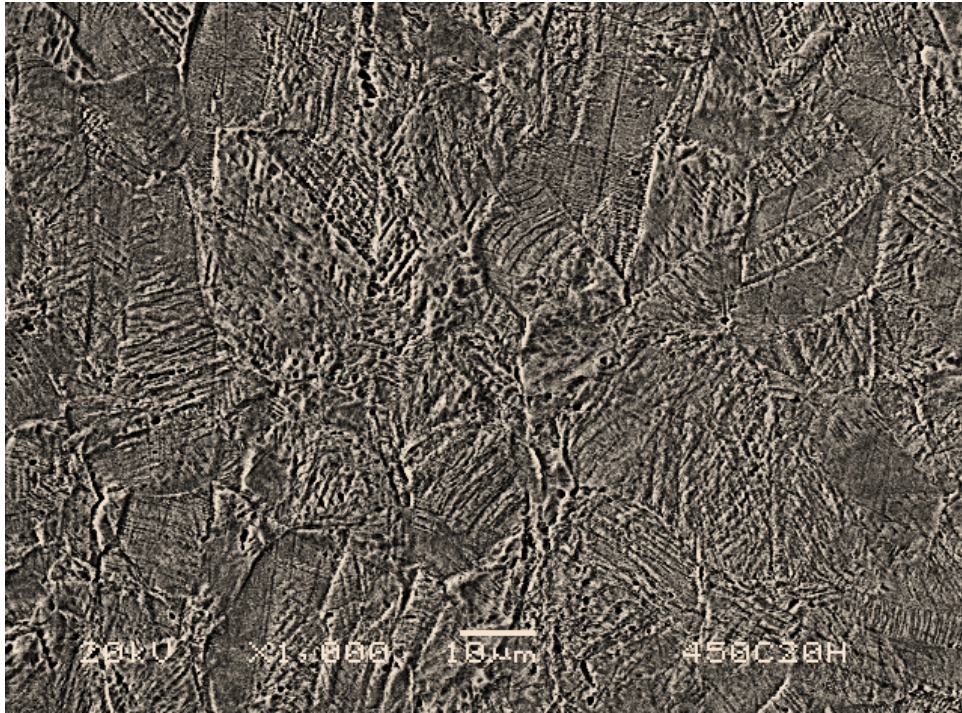


Figura 5.1.3. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 450°C - 20 hora. MEB, Agua Regia.

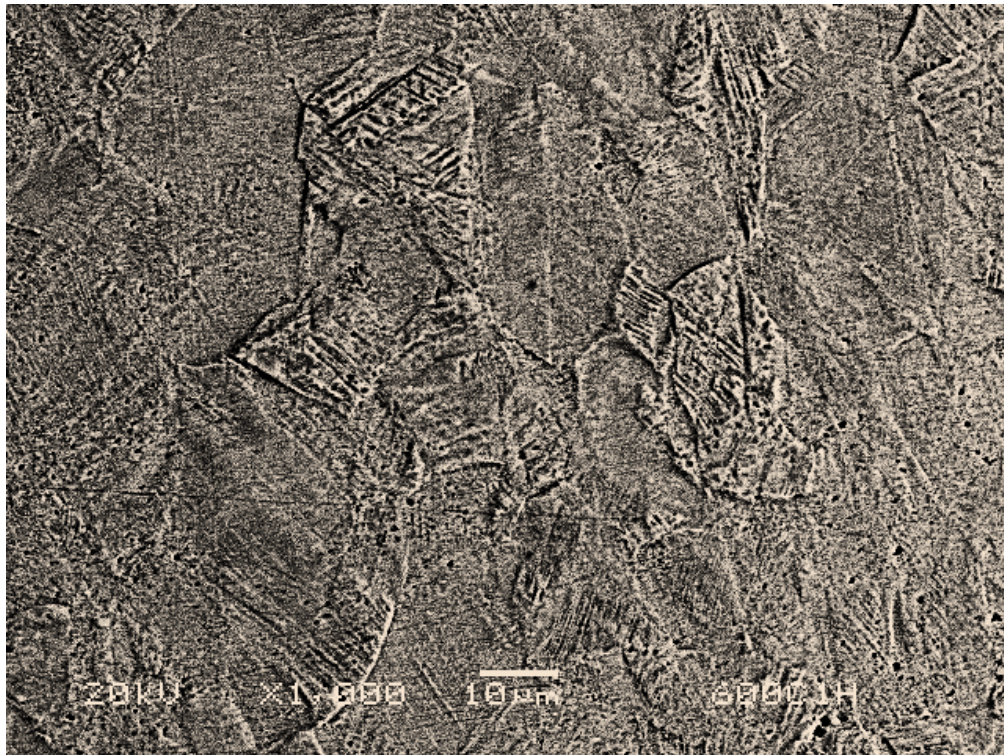


Figura 5.1.4. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 600°C - 1 hora. MEB, Agua Regia.

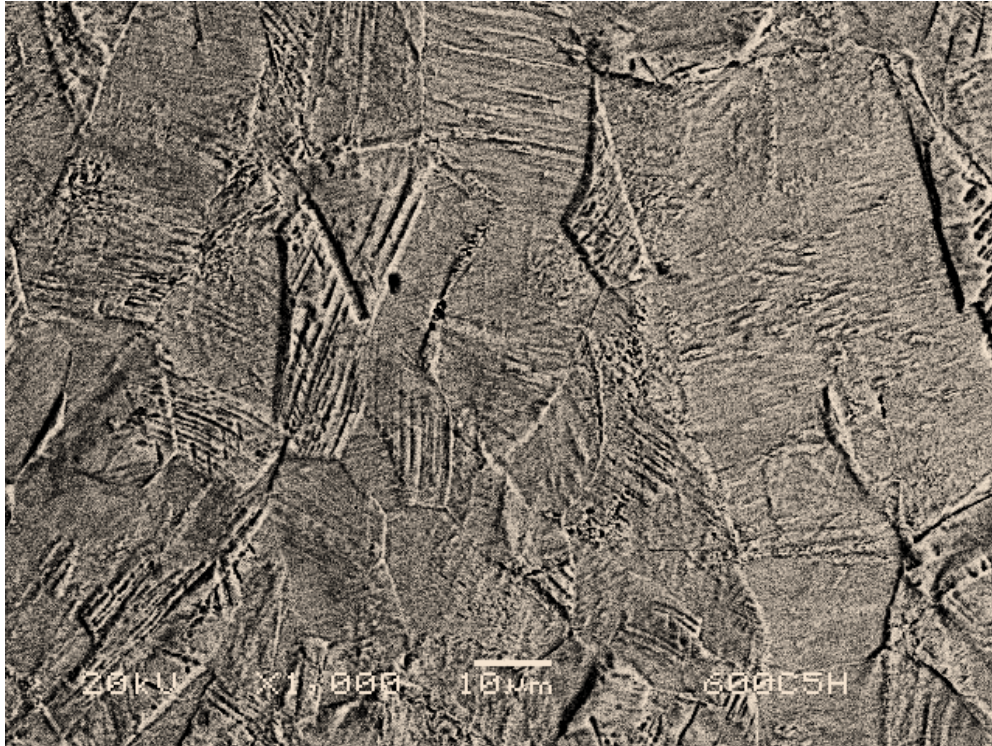
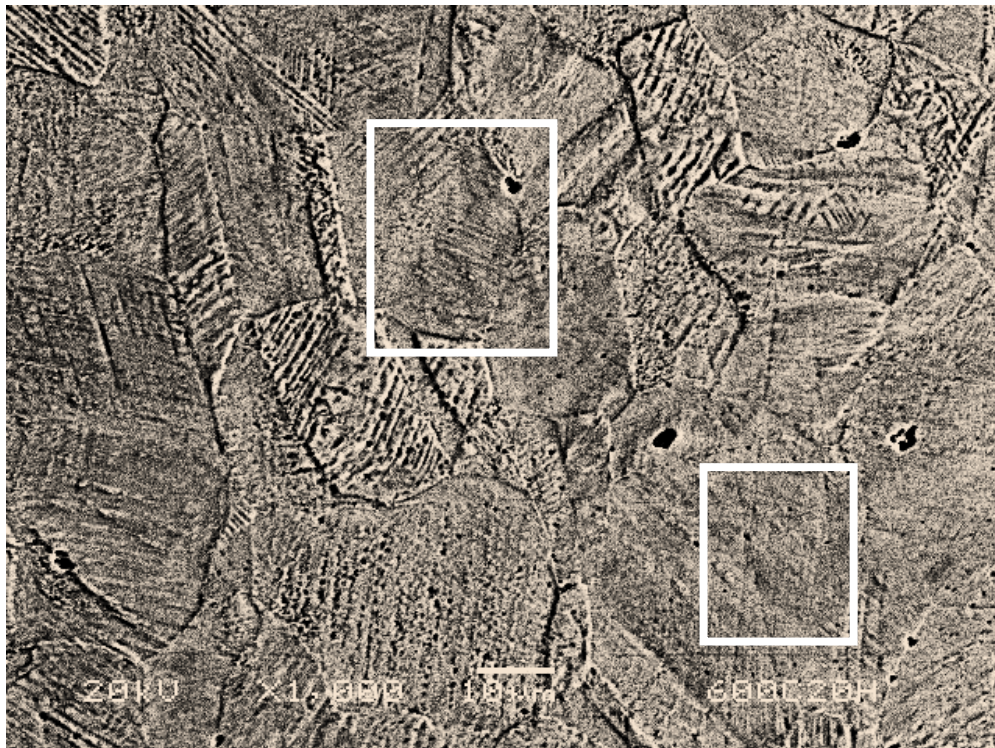


Figura 5.1.5. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 600°C - 5 hora.
MEB,
Agua Regia.



*Figura 5.1.6. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 600°C - 20 hora.
MEB,
Agua Regia.*

La pieza de llegada al estar deformada un 32% por trabajo en frío, figura 5.1.1, presenta una microestructura con granos pequeños deformados, en esta figura podemos ver la presencia de martensita, la cual se puede identificar como líneas dentro de los granos, ver cuadrado blanco, esta microestructura provoca que el desplazamiento de las dislocaciones se vea obstaculizado, por lo que el material se endurece. Al someter las piezas deformadas a una temperatura de 450°C de recocido no se observó mucho cambio microestructural, ya que el tratamiento no fue suficiente para producir cambios significativos en la microestructura, ver figuras 5.1.2 y 5.1.3, ya que se sigue observando martensita en la estructura. En la figura 5.1.7 se aprecia la formación de sub-granos originados por la alta densidad de dislocaciones debido a la deformación.



*Figura 5.1.7. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 450°C - 1 hora.
Microscopio óptico. Agua Regia.*

Al aumentar el tiempo de recocido del material, la presencia de martensita va disminuyendo, por lo que se van formando nuevos granos de austenita, los cuales, a mayor temperatura y tiempo, van creciendo, esto se puede observar en la figura 5.1.6, en la que se encierra un grano de austenita libre de fase martensítica. Otra característica que se observó en las piezas tratadas térmicamente fue la formación de granos equiaxiales, los cuales se provienen de granos con morfología laminar, esta condición se observa claramente en la figura 5.1.8.

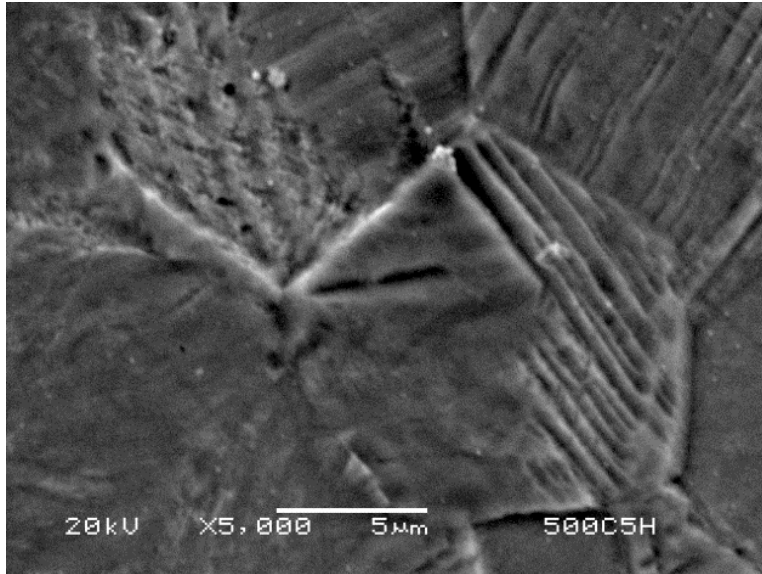


Figura 5.1.8. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 500°C 5h. MEB, Agua Regia.

Al comparar A) y B) de la figura 5.1.9, en la primera se tienen los granos deformados por laminación, los cuales presentan un tamaño menor y es posible observar las maclas por deformación dentro de estos; mientras que la figura B) se aprecian los granos de mayor tamaño de austenita, libre de martensita.

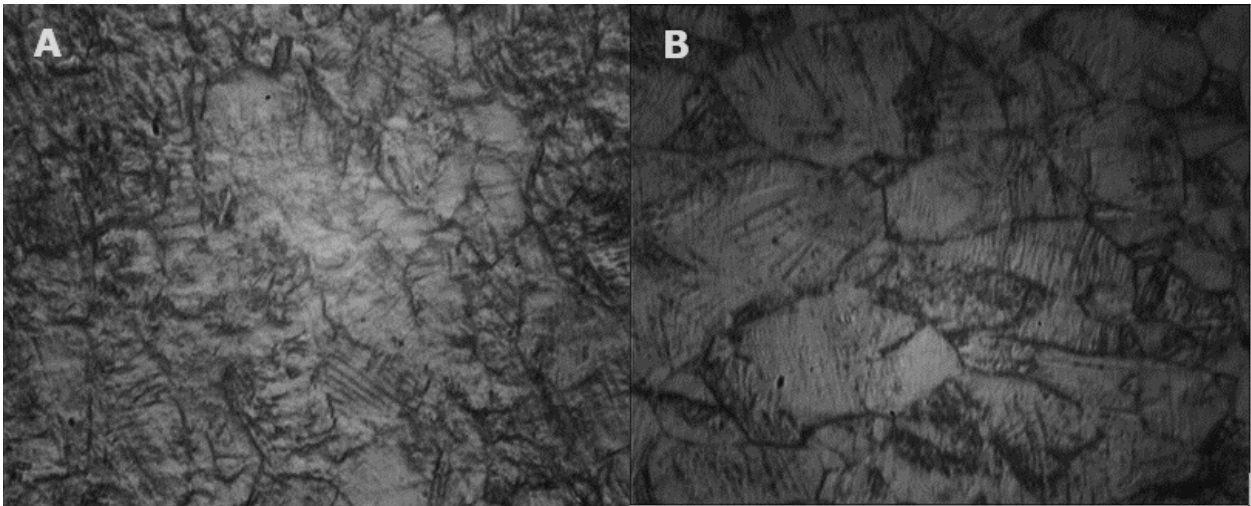
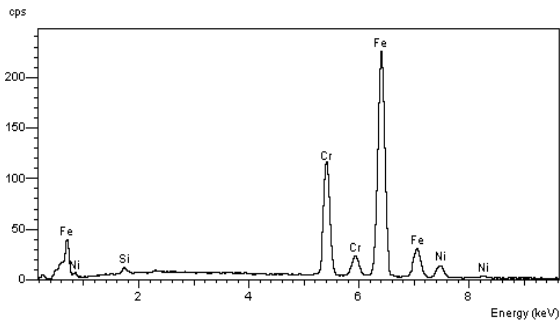
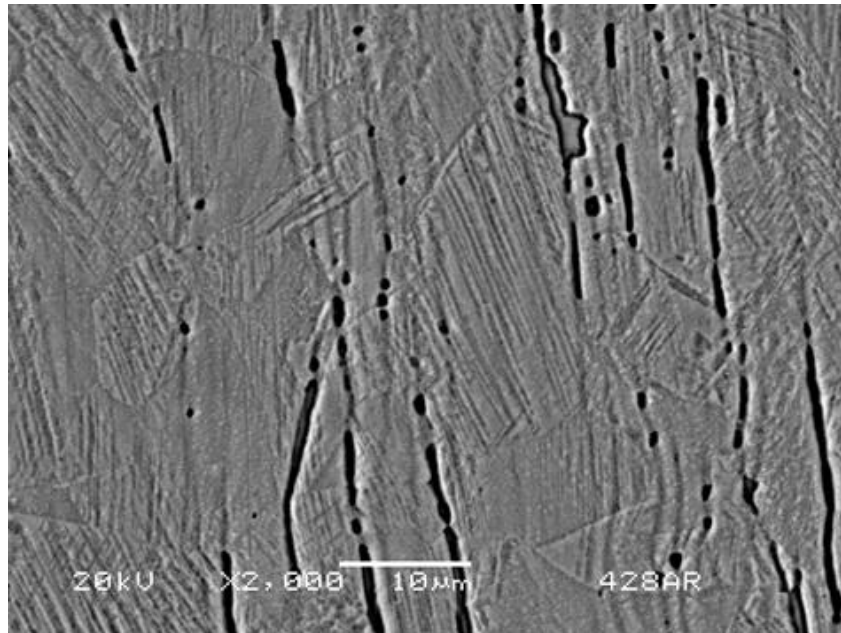


Figura 5.1.9. Microestructura del Acero Inoxidable 304L A) deformado en frío (32.5%). B) con tratamiento térmico 600°C - 20. Microscopio Óptico. Agua Regia.

En la figura 5.1.10 se observa una partícula alargada de color gris, encerrada en círculo blanco, a la cual se le hizo análisis EDS, obteniéndose un contenido mayor de Cromo, cerca del 22%, en comparación con la composición teórica del 304L, por lo que dicha partícula corresponde a

ferrita δ [12], y de acuerdo a Tseng [12], esta fase puede llegar a descomponerse en σ o en carburos.



Elemento	%Peso	%Atómico
Si	0.60016	1.043585
Cr	21.8560	20.52827
Fe	68.1327	59.58087
Ni	6.00412	4.994463

*Figura 5.1.10. Microestructura y espectro EDS de la pieza deformada 32%.
MEB, Agua Regia.*

De acuerdo al diagrama tiempo-Temperatura de la formación de fase σ , Figura 5.1.11, la formación de esta fase no se presentará en las piezas bajo las condiciones de recocido, ya que ni en las condiciones más extremas, 600°C por 20 horas, se alcanza a llegar a la nariz de inicio de precipitación de la fase sigma; en los espectros de análisis EDS realizados no hubo presencia de dicha fase.

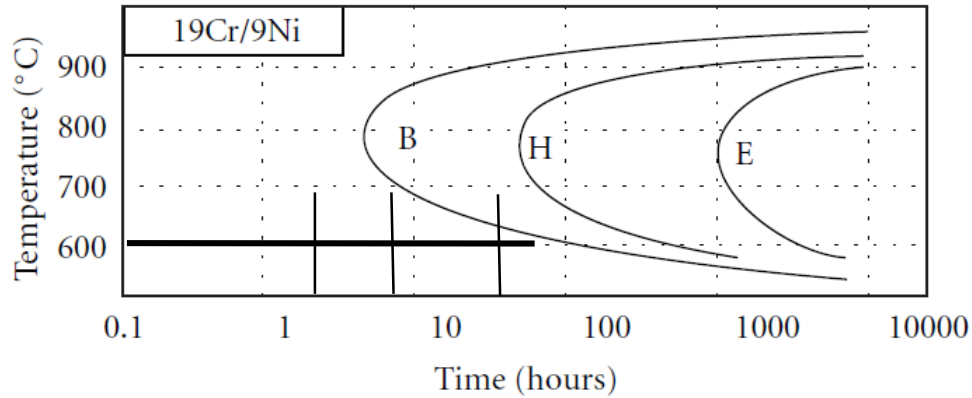


Figura 5.1.11. Diagrama Temperatura-tiempo de la formación de fase σ en el acero inoxidable 19Cr-9Ni (B: precipitación inicial, H: etapa intermedia, E: etapa final) [73]

5.2. Número de Ferrita

Se muestra en la Figura 5.2.1 la curva de calibración de la balanza magnética Magne Gage, para la determinación del número de Ferrita, y en la Figura 5.2.2 se muestra el contenido de ferrita de cada una de las piezas y la variación con respecto a las condiciones de tratamiento de recocido.

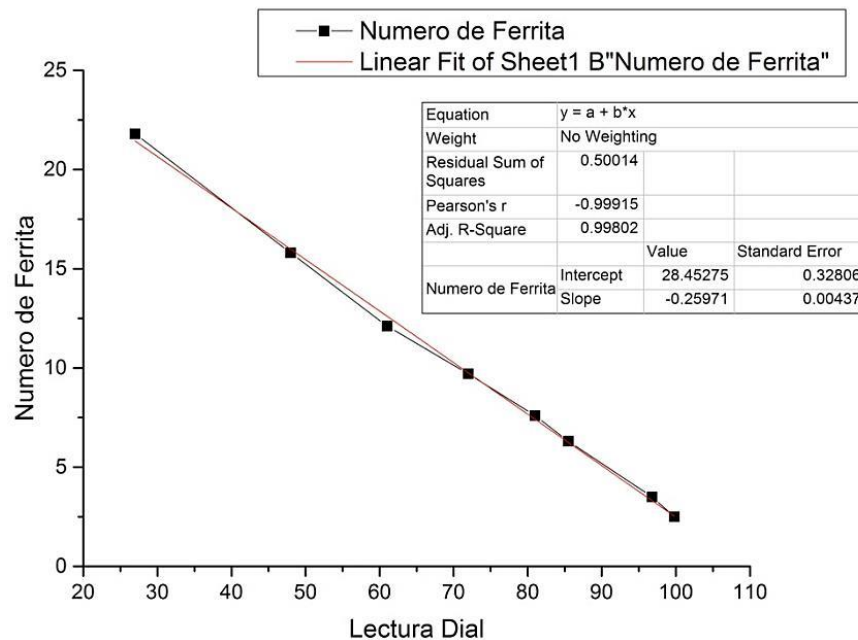


Figura 5.2.1. Curva de calibración de la balanza Magnética Magne Gage

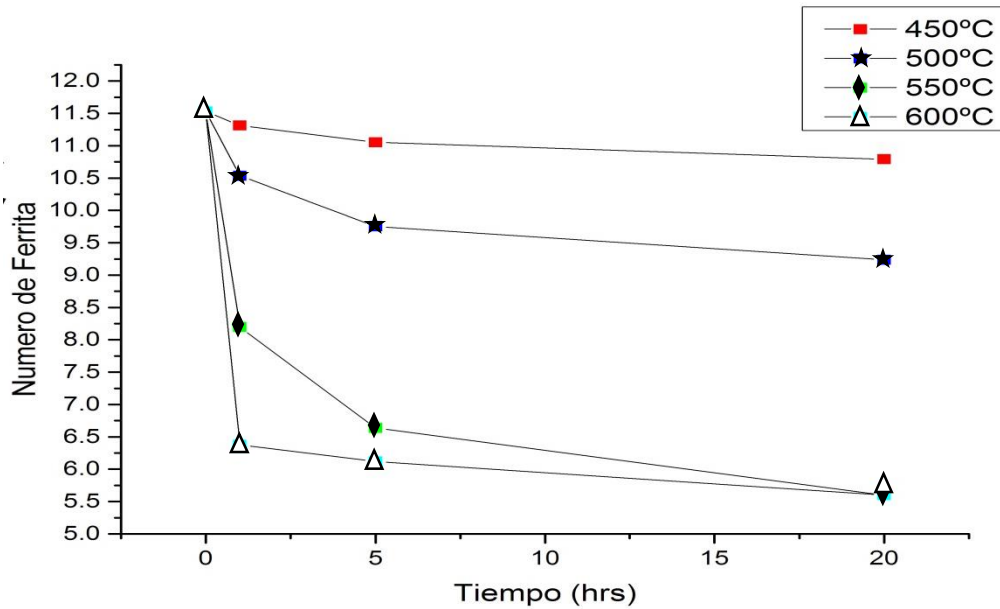


Figura 5.2.2. Número de Ferrita de acuerdo a las condiciones de Recocido.

Para determinar la fracción en volumen de Martensita (% de Martensita), relacionado con el número de Ferrita, se utilizó la curva de calibración de Hecker ^[36], mostrada en la figura 5.2.3, y se reportan los porcentajes de Martensita en la tabla 5.2.1. Sin embargo, estos datos son aproximados debido a la escala en la que se presenta la curva de calibración de la fracción de volumen de ferrita.

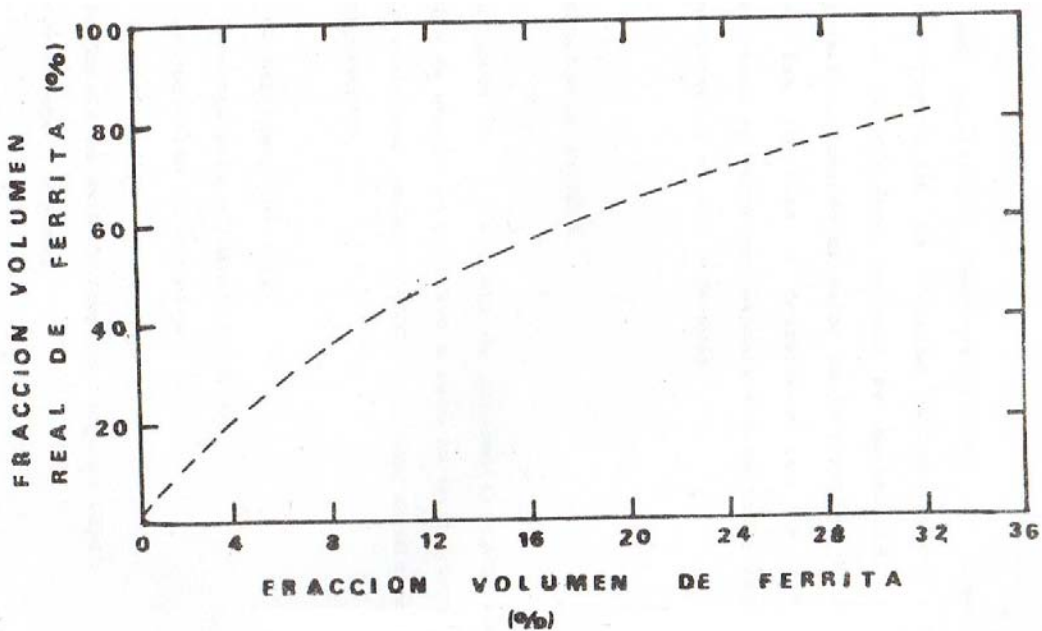


Figura 5.2.3. Curva de calibración de fracción de volumen de ferrita (Martensita) contra número de ferrita ^[36].

Tabla 5.2.1. Porcentaje de Martensita para cada una de las piezas

Muestra	Fracción de volumen de ferrita (Martensita)	Muestra	Fracción de volumen de ferrita (Martensita)
Deformada 32%	42	550°C 1h	35
450°C 1h	39	550°C 5 h	30
450°C 5 h	38	550°C 20h	22
450°C 20h	37	600°C 1h	29
500°C 1h	37	600°C 5 h	22
500°C 5 h	36	600°C 20h	22
500°C 20h	36	-	-

El número de Ferrita (NF) se determina de acuerdo a la respuesta magnética que presentan las piezas con respecto a un imán. Al deformar el acero 304L se originó la formación de martensita inducida por deformación, la cual tiene propiedades magnéticas, por lo que al determinar el NF de la pieza de llegada se tiene un NF alto, es decir, un alto contenido de fase magnética, la cual puede estar en forma de α o α' .

Al recocer el material se presenta la reversión de martensita a austenita, a mayor tiempo y temperatura de tratamiento, se favorece esta transformación, como se observa en la tabla 5.1, el porcentaje de martensita va disminuyendo al aumentar las variables temperatura y tiempo, ya que se va favoreciendo la estructura austenítica, la cual no es magnética, en la figura 5.2.2 se muestra dicho comportamiento, al disminuir el FN en las muestras.

Para confirmar la presencia de martensita se utilizó la técnica de EBSD a la muestra con 32% de deformación, en la figura 5.2.4 se aprecia la detección de martensita y su porcentaje, se tiene un 41.67% de martensita y 58.33% de austenita, lo que coincide con la tabla 5.2.1.

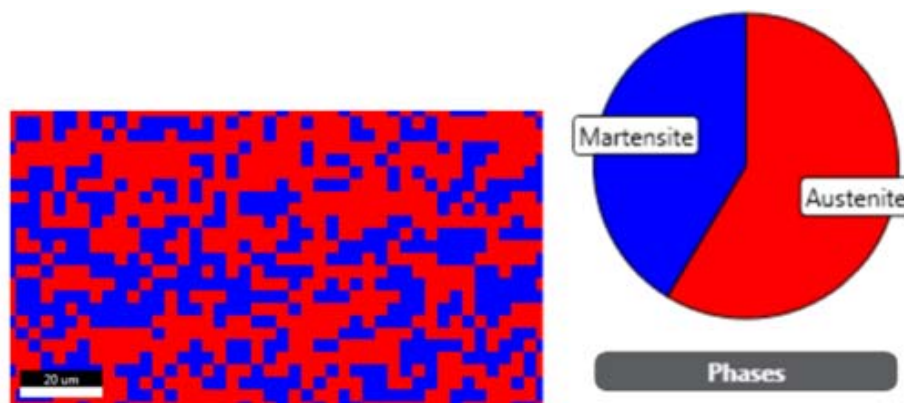


Figura 5.2.4. Índice de fases en la muestra con 32% de deformación. Austenita color rojo y Martensita color azul.

5.3. Grado de sensibilización

En las figuras 5.3.1 a la 5.3.7 se muestran las gráficas de Potencial (E) contra Corriente (I) para algunas piezas, con el fin de evaluar el grado de sensibilidad de acuerdo a la técnica EPR-DL [28].

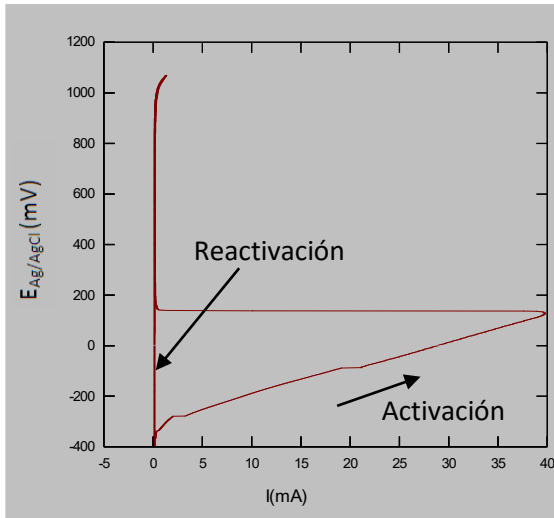


Figura 5.3.1. Técnica EPR-DL de la muestra 450°C-1h

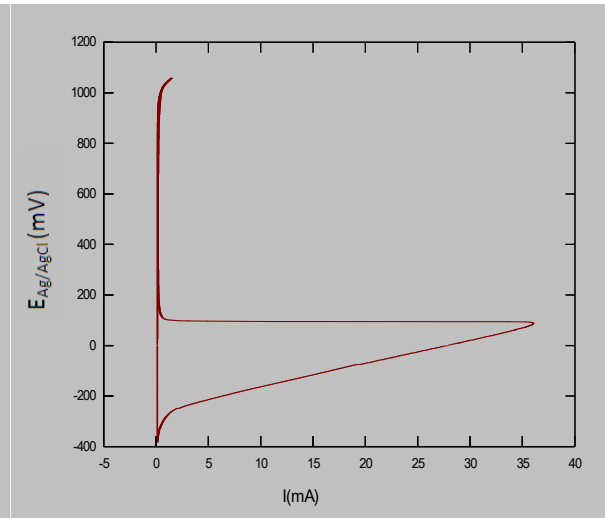


Figura 5.3.2. Técnica EPR-DL de la muestra 450°C-5h

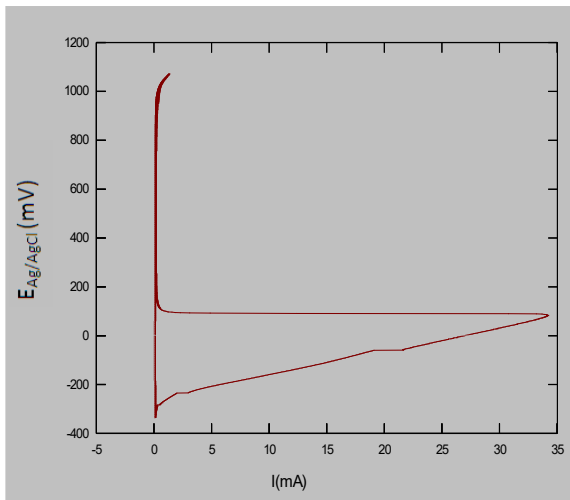


Figura 5.3.3. Técnica EPR-DL de la muestra 500°C-20h

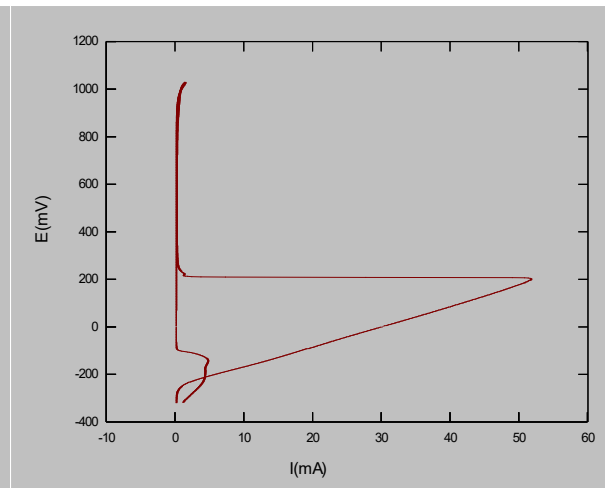


Figura 5.3.4. Técnica EPR-DL de la muestra 550°C-5h

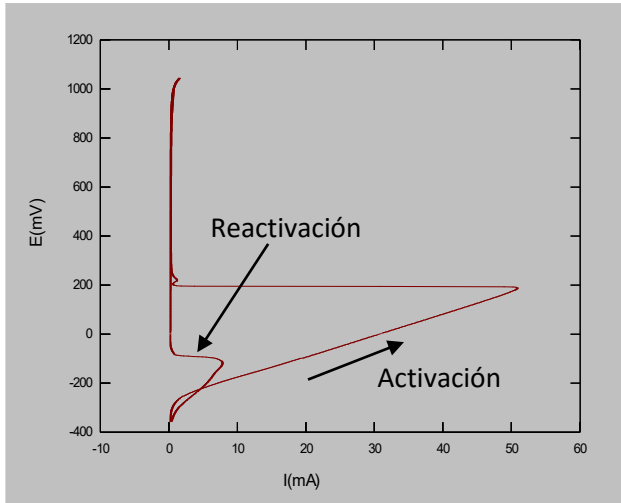


Figura 5.3.5. Técnica EPR-DL de la muestra 550°C-20h

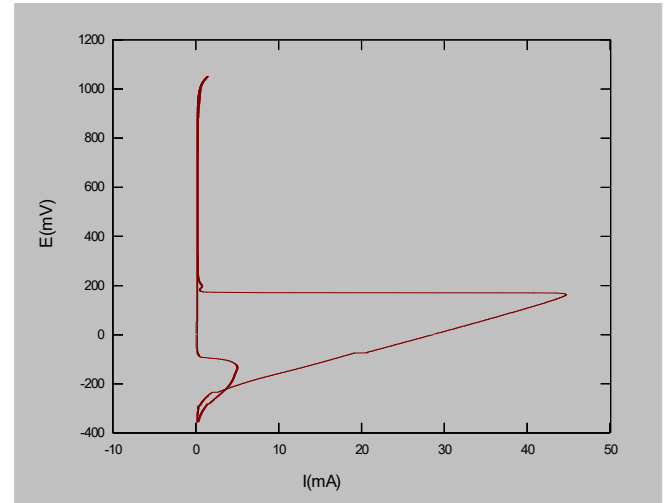


Figura 5.3.6. Técnica EPR-DL de la muestra 600°C-5h

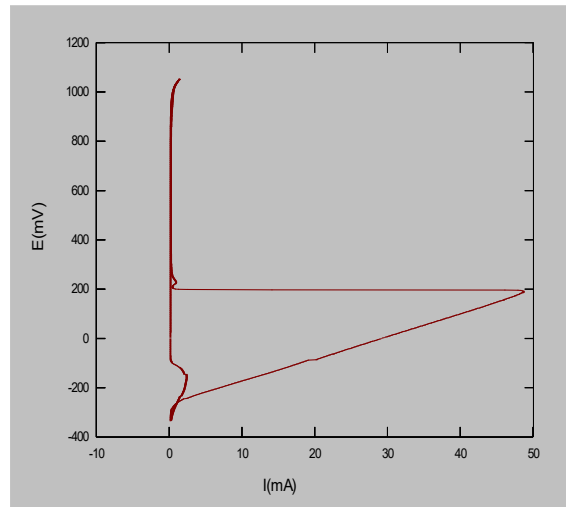


Figura 5.3.7. Técnica EPR-DL de la muestra 600°C-20h

Gráficamente, al observar las curvas de reactivación proporcionada por el ensayo EPR-DL, si existe sensibilización se aprecia la formación de una segunda nariz en la curva de reactivación, la Figura 5.3.5 es un ejemplo de este comportamiento, provocada por un rompimiento de la capa pasiva lo que ocasiona un aumento en la densidad de corriente, induciendo en estas zonas una velocidad de corrosión mayor. Mientras que en una muestra no sensibilizada no existe la formación de la nariz en la curva de reactivación, en la Figura 5.3.1 se aprecia la falta de nariz, por lo que la

capa pasiva de óxido de cromo permanece estable y protege al material contra la corrosión.

No existió formación de esta segunda nariz hasta una temperatura de 550°C por 5 hrs, figura 5.3.4, por lo que en las primeras etapas del proceso de recocido no se alteró la capa pasiva.

En la Tabla 5.3.1 se presenta los resultados de la susceptibilidad a la IGSCC de cada una de las piezas, expresado como grado de sensibilización (DOS) de acuerdo a la técnica EPR-DL.

Tabla 5.3.1 Susceptibilidad a la IGSCC

Temperatura	Hora	Ia (mA)	Ir (mA)	DOS	Estado
Llegada	-	0.0406	0.00001855	0.00046	No Sensibilizada
450°C	1	0.0396	0.0000238	0.00060	No Sensibilizada
	5	0.04100	0.00004	0.00098	No Sensibilizada
	20	0.0398	0.0000388	0.00097	No Sensibilizada
500°C	1	0.0385	0.00001592	0.00041	No Sensibilizada
	5	0.0408	0.0000245	0.00060	No Sensibilizada
	20	0.0507	0.0076	0.15069	Sensibilizada
550°C	1	0.0396	0.0000339	0.00086	No Sensibilizada
	5	0.0516	0.00463	0.08973	Sensibilizada
	20	0.0507	0.00764	0.15069	Sensibilizada
600°C	1	0.0402	0.0000343	0.00085	No Sensibilizada
	5	0.0445	0.00486	0.10921	Sensibilizada
	20	0.0485	0.00226	0.04660	Sensibilizada

De acuerdo al diagrama temperatura-tiempo de precipitación de carburos del acero 304, ver la figura 5.3.8 [74], y al contenido de carbono del acero utilizado en este estudio, 0.031%, se tendrá una precipitación de carburos durante el tratamiento de recocido sólo bajo las condiciones de:

- 550°C por 20 horas
- 600°C por 20 horas

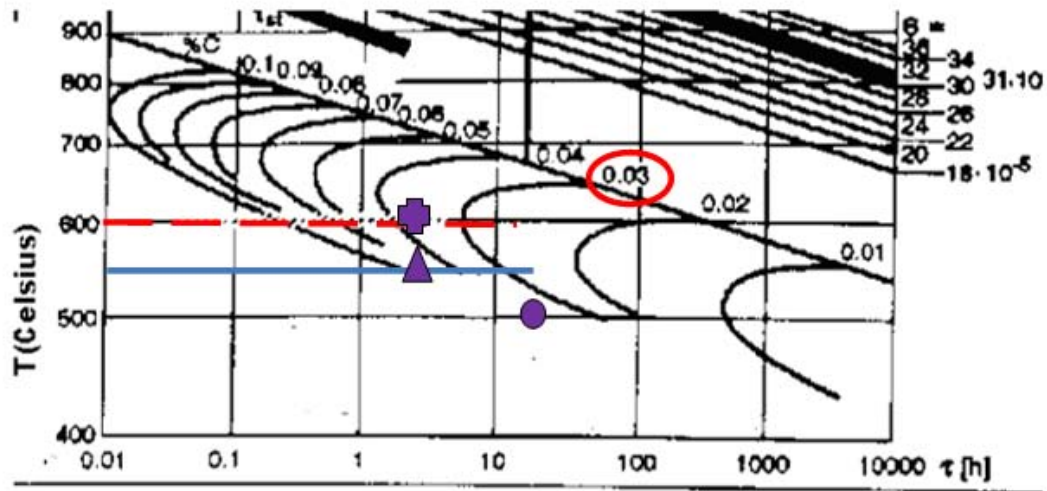
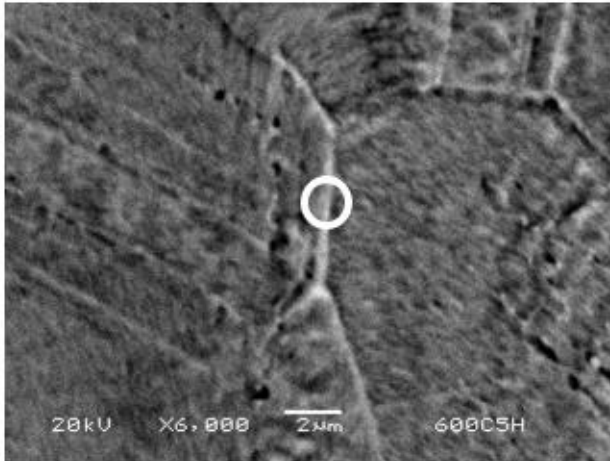


Figura 5.3.8. Curvas Temperatura-Tiempo Precipitación de Carburos en un acero 304 a diferentes concentraciones de carbono [74].

- 500°C - 20 hrs.
- ▲ 550°C - 5 hrs.
- 550°C - 20 hrs.
- 600°C - 5 hrs.
- - - 600°C - 20 hrs.

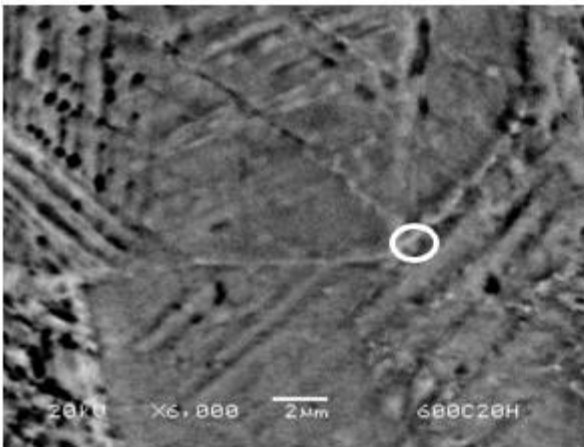
Sin embargo, en la tabla 5.3.1 se aprecia que las piezas de 500°C - 20 hrs., 550°C - 5 hrs., 550°C - 20 hrs., 600°C - 5 hrs. y 600°C - 20 hrs. presentan sensibilización, de acuerdo al DOS obtenido por el ensayo de EPR-DL. Indicando presencia de carburos de cromo en los límites de grano, lo que provoca una disminución en la resistencia a la corrosión.

Esto se puede corroborar al observar los espectros EDS, figuras 5.3.8 y 5.3.9, que se realizó en el límite de grano (círculo blanco) en donde se tiene un aumento considerable del contenido de carbono, lo que nos indica que este elemento difundió con rapidez hacia los límites, gracias a las temperatura de trabajo, permitiendo su interacción con el cromo adyacente a los bordes de grano y por consiguiente la formación de carburos.



Elemento	%Peso	%Atómico
C	4.922001	19.16915
Si	0.448961	0.747755
Cr	18.5882	16.72275
Fe	67.9118	56.88344
Ni	8.12903	6.476898

Figura 5.3.8. Microestructura y análisis EDS de la pieza con tratamiento térmico 600°C 5h.
MEB. Agua Regia.



Elemento	%Peso	%Atómico
C	4.66950	18.3251
Si	0.45824	0.769057
Cr	18.5761	16.83992
Fe	68.2823	57.63193
Ni	8.01379	6.433992

Figura 5.3.9. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 600°C 20h.
MEB. Agua Regia.

De acuerdo a lo anterior no fue conveniente realizar tratamientos de recocido a temperaturas elevadas por tiempos prolongados, ya que aunque se obtiene una recuperación de dureza, se originó un estado más susceptible para el material, por lo que mayor temperatura se debe reducir el tiempo de exposición, para evitar la precipitación.

5.4. Canales de dislocación

A continuación se muestran en la figura 5.4.1 a la 5.4.6, las imágenes del MEB de las huellas de indentación con carga de 300 g., en algunas de las piezas pulidas para observar la formación de los canales de dislocación.

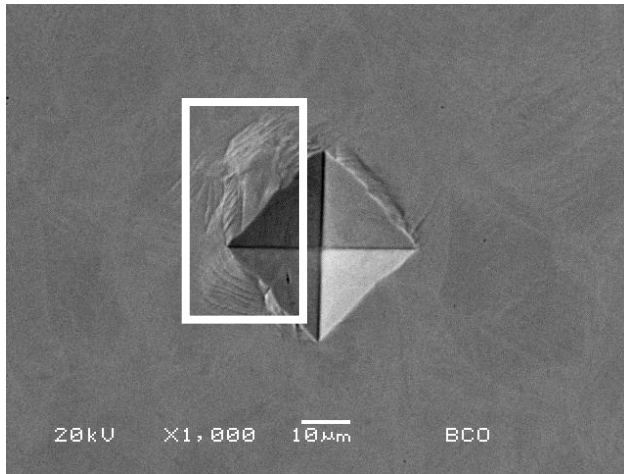


Figura 5.4.1. Huella de indentación Vickers de la muestra deformada 32% en frío, con 300g de carga.

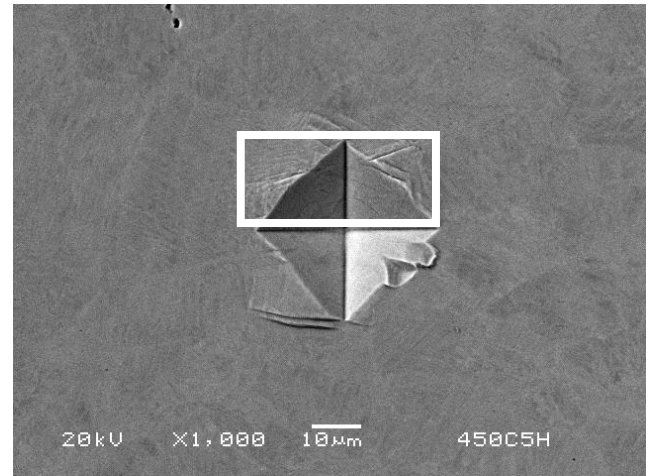


Figura 5.4.2. Huella de indentación Vickers de la pieza 450°C - 5h, con 300g de carga.

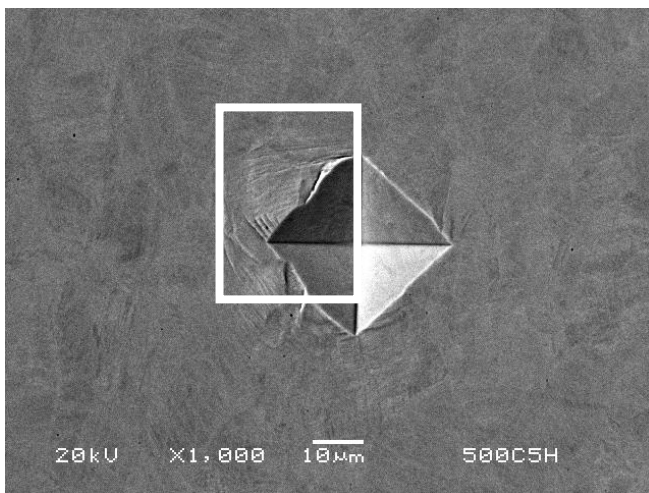


Figura 5.4.3. Huella de indentación Vickers de la pieza 500°C - 5h, con 300g de carga.

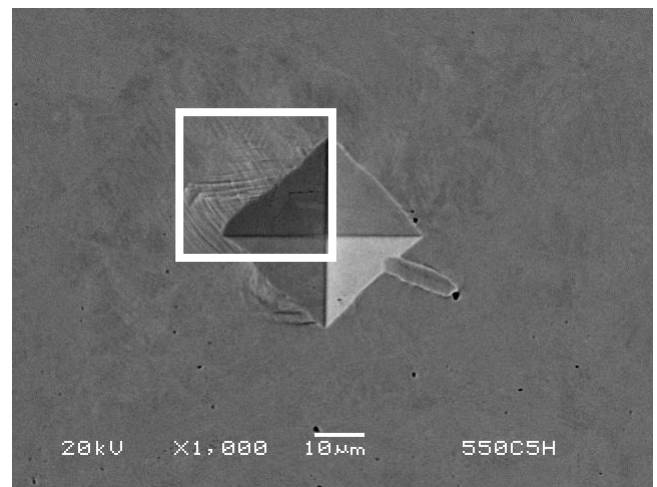


Figura 5.4.4. Huella de indentación Vickers de la pieza 550°C - 5h, con 300g de carga.

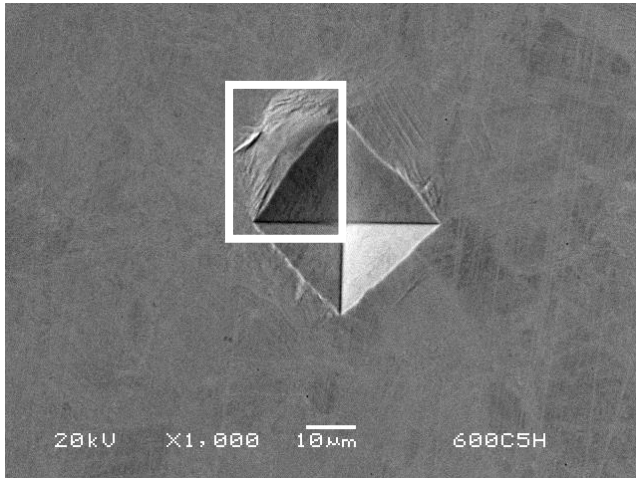


Figura 5.4.5. Huella de indentación Vickers de la pieza 600°C - 5h, con 300g de carga.

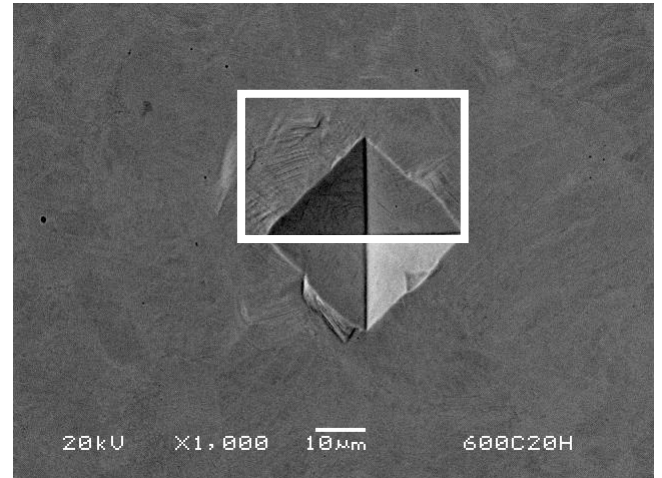


Figura 5.4.6. Huella de indentación Vickers de la pieza 600°C - 20h, con 300g de carga.

En las figuras 5.4.1 a 5.4.6, se observan las huellas de indentación en piezas pulidas, en ellas se puede observar la formación de los canales de dislocación, sin embargo, también se provocó una deformación producto de la carga de indentación, lo que dificulta la visualización de dichos canales; por lo que se encerraron en cuadros los canales productos de la deformación original del material. De acuerdo a Hesterberg ^[5] a menor temperatura y tiempo se tienen canales de mayor tamaño pero una baja densidad de estos, en cambio, al ir aumentando la temperatura y tiempo el tamaño del canal disminuye pero existe un aumento en la densidad. En figuras anteriores se observa que el acero 304L sigue la tendencia descrita por Hesterberg ^[5], porque a mayor temperatura y tiempo, las bandas o canales se muestran más finos y en mayor número.

Se puede determinar el efecto de las condiciones de recocido sobre la deformación localizada, ya que al realizar huellas de indentación y deformar plásticamente el material se aprecia la formación de canales de dislocación, los cuales son bandas de cizalla intensas.

5.5 Dureza Vickers

En la tabla 5.5.1 se presenta el valor promedio de dureza Vickers de cada muestra junto a la desviación estándar (SD).

Tabla 5.5.1. Dureza Vickers de cada pieza

Muestra	Dureza Vickers \pm SD
Deformada 32%	398.68 \pm 11.59
450°C 1h	392.23 \pm 19.75
450°C 5hrs	379.78 \pm 15.79
450°C 20 hrs	373.77 \pm 17.02
500°C 1h	367.91 \pm 17.35
500°C 5hrs	351.13 \pm 10.68
500°C 20 hrs	340.57 \pm 29.76
550°C 1h	348.45 \pm 22.66
550°C 5hrs	328.04 \pm 24.76
550°C 20 hrs	323.22 \pm 16.26
600°C 1h	340.57 \pm 24.93
600°C 5hrs	316.16 \pm 15.66
600°C 20 hrs	311.59 \pm 5.82

Con respecto a las variables de recocido, tiempo y temperatura, la dureza disminuyó al aumentar dichos parámetros, este comportamiento se observa en la figura 5.69, a mayor temperatura y tiempo de exposición al tratamiento térmico se obtuvo una mayor recuperación del material.

Esto se debe a:

1. Menor contenido de martensita inducida por deformación como producto de la transformación a austenita, al ser esta última una fase más blanda se tiene una dureza menor.
2. Eliminación de defectos puntuales como vacancias y átomos intersticiales, además de la liberación de energía interna provocada por el deslizamiento de dislocaciones.

3. Formación de granos libres de dislocaciones y crecimiento de estos. De acuerdo al efecto Hall-Petch [75], que relaciona la dureza con el tamaño de grano, al tener granos más grandes la propagación de dislocaciones es favorecida, lo que impide que estas se apilen en los bordes de grano, disminuyendo así la tensión interna del material.

En la figura 5.5.1 se presenta la variación de la dureza Vickers respecto a la temperatura y tiempo de Recocido

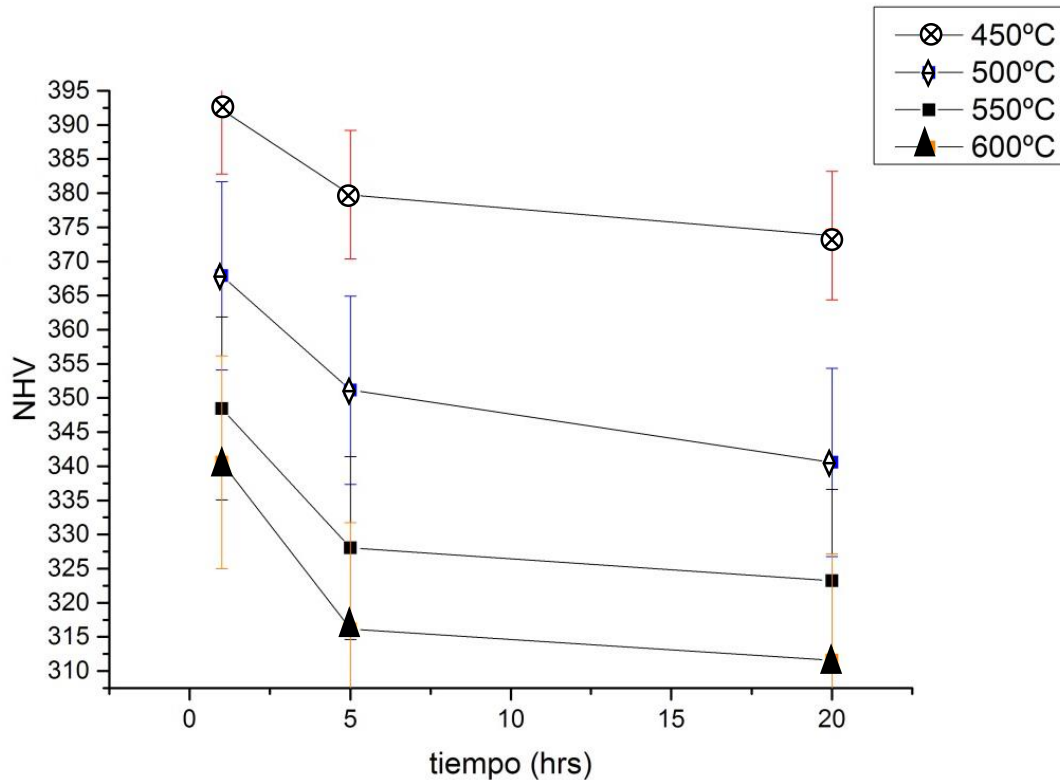


Figura 5.5.1. Variación de la dureza respecto a la condiciones de Recocido.

Otra característica que se presentó en las piezas, fue la heterogeneidad en la dureza, ya que en la tabla 5.5.1 podemos observar que las desviaciones estándares son altas, debido a la variación en los valores determinados de dureza Vickers. Esto se debe a la presencia de zonas de maclas por lo que la dureza en estas zonas difiere mucho de la determinada en los granos de austenita libres de maclas.

De acuerdo a la literatura [22] la dureza en escala Vickers del acero 304L es de 305, por lo que al realizar los tratamientos de recocido se espera una reducción de dureza hasta un valor cercano al reportado. De las durezas reportadas en este estudio en la Tabla 5.5.1, se observa que a

temperatura de 450°C no se obtuvo una disminución significativa, mientras que a 600°C por 20 horas se obtuvo una dureza cercana a la reportada, sin embargo, de acuerdo al DOS, ver tabla 5.3.1, esta muestra está sensibilizada, por lo que no fue un tratamiento adecuado, ya que el material ahora es susceptible a presentar daños por corrosión intergranular.

Por lo que las mejores condiciones de Recocido, con respecto a la disminución de dureza (recuperación) y grado de sensibilización (DOS) fueron a 600°C por 1 horas.

5.6 Ruido Electroquímico

En este estudio se utilizó como medio corrosivo tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ya que ion tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) es un reconocido desestabilizador de la capa pasiva en los aceros inoxidable y dentro de la industria nuclear, existe presencia de este ion, originado por la degradación de resinas de intercambio iónico, las cuales se utilizan para purificar el agua de refrigeración del núcleo [76].

Sin embargo, el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ por sí solo no tiene un comportamiento tan agresivo, sino que debe ser combinado con otros iones más comunes como los cloruros o sulfatos, para originar corrosión localizada. Por lo que este fue otro factor que afecto a no observar presencia de este tipo de corrosión en las muestras, incluso en las sensibilizadas, como se presenta en el siguiente análisis.

En las siguientes figuras, se presentan las series de tiempo para las pruebas de ruido electroquímico, todas las gráficas se realizaron en el programa Origin 9.1. Mientras que en la tabla 5.6.1, se presenta la estadística de los resultados de ruido electroquímico en corriente de cada una de las piezas, por medio del programa EnAnalyse.

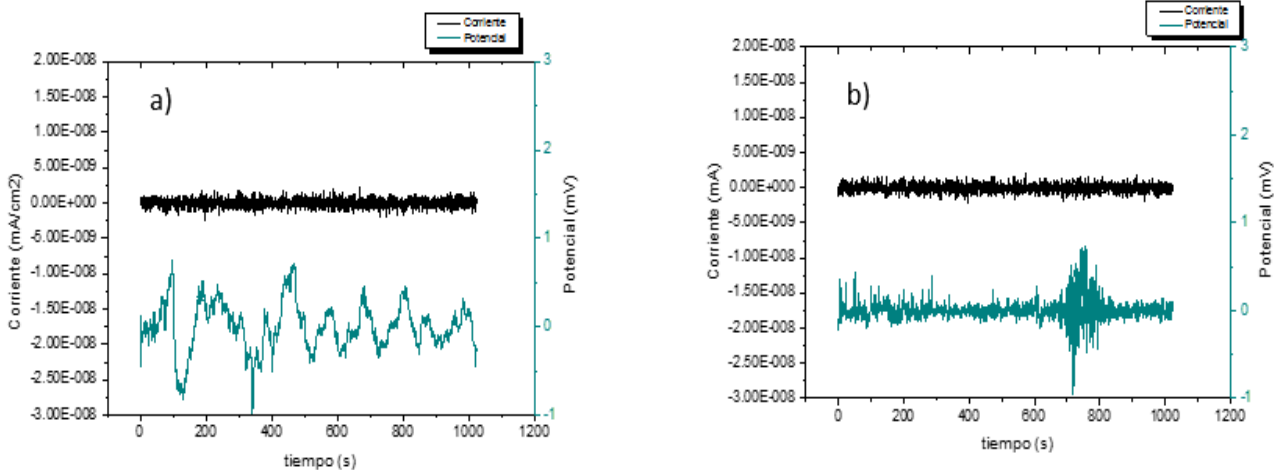


Figura 5.6.1. Series de tiempo con remoción de tendencia de la muestra con 32.5% de deformación a) 20 minutos de inmersión b) 24 horas de inmersión en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

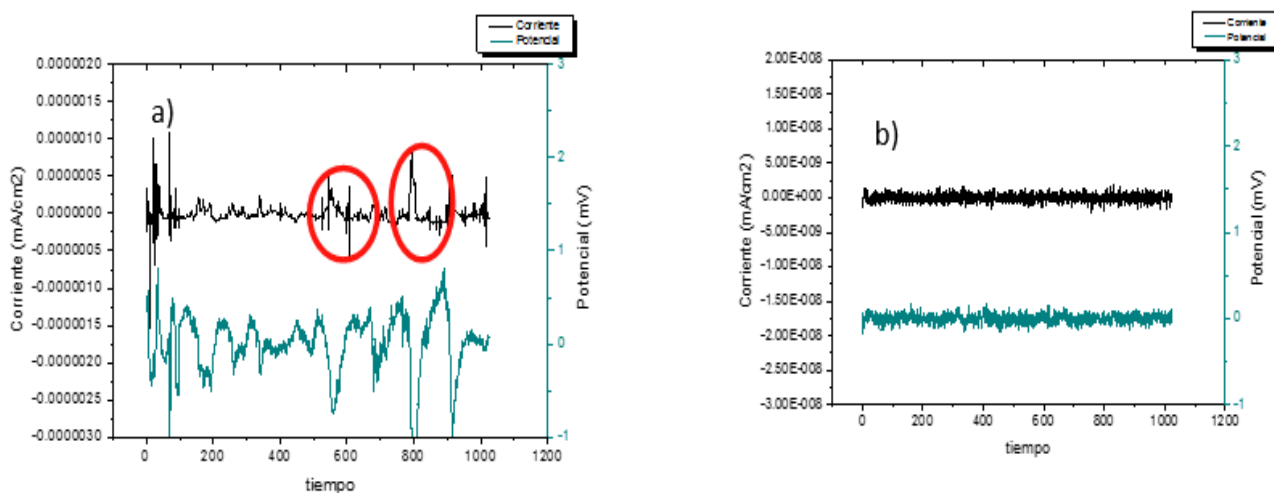


Figura 5.6.2. Series de tiempo con remoción de tendencia de la muestra con tratamiento térmico de 550°C por 5hrs a) 20 minutos de inmersión b) 24 horas de inmersión en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

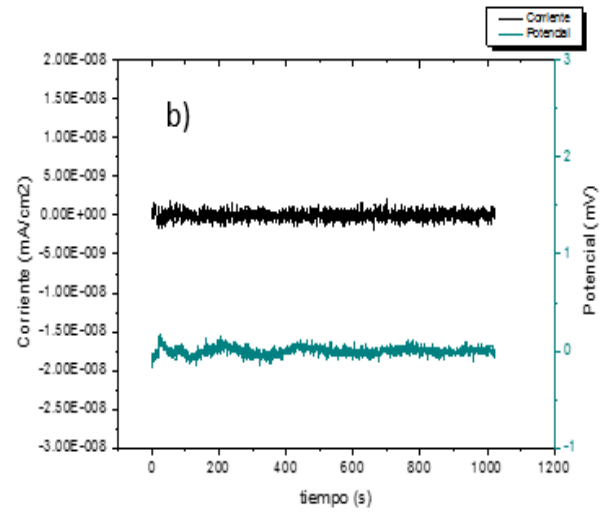
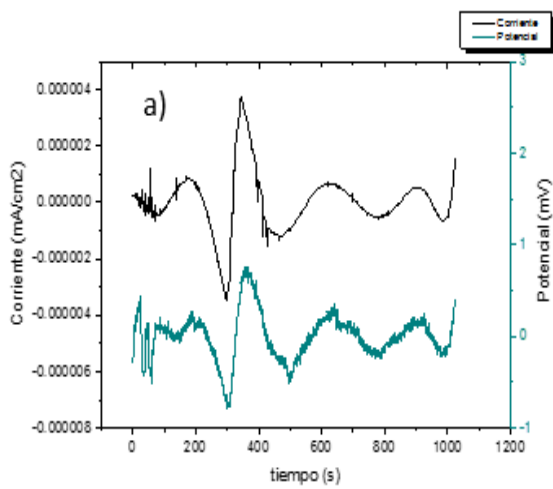


Figura 5.6.3. Series de tiempo con remoción de tendencia de la muestra con tratamiento térmico de 600°C por 5hrs a) 20 minutos de inmersión b) 24 horas de inmersión en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

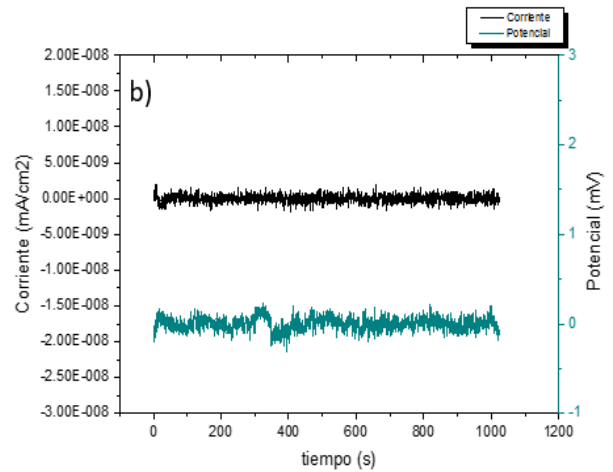
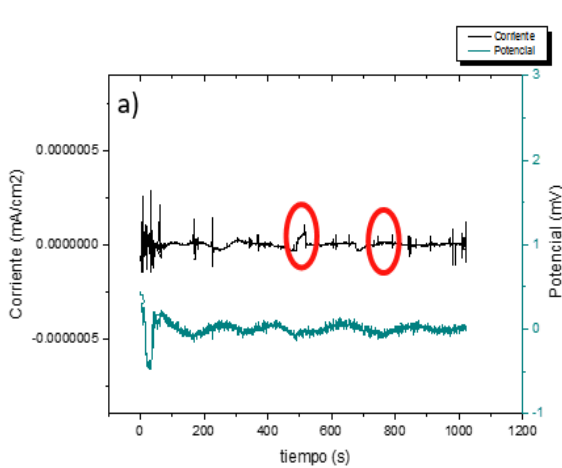


Figura 5.6.4. Series de tiempo con remoción de tendencia de la muestra con tratamiento térmico de 600°C por 20hrs a) 20 minutos de inmersión b) 24 horas de inmersión en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Tabla 5.6.1 Resultados de la estadística en corriente obtenida con el programa EnAnalyse

Muestra	Tiempo de exposición	Estadística EnAnalyse						
		Media	D.S	Sesgo	Curtosis	I RMS	IL	C. de V.
Blanco (32%D)	20 min	-8.639E-18	6.04E-10	1.58E-02	0.1460	6.0432E-10	1.0000	-7.00E+07
	24 hrs	-1.389E-17	5.98E-10	-1.96E-02	0.0066	5.9795E-10	1.0000	-4.31E+07
550°C 5h	20 min	4.675E-16	1.29E-07	1.63E+00	22.8413	1.2864E-07	1.0000	2.75E+08
	24 hrs	2.657E-17	5.53E-10	3.43E-02	0.0323	5.5311E-10	1.0000	2.08E+07
600°C 5h	20 min	-1.781E-14	1.06E-06	3.17E-01	3.0108	1.06E-06	1.0000	-5.95E+07
	24 hrs	7.148E-18	5.53E-10	8.35E-02	0.0753	5.5319E-10	1.0000	7.74E+07
600°C 20h	20 min	-8.691E-17	3.63E-08	-4.18E-01	206.3850	3.6295E-08	1.0000	-4.18E+08
	24 hrs	-7.858E-18	5.60E-10	4.08E-02	0.1318	5.5962E-10	1.0000	-7.12E+07

A continuación se muestra en la tabla 5.6.2, la resistencia a la corrosión en ruido (RPn) de cada una de las piezas.

Tabla 5.6.2. RPn de las muestras, por medio de la técnica de ruido electroquímico.

Muestra	Tiempo de exposición	Rpn (OHMScm ²)
Blanco (32% def.)	20 min	4.650E+08
	24 hrs	4.650E+08
 		
550°C 5hrs	20 min	2.600E+06
	24 hrs	8.810E+07
 		
600°C 5hrs	20 min	2.410E+05
	24 hrs	7.720E+07
 		
600°C 20hrs	20 min	2.210E+06
	24 hrs	1.340E+08

Al analizar las series de tiempo, figura 5.6.1 a la 5.6.4, lo primero que se observa es que en todas las piezas a 20 minutos de inmersión en Na₂S₂O₃, presentan una mayor actividad de ruido en comparación con la respuesta a 24 horas, esto debido a que a mayor tiempo de exposición, se presentó el fenómeno de estabilización de la capa pasiva, por lo que la corrosión presente fue del tipo uniforme. Se puede sostener lo anterior, al observar los valores de RP_n reportados en la tabla 5.6.2, en todos los casos, la resistencia a 24 horas de inmersión fue mayor o igual, esto último sólo en el blanco, indicando una menor velocidad de corrosión en comparación con la obtenida a 20 minutos de exposición.

En cuanto a las series de tiempo de 20 minutos de inmersión, es posible observar la presencia de posibles transitorios de corrosión localizada, encerrados en círculos rojos, en las figuras 5.6.2-a) y 5.6.4-a), las cuales corresponden a las condiciones de recocido de 550°C 5hrs y 600°C 20hrs, respectivamente. Estos transitorios en corriente se caracterizan por presentar un comportamiento de activaciones rápidas con recuperaciones lentas, además de que cada transitorio en corriente debe coincidir con un transitorio en potencial ^[1], los cuales siempre van en dirección negativa, como se mencionó la introducción, si no se presentan estas características, posiblemente provengan de fuentes externas, como se puede observar en la figura 5.6.1-a) y 5.6.3-a).

Al ser poco el tiempo de exposición y observar que a 24 hrs de inmersión, las muestras presentan un comportamiento uniforme, es posible concluir que, bajo las condiciones de 550°C 5hrs y 600°C 20hrs, sólo se generó una desestabilización de la capa pasiva al inicio de la inmersión, la cual fue estabilizándose conforme aumentaba el tiempo de inmersión.

De acuerdo a lo anteriormente escrito, el tipo de corrosión presente en la mayoría de las muestras fue uniforme, sin embargo, en la tabla 5.6.1, es posible observar que el índice de localización (LI) para todas las piezas tiene valor de 1, el cual, de acuerdo a la literatura, corresponde a fenómenos de corrosión localizada.

De acuerdo a Eden ^[66], el LI debe ser utilizado con cuidado, ya que al ser un método estadístico, no considera las múltiples variables que intervienen en los procesos de corrosión. El IL puede llegar a dar valores de 1, aún en fenómenos de corrosión uniforme, cuando la media es muy cercana a cero.

Al observar las ecuaciones para obtener el IL, se aprecia que al tener una media cercana a cero, prácticamente el valor de rms es igual a la desviación estándar, implicando que el IL sea 1 ^[77].

$$rms = \sqrt{\bar{X}_n^2 + S^2\sigma} = \sqrt{S^2IL} = \frac{\sigma_i}{rms_i}$$

Esto se observa en la tabla 5.6.1, en donde todas las medias obtenidas en el estudio son muy pequeñas y el valor de rms es igual a la desviación estándar, provocando un IL igual a 1 para todas las muestras.

Las muestras con Curtosis mayores a 5, parámetro que se asocia a corrosión localizada ^[58], fueron las de 600°C 20h-20 minutos de inmersión y 550°C 5h-20 minutos de inmersión, y en las series de tiempo de dichas muestras presentaron transitorios característicos de corrosión localizada, por lo tanto, este parámetro parece prometedor para diferenciar entre los mecanismos de corrosión uniforme y localizada.

Otro método de análisis más confiable es el uso del dominio de frecuencias, por medio de las gráficas PSD, de las cuales se pueden sacar las siguientes observaciones. A continuación se presentan las gráficas de espectro de

frecuencia en corriente de cada una de las piezas, obtenidas por medio de la transformada de Fourier (FFT).

a)

b)

c)

d)

Figura 5.6.5. Densidad de potencia espectral de corriente para las muestras de a) 32% deformación, b) 550°C 5hrs, c) 600°C 5hrs, d) 600°C 20hrs.

En la tabla 5.6.3 se presentan los resultados de las gráficas PDS de cada muestra analiza.

Tabla 5.6.3. Resultados de FFT en corriente

Muestra	Tiempo de inmersión	Amplitud (A ² /Hz)
32% de deformación	20 minutos	1.131E-18
	24 hrs.	1.007E-18
550°C 5hrs	20 minutos	1.329E-12
	24 hrs.	7.463E-19
600°C 5hrs	20 minutos	4.506E-10
	24 hrs	5.400E-19
600°C 20 hrs	20 minutos	3.145E-14
	24 hrs	1.845E-18

La amplitud de las gráficas es directamente proporcional a la velocidad de corrosión y por consiguiente inversa a la R_{Pn}, de acuerdo a las figuras 5.6.5 a, b, c y d, es posible observar que la amplitud mayor se presentó a bajas frecuencias, es decir, a eventos que sólo llegan a repetirse 1 o 2 veces durante el ciclo de medición. Al igual que en las series de tiempo, en las gráficas de 20 minutos presentan la mayor amplitud, lo que significa que la velocidad de corrosión fue mayor durante los primeros 20 minutos de inmersión.

Salvo en la muestra del blanco, Figura 5.6.5-a), dónde la amplitud permanece constante hasta las 24 horas, en todas las otras figuras, se observa un corrimiento de las curvas PSD a amplitudes menores a las 24 horas en comparación con las curvas de 20 minutos de inmersión.

5.7. Comparación con muestras endurecidas por Irradiación y determinación de la Energía de Activación.

Para comparar los resultados de recuperación entre las piezas deformadas por laminación e irradiación se utilizaron los datos reportados por Hesterberg^[5], para lo cual se calculó la longitud de difusión (d) de acuerdo a Fukuya^[37]:

$$d = \sqrt{Dt} \dots (4)$$

Donde t es el tiempo (s) y D el coeficiente de difusión del hierro (m²). Este último se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$D = D_0 \exp \frac{-Q}{kT} \dots (5)$$

T: Temperatura de Recocido (K);

K: constante de Boltzman (8.617x10⁻⁵ eV/K);

Q: energía de migración (2.95 eV);

D₀: Constante (4.9 m²/s).

En la figura 5.7.1 se presenta el porcentaje de dureza remanente de las piezas recocidas provenientes de la placa laminada en frío y de las muestras irradiadas de acuerdo a Hesterberg [5]. Los puntos rellenos son de las muestras irradiadas y los puntos vacíos son de las muestras endurecidas por trabajado en frío.

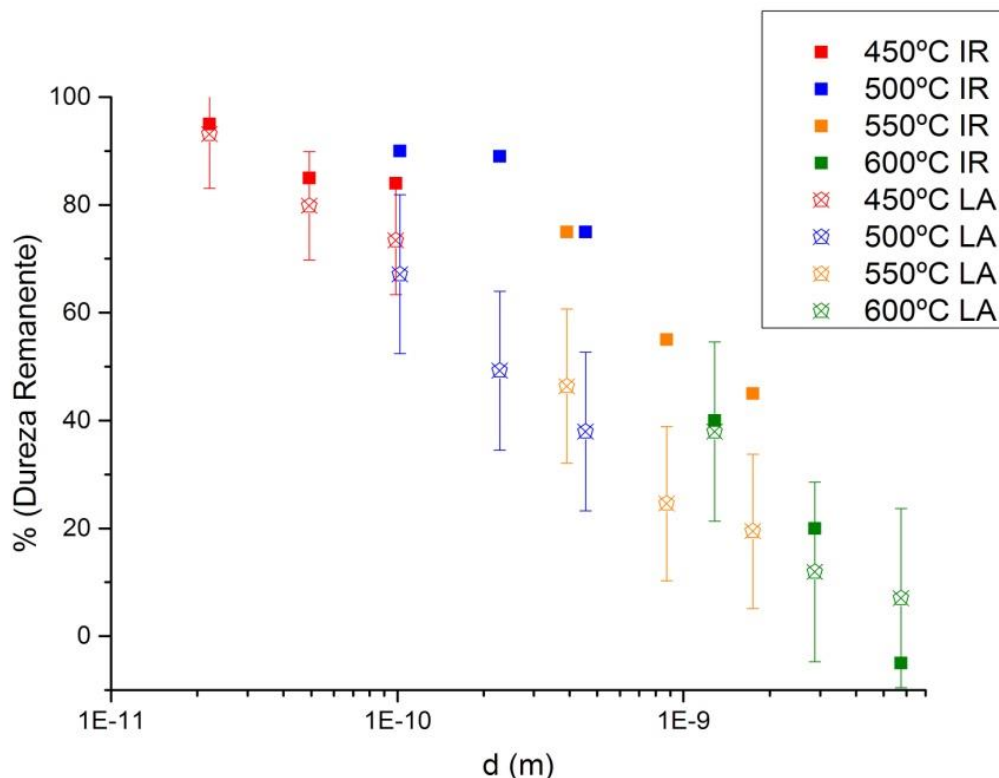


Figura 5.7.1. Porcentaje de dureza remanente después del tratamiento de Recocido a piezas previamente laminadas (LA) e irradiadas (IR) [5].

En dicha figura se aprecia que las condiciones de recocido provocaron la misma tendencia a ambos mecanismos de endureciendo, ya que al aumentar el tiempo y temperatura se obtuvo una disminución en la dureza. Sin embargo, se observa que las piezas laminadas fueron más susceptibles al

tratamiento térmico de recocido, ya que sufrieron una mayor disminución en la dureza que las piezas irradiadas.

En figura 5.7.2 se presenta la gráfica $\ln(K_{rate})$ contra $1/Tk$, para obtener la energía de activación (Q), por medio de la ecuación tipo Arrhenius:

$$\ln(k_{rate}) = K_o - \frac{Q}{kT} \dots(6)$$

El estado inicial corresponde al intervalo de tiempo de cero a 1 hora de tratamiento, mientras que el estado estable de 1 a 20 horas de tratamiento. Los valores de K_{rate} se obtuvieron a partir de los porcentajes de dureza remanente en cada uno de los estados mencionados con anterioridad.

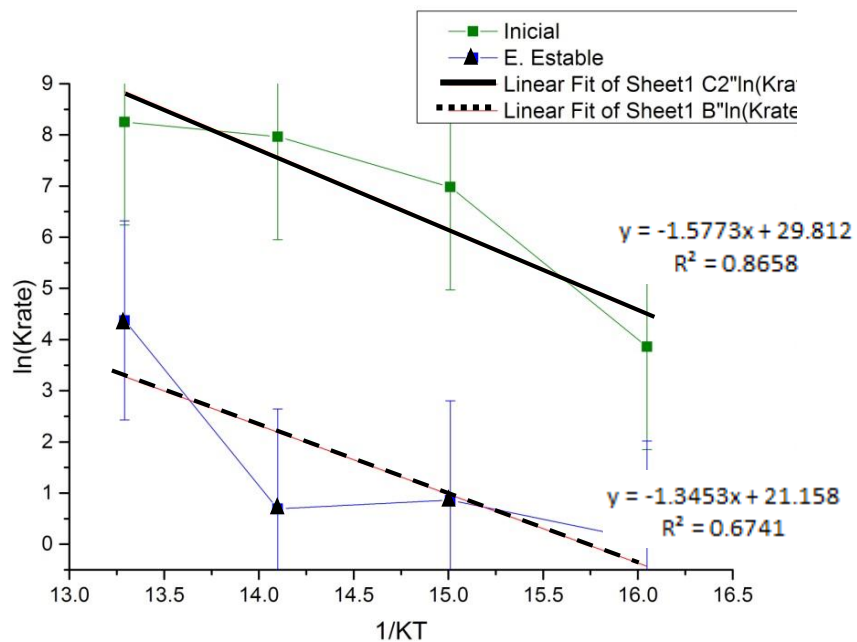


Figura 5.7.2. Curva $\ln(K_{rate})$ contra $1/Tk$, para determinación de la Q.

De acuerdo a la regresión lineal se obtiene la pendiente de cada una de las gráficas, ver tabla 5.7.1, la cual representa la energía de activación en electroVolts (eV).

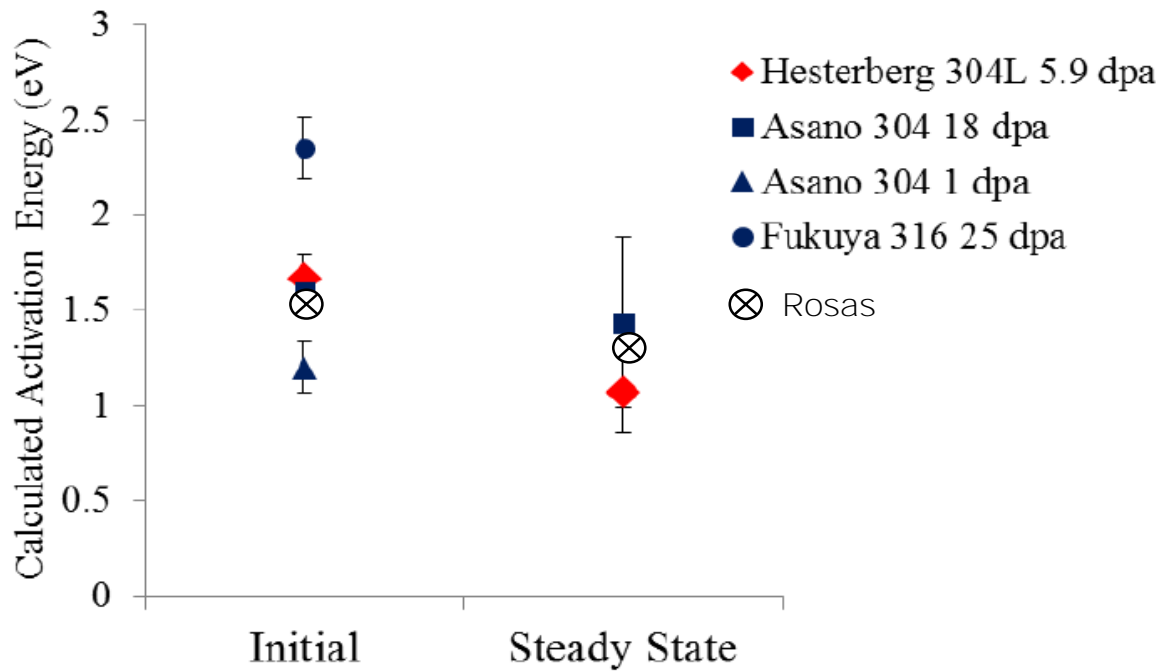
Tabla 5.7.1. Energía de Activación del estado Inicial y Estable para el proceso de Recocido de piezas laminadas e Irradiadas.

	Estado	Energía de Activación (Q) (eV)	Coefficiente de Correlación
Piezas Laminadas.	Inicial	1.5773	0.8658
	Estable	1.3453	0.6741
Piezas Irradiadas. Hesterberg^[5]	Inicial	1.67	0.9872
	Estable	1.07	0.9715

Al determinar la energía de activación (Q) para el estado inicial y el estable, se puede notar, en la Tabla 5.7.1, que en el estado inicial la Q tiene un valor más alto, debido a que se necesita mayor cantidad de energía para iniciar el movimiento de los átomos y la recuperación; mientras que en el estado estable, al alcanzar la energía mínima para seguir el proceso de recocido la recuperación y los cambios microestructurales resultan más fáciles, disminuyendo el valor de la energía de activación.

En cuanto a los valores reportados por Hesterberg ^[5] y los obtenidos en este estudio, ver Tabla 5.7.1, se observa que la Q en estado inicial de las piezas laminadas es cercana a la reportada por Hesterberg, por su parte la Q del estado estable no es tan similar; pero las energías de activación de las piezas laminadas no presentaron un buen ajuste, es decir, que no se comportan de acuerdo a la cinética de Arrhenius por completo, ya que las gráficas, ver figura 5.7.2, no son lineales y los coeficientes de correlación están alejados a 1, lo que indica que los valores tienen mucha dispersión. Sin embargo, Hesterberg^[5] reporta una gráfica, que se muestra en la figura 5.7.3, en donde compara la energía de activación que obtuvo contra la de otros autores.

Se puede observar, que los valores de Q obtenidos en este estudio son parecidos a los reportados por Asano, en donde se evaluó la Energía de Activación de un acero 304 irradiado. Por lo tanto lo reportado en el estudio está dentro de los intervalos esperados y se sigue la cinética de Arrhenius, parcialmente con coeficientes de correlación bajos, esto se puede deber a que los mecanismos de endurecimiento son diferentes. En el caso de irradiación sólo está presente el endurecimiento por defectos, mientras que en el caso del endurecimiento por deformación existen los defectos, la deformación de granos y aparición de maclas, más la aparición de la martensita, por lo cual no es el mismo mecanismo el de recuperación de propiedades.



5.7.3. Comparación de la energía de Activación con la literatura. ^[5]

Capítulo **VI**

Conclusiones

Capítulo VII. Conclusiones

1. Fue posible determinar la energía de activación de las piezas deformadas en frío, siguiendo la metodología reportada por Hesterberg, sin embargo las muestras presentaron un comportamiento de Arrhenius con dispersión.
2. Los valores de Energía de Activación, en estado inicial de 1.5773 y en estado estable de 1.3453, se encontraron dentro del intervalo reportado en la literatura para el endurecimiento de piezas irradiadas, lo que indica que fue posible simular el endurecimiento por radiación mediante el originado por deformación en frío.
3. El contenido de martensita y por consiguiente la dureza, disminuyeron a medida que se aumentaba la temperatura y tiempo de recocido.
4. En las piezas tratadas térmicamente a 500°C - 20 hrs., 550°C - 5 hrs., 550°C - 20 hrs., 600°C - 5 hrs. y 600°C - 20 hrs. se presentó sensibilización, ocasionada por la presencia de carburos de cromo en los bordes de grano.
5. Las condiciones óptimas de recocido son 600°C por 1 hora, ya que se disminuye la dureza, considerablemente y no se presenta sensibilización en la muestra.
6. En cuanto a los canales de dislocación se observó que a medida que se aumentaba la temperatura y tiempo de recocido, estos presentan un menor tamaño, pero mayor densidad.
7. La mayor respuesta en ruido electroquímico se presentó durante los primeros 20 minutos de inmersión en tiosulfato de sodio, siendo que a 24 hrs de exposición se llegó a una estabilidad de la capa pasiva.
8. El fenómeno de corrosión presente en las muestras fue del tipo uniforme, y de acuerdo a Mansfield ^[77], el IL no es un parámetro confiable para determinar el tipo de corrosión.
9. Los transitorios en corriente en las muestras de 550°C-5hrs y 600°C-20 hrs, se deben a la preparación de la superficie, específicamente al lijado, el cual ocasiono una desestabilización de la capa pasiva, esto concuerda con el parámetro de Curtosis mayor que 5 ^[58].

Anexos

1. Microestructuras

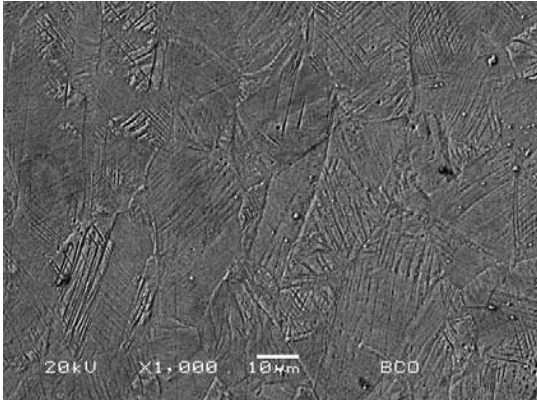


Figura 1. Microestructura del Acero Inoxidable 304L deformado en frío (32.5%). MEB, Agua Regia.

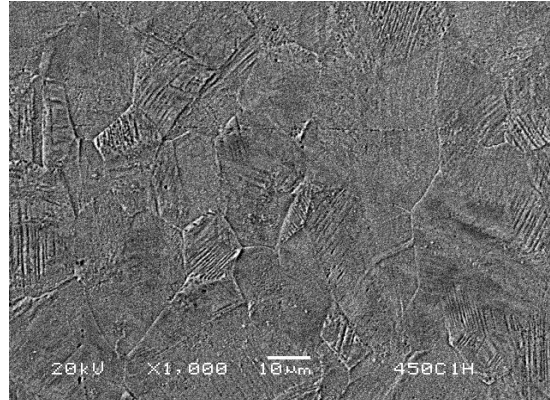


Figura 2. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 450°C - 1 hora. MEB, Agua Regia.

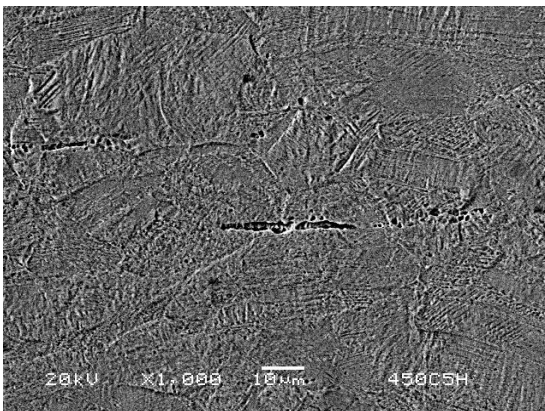


Figura 3. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 450°C - 5 hora. MEB, Agua Regia.

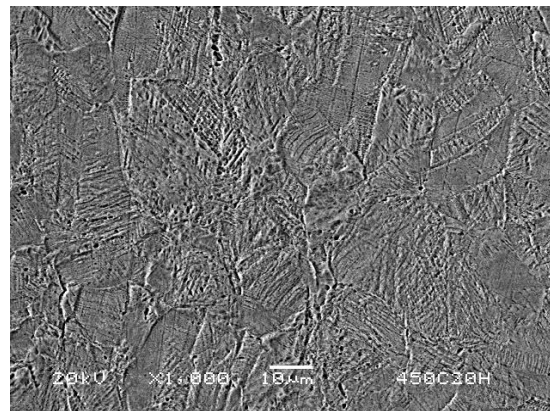


Figura 4. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 450°C - 20 hora. MEB, Agua Regia.

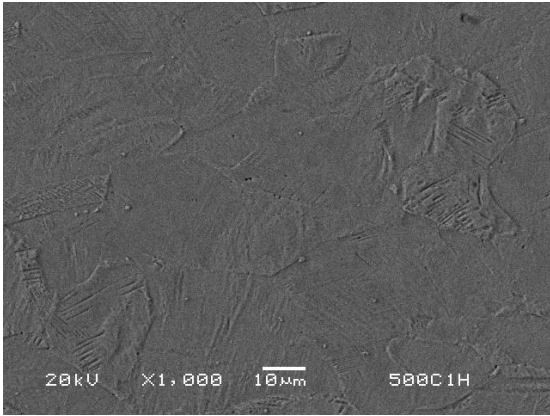


Figura 5. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 500°C - 1 hora. MEB, Agua Regia.

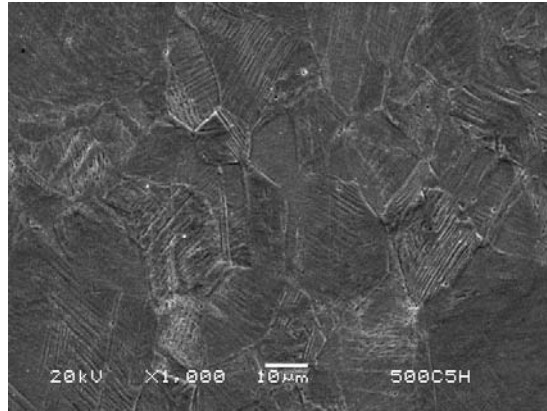


Figura 6. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 500°C - 5 hora. MEB, Agua Regia.

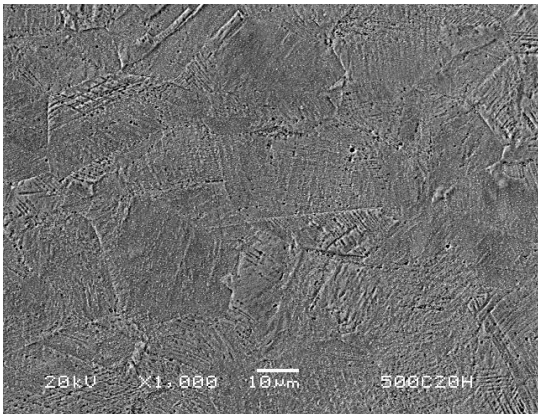


Figura 7. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 500°C - 20 hora. MEB, Agua Regia.

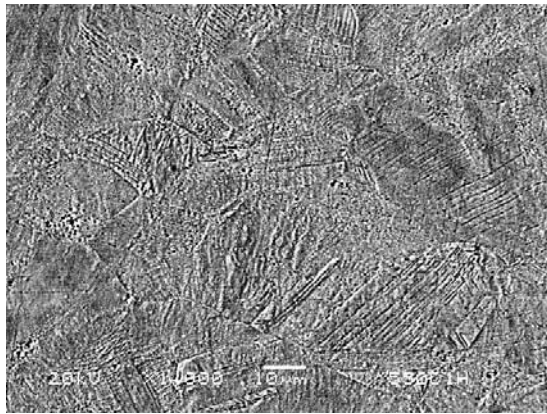


Figura 8. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 550°C - 1 hora. MEB, Agua Regia.

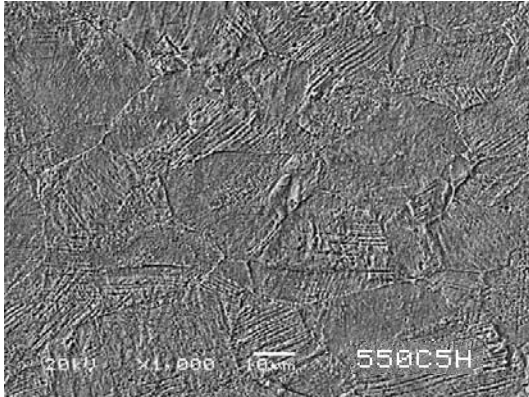


Figura 9. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 550°C - 5 hora. MEB, Agua Regia.

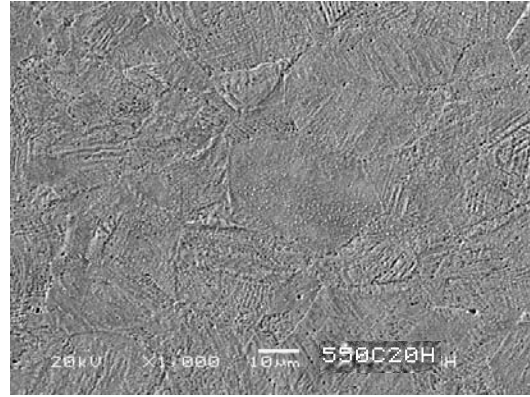


Figura 10. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 550°C - 20 hora. MEB, Agua Regia.

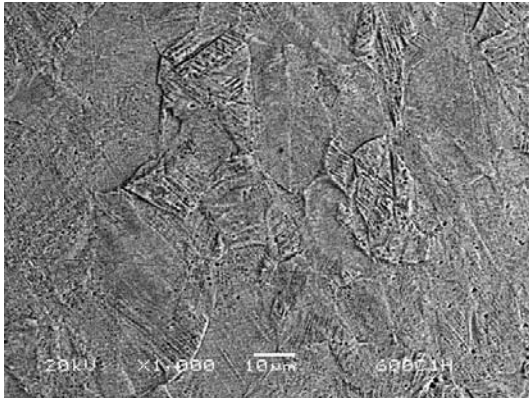


Figura 11. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 600°C - 1 hora. MEB, Agua Regia.

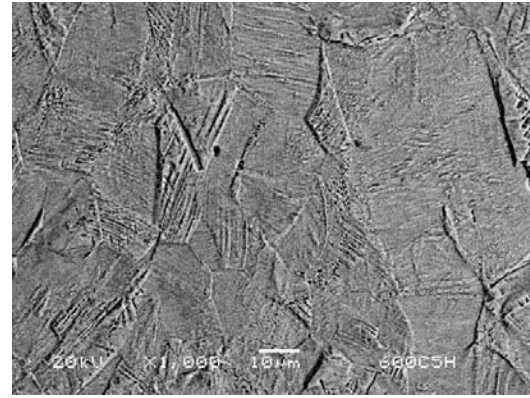
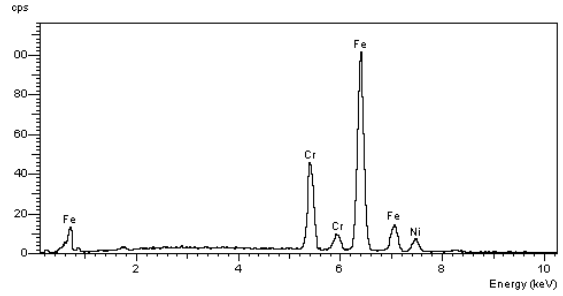
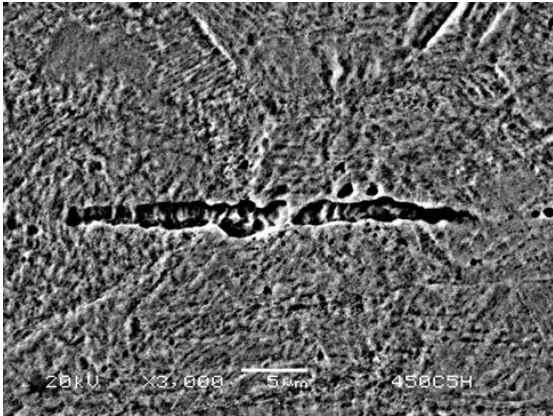
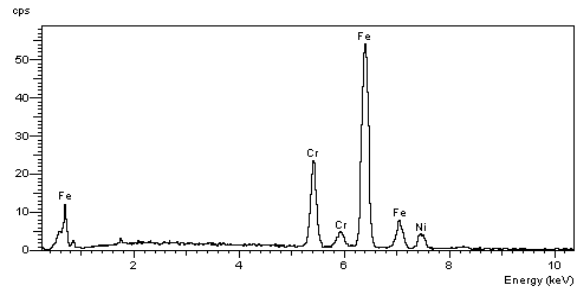
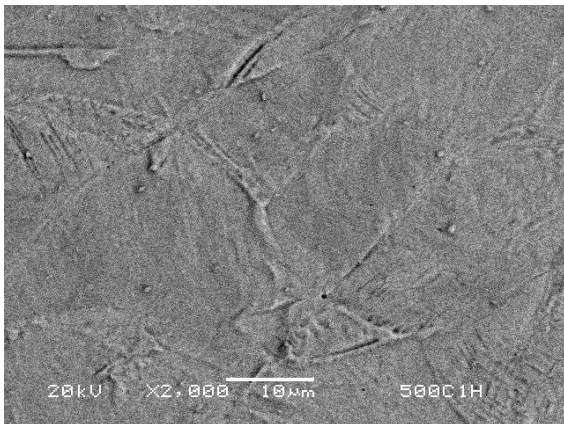


Figura 12. Microestructura de la pieza con tratamiento térmico 600°C - 5 hora. MEB, Agua Regia.



Elemento	%Peso	%Atómico
Cr	19.832	21.0715
Fe	72.454	71.6714
Ni	7.7123	7.25698

Figura 14. Microestructura y espectro EDS de la pieza con tratamiento térmico 450°C 5h. MEB, Agua Regia.



Elemento	%Peso	%Atómico
Cr	19.2696	20.48854
Fe	72.30558	71.57812
Ni	8.424816	7.93335

Figura 15. Microestructura y espectro EDS de la pieza con tratamiento térmico 500°C 1h. MEB, Agua Regia.

2. Grado de Sensibilización

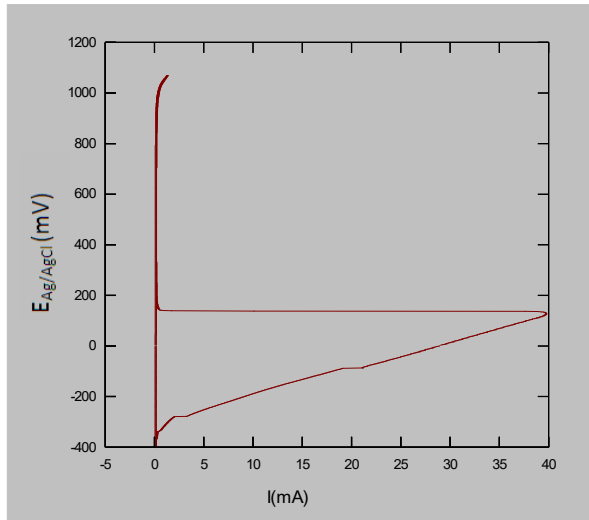


Figura 22. Técnica EPR-DL de la muestra 450°C-1h

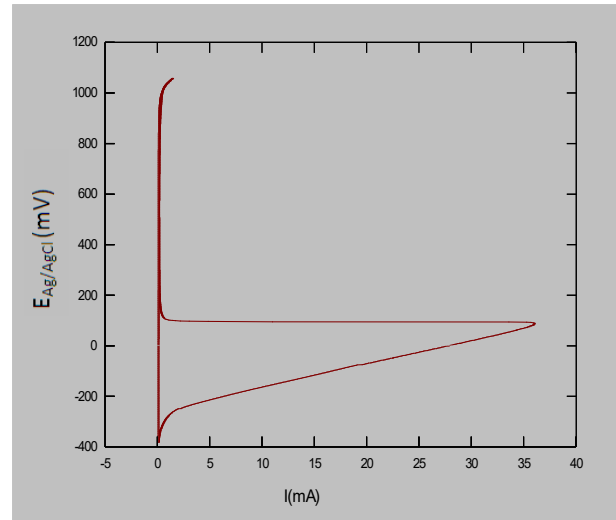


Figura 23. Técnica EPR-DL de la muestra 450°C-5h

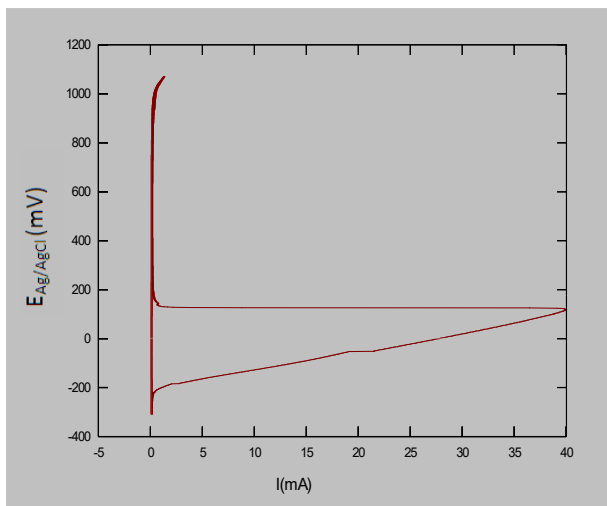


Figura 5.24. Técnica EPR-DL de la muestra 450°C-20h

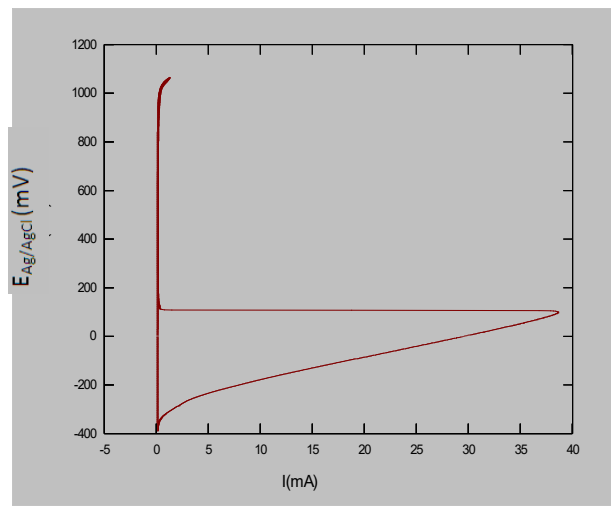


Figura 5.25 Técnica EPR-DL de la muestra 500°C-1h

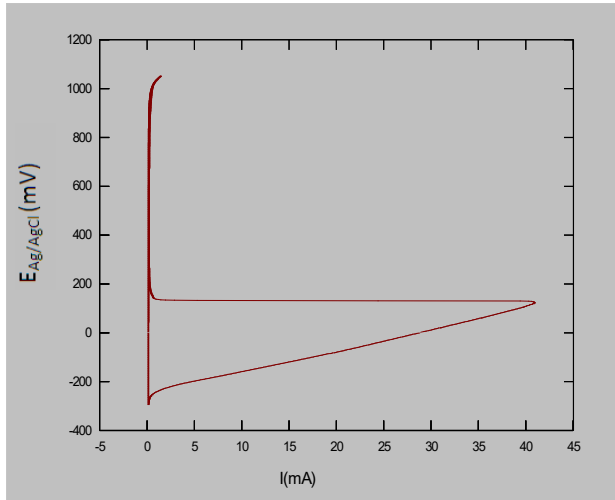


Figura 26. Técnica EPR-DL de la muestra 500°C-5h

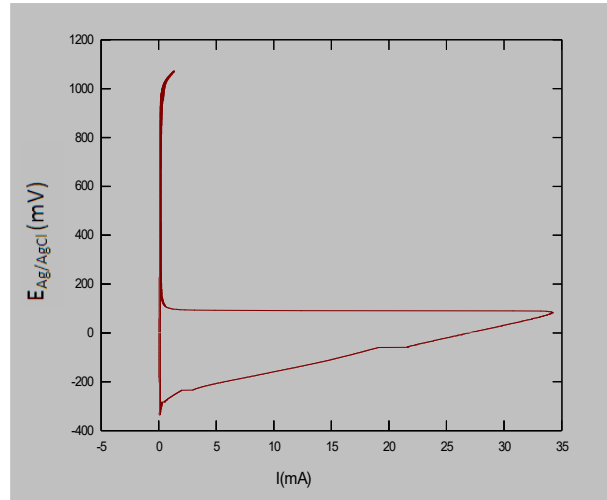


Figura 27. Técnica EPR-DL de la muestra 500°C-20h

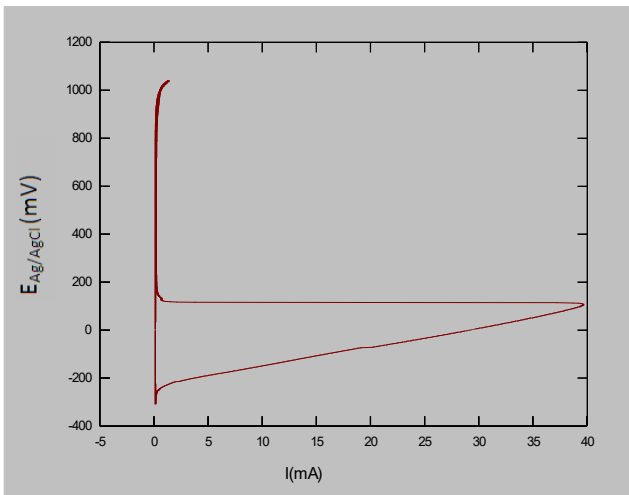


Figura 28. Técnica EPR-DL de la muestra 550°C-1h

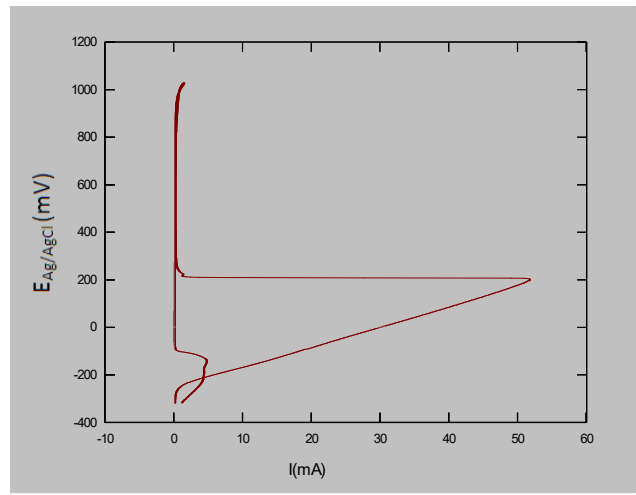


Figura 29. Técnica EPR-DL de la muestra 550°C-5h

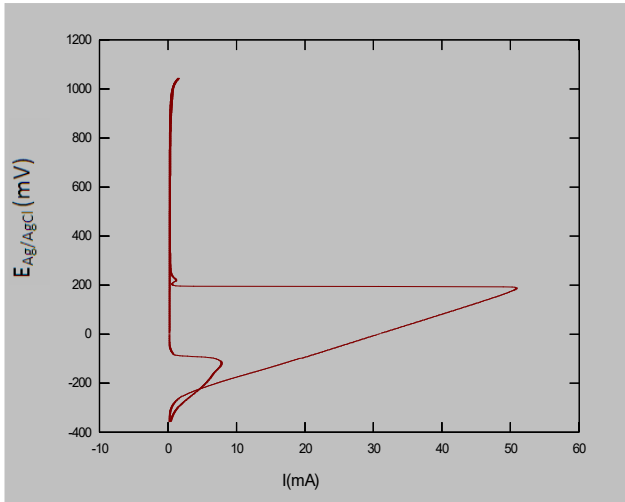


Figura 30. Técnica EPR-DL de la muestra 550°C-20h

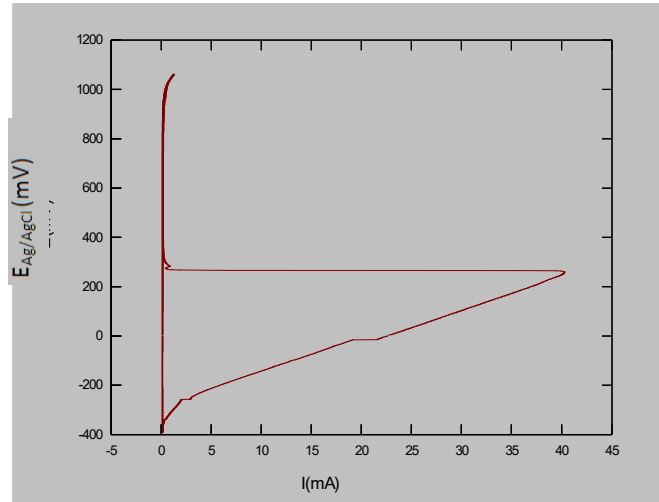


Figura 31. Técnica EPR-DL de la muestra 600°C-1h

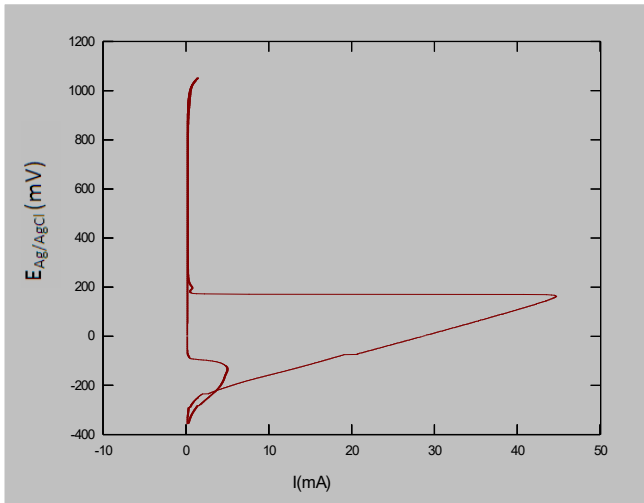


Figura 32. Técnica EPR-DL de la muestra 600°C-5h

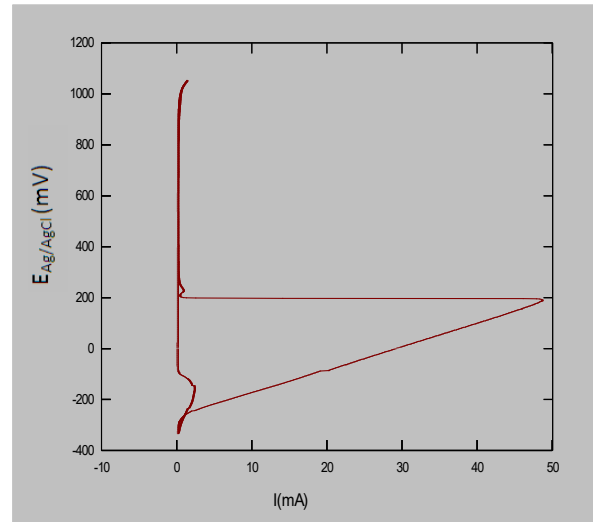


Figura 33. Técnica EPR-DL de la muestra 600°C-20h

3. Dureza Vickers

En la figura 5.59 a la 5.68 se muestran las huellas de indentación algunas de las piezas con ataque, se realizaron las indentaciones con una carga de 50 gramos, para poder determinar la dureza en zonas de granos y zonas de maclas.

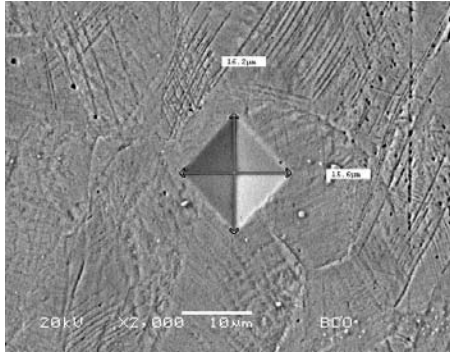


Figura 34.. Huella de Identación Vickers de la pieza deformada al 32% en frío en zona Blanca. Agua Regia.

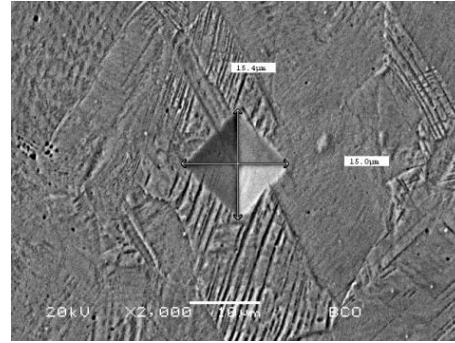


Figura 35.. Huella de Identación Vickers de la pieza deformada al 32% en frío en zona de Maclas. Agua Regia.

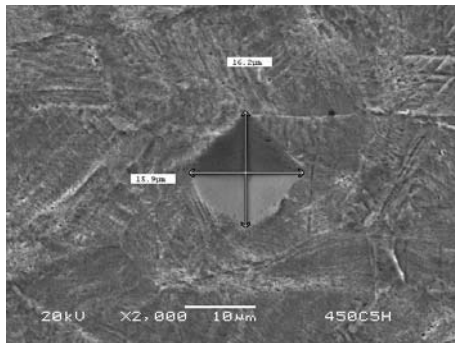


Figura 36.. Huella de Identación Vickers de la pieza 450°C-5h en zona Blanca. Agua Regia.

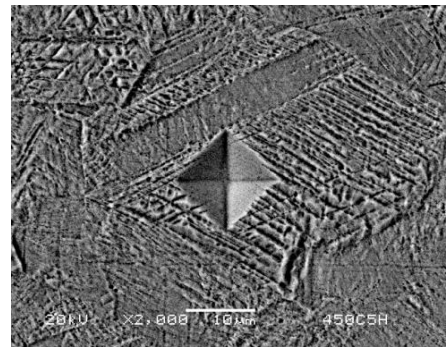


Figura 37.. Huella de Identación Vickers de la pieza 450°C-5h en zona de Maclas. Agua Regia.

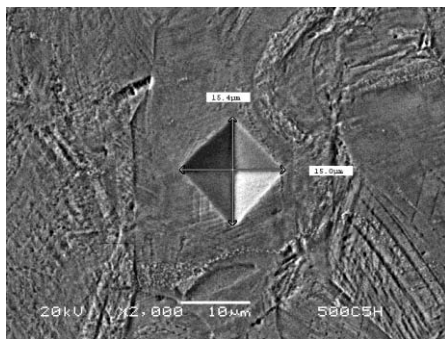


Figura 38.. Huella de Identación Vickers de la pieza 500°C-5h en zona Blanca. Agua Regia.

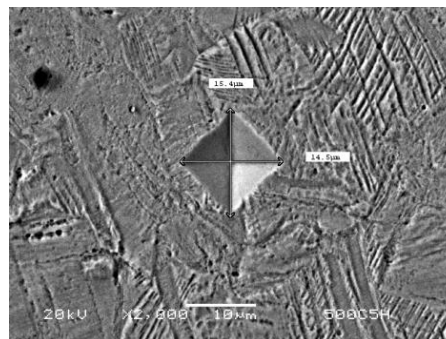


Figura 39. Huella de Identación Vickers de la pieza 500°C-5h en zona de Maclas. Agua Regia.

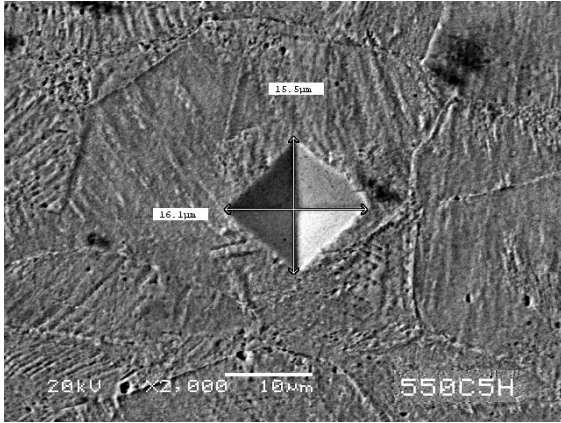


Figura 40. Huella de Identación Vickers de la pieza 550°C-5h en zona Blanca. Agua Regia.

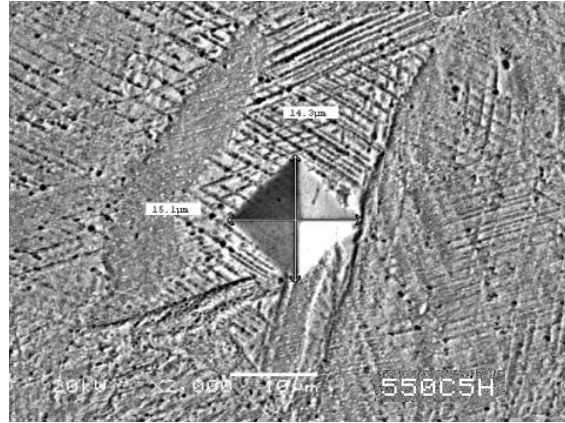


Figura 41. Huella de Identación Vickers de la pieza 550°C-5h en zona de Maclas. Agua Regia.

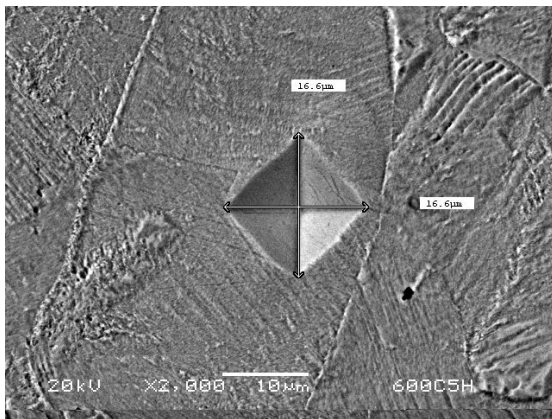


Figura 42. Huella de Identación Vickers de la pieza 600°C-5h en zona Blanca. Agua Regia.

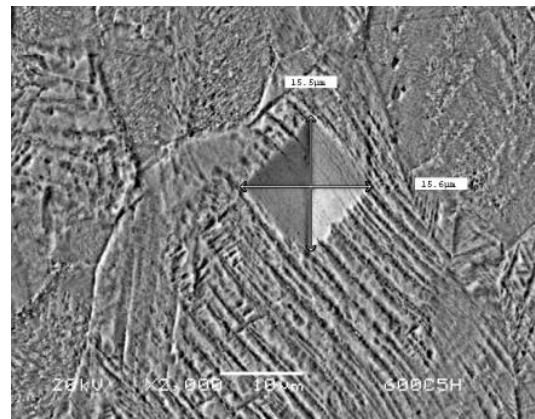


Figura 43. Huella de Identación Vickers de la pieza 600°C-5h en zona de Maclas. Agua Regia.

Referencias

Referencias

1. Instituto Nacional de Ecología (INE). (Visitado el 18-Mayo-2016) <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/496/cap1.html>
2. International Energy Agency (IEA). (Visitado el 18-Mayo-2016) <http://www.iea.org/statistics/statisticssearch/report/?year=2012&country=MEXICO&product=ElectricityandHeat>
3. <https://www.technologyreview.es/energia/48810/las-nucleares-de-eeuu-entran-en-la-tercera-edad/> (Visitado el 19-Julio-2016)
4. <https://www.iaea.org/NuclearPower/PLIM-LTO/> (Visitado el 19-Julio-2016)
5. Justin Hesterberg, Zhijie Jiao, Maxim Gussev, Jeremy Busby, Gary Was, NEUP TMS 2015: March 18- Orlando, FL.
6. **R. Colombier, J. Hochmann (1968).** "Aceros Inoxidables, Aceros Refractarios." España: Ediciones Urmo. PP: 92-137.
7. **Erhard Klar, Prasan K. Samal (2007).** "Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties." **ASM International.** PP: 5-22.
8. C.W. Kovach and J.D. Redmond (1999). "Austenitic Stainless Steels, Practical Handbook of Stainless Steel and Nickel Alloys", U.S.A: S. Lamb, Ed., ASM International. P: 160.
9. D. Peckner and I.M. Bernstein (1977). Handbook of Stainless Steels. New York: McGraw-Hill Publications.
10. **Iron and Steel Society (1999).** "Stainless Steels, Steel Products Manual". U.S.A.
11. **A.I. Zabala, (1981).** "Aceros Inoxidables y aceros resistentes al calor". México: Limusa. PP: 23, 31-33.
12. C.C. Tseng **et al., (1994).** "Fracture and Formation of Sigma Phase, $M_{23}C_6$, and Austenite from Delta-Ferrite in an AISI 304L Stainless Steel", **Metallurgical and Materials Transactions A.**, Vol. 25A, PP. 1147-1158.
13. J.A. Brooks and A.W. Thompson, (1991). Int. Mater. Rev., Vol: 36, PP: 16-44.

14. **Arganis J.C.R., (2010).** "Evaluación del Agrietamiento por Corrosión bajo esfuerzo en ambientes de reactores nucleares tipo BRW", **Tesis de doctorado**, Facultad de Química, UNAM.
15. J.A. Brooks and A.W. Thompson, (1991). Int. Mater. Rev., Vol: 36, PP: 16-44.
16. J. Barcik, (1988). Mater. Sci. Technol., Vol: 4, PP: 5-15.
17. J.R. Davis and Associates, (2000). "Alloy Digest, Sourcebook Stainless Steels". ASM International. P: 29
18. <http://www.nrc.gov/reading-rm/basic-ref/students/animated-bwr.html>(Visitado el 24-Julio-2016)
19. **Frank Carré y Gian Luigi Fiorini.** Traducción por el editor del artículo: "Status of the Generation IV initiative on future nuclear energy system", **Sociedad Nuclear Europea** (Abril 21, 2004).
20. J.G. Collier, G.F. Hewitt, (1992). "Introducción a la Ingeniería Nuclear". México: Harla. PP: 46-50.
21. **Gonzalo Mendoza G., Jaime L. Klapp E., (2007).** "Contribución de los Reactores Rápidos de IV Generación al Desarrollo Sustentable". **XVIII Congreso Anual de la SNM.** Cancún, Quintana Roo, MÉXICO, Julio 1-5.
22. H.M. Chung, W.E. Ruther, J.E. Sanecki, A. Hins, N.J. Zaluzec, T.F. Kassner, (1996). "Irradiation-assisted stress corrosion cracking of austenitic stainless steels: recent progress and new approaches." **Journal of Nuclear Material, Vol: 239, PP: 61-79.**
23. **K. Yabuuchi et al., (2014).** "Evaluation of irradiation hardening of proton irradiated stainless steels by nanoindentation", **Journal of Nuclear Materials, Vol. 446, PP.142-147.**
24. S.M. Bruemmer, E.P. Simonen, P.M. Scott, P.L. Andresen, G.S Was, J.L. Nelson, (1999). "Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals." **Journal of Nuclear Material, Vol: 274, PP: 299-314.**
25. JunhyunKwon, Sang Chul Kwon, Woo-SeogRyu, Jun-Hwa Hong, (2004). "Effects of Radiation Hardening on Reactor Internals in Light Water Reactors", IAEA Technical Meeting, Erlangen, Germany, 6-8 Oct.

26. S.M. Bruemmer, E.P. Simonen, P.M. Scott, P.L. Andresen, G.S. Was, J.L. Nelson, (1999). "Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals." **Journal of Nuclear Material**, Vol: 274, PP: 299-314.
27. M. Chung, W.J. Shack, (2006). NUREG/CR-6892, ANL-04/10.
28. **J.I. Cole, T.R. Allen, (2000).** "Microstructural changes induced by post-irradiation annealing of neutron-irradiated austenitic stainless steels", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 283-287, PP.: 329-333.
29. K. Hide, T. Onchi, M. Mayuzumi, K. Dohi, Y. Futamura, (1995). "Intergranular Cracking of Irradiated Thermally Sensitized Type 304 Stainless Steel in High-Temperature Water and Inert Gas." **CORROSION**, Vol: 51, PP: 757-766.
30. H.M. Chung, W.E. Ruther, J.E. Sanecki, A. Hins, N.J. Zaluzec, T.F. Kassner, (1996). "Irradiation-assisted stress corrosion cracking of austenitic stainless steels: recent progress and new approaches." **Journal of Nuclear Material**, Vol: 239, PP: 61-79.
31. P.M. Scott, (1994). *J. Nucl. Mat.*, Vol: 211, P: 101.
32. E.A. Kenik, R.H. Jones, G.E.C. Bell, *Journal of Nuclear Material*, Vol: 212, PP: 52-59.
33. W. Van Renterghem, A. Al Mazouzi¹, S. Van Dyck, (2011). "Influence of post irradiation annealing on the mechanical properties and defect structure of AISI 304 steel", *Journal of Nuclear Materials*, Vol: 413, Issue 2, PP: 95-102.
34. G. Huches, (1973). *Radiation Chemistry* (Oxford, England: Oxford Univ. Press).
35. R.D.K. Misra, Z. Zhang, P.K.C. Venkatasurya, M.C. Somani, L.P. Karjalainen, (2010). *Mater. Sci. Eng.*, Vol: A527, PP: 7779-7792.
36. **K.H. Loa, C.H. Sheka, J.K.L. Laia, (2009).** "Recent developments in Stainless Steels". **Materials Science and Engineering: R: Reports**, Vol: 65, Issues 4-6, PP: 39-104.

37. M. Hadji and R. Badj, (2002). "Microstructure and Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steels After Cold Rolling", **Journal of Materials Engineering and Performance**, Vol: 11(2), PP: 145-151.
38. M. Shirdel, H. Mirzadeh, M.H.Parsa, (2015). "Nano/ultrafine grained Austenitic Stainless Steel through the formation and reversion of deformation-induced Martensite: Mechanisms, microstructures, mechanical properties, and TRIP effect". **Materials Characterization**, Vol: 103, PP: 150–161.
39. G.B.Olson, M.Cohen, (1975). Metall.Trans, Vol: A6A, PP: 791–795.
40. S.Allain, J.P.Chateau, O.Bouaziz, S.Migot, N.Guelton, (2004). Mater.Sci.Eng, Vol: A387–389, PP: 158–162.
41. L.Bracke, K.Verbeken, L.Kestens, J.Penning, (2009). ActaMater. , Vol: 57, PP: 1512–1524.
42. S.Curtze, V.T.Kuokkala, (2010). ActaMater., Vol: 58, PP: 5129–5141.
43. **K.P. Staudhammer, L.E. Murr, and S.S. Hecker, (1983).** "Nucleation and Evolution of Strain-Induced Martensite Embryos and Substructure in Stainless Steel: A Transmission Electron Microscopy Study". ActaMetall, Vol: 31, P: 267.
44. I. Shakhovaa, V. Dudkoa, A. Belyakova, K. Tsuzakib, R. Kaibyshev, (2012). "Effect of large strain cold rolling and subsequent annealing on microstructure and mechanical properties of an austenitic stainless steel". **Materials Science and Engineering**, Vol: A 545, PP: 176–186.
45. ASTM A-666. Standard Specification for Annealed or Cold-Worked Austenitic Stainless Steel Sheet, Strip, Plate, and Flat Bar. Handbook of ASTM.
46. **J.T. Busby, G.S. Was, E.A. Kenik, (1999).** "Microstructural processes in irradiated materials", **Materials Research Society**, Boston, MA, Vol. 540, P. 495.
47. A. F. Padilha, R. L. Plaut, P. R. Rios, (2003). "Annealing of Cold worked Austenitic Stainless Steels". **ISIJ International**, Vol: 43, PP: 135-143.
48. G. Huches, (1973). Radiation Chemistry (Oxford, England: Oxford Univ. Press).

49. A.S. Hamada, A.P. Kisko, P.Sahu, L.P. Karjalainen, (2015). "Enhancement of mechanical properties of a TRIP-aided Austenitic Stainless Steel by controlled reversion annealing". Materials Science & Engineering, Vol: A 628, PP: 154–159.
50. K. Tomimura, S. Takaki, S. Tanimoto, Y. Tokunaga, (1991). ISIJ International, Vol: 31, PP: 721–727.
51. **H. Mirzadeh, A. Najafizadeh, (2009).** "Modeling the reversion of martensite in the cold worked AISI 304 stainless steel by artificial neural networks", Materials & Design, Vol: 30, Issue: 3, PP: 570–573.
52. S.Curtze, V.T.Kuokkala, (2010). ActaMater., Vol: 58, PP: 5129–5141.
53. **Guillen M.A.N, (1997).** "Estudio comparativo entre dos aceros Austeníticos mediante la técnica EPR (Reactivación Electroquímica Potenciocinética)", Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
54. **Ernest L. Hall and Clyde L. Briant (1984).** "Chromium Depletion in the Vicinity of Carbides Sensitized Austenitic Stainless Steels." Metallurgical Transactions A, Vol: 15A, PP: 793-811.
55. **Azar Majidi, Michael Streicher (1984).** "The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels." Nacional Association of Corrosion Engineers, Vol: 40, No: 11, PP: 584-593.
56. Aguilar T.J.A., (1991). "Estudio Resistométrico de la Precipitación de Carburo de Cromo en Acero Inoxidable 304", Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
57. Robert A. Cottis, "Electrochemical noise for corrosion monitoring, Institute of Science and Technology", Manchester, UK. PP: 87-110
58. S. Turgoose y R.A. Cottis, (1999), "Electrochemical Impedance and Noise, Corrosion Testing Made Easy", Ed. B.C. Syrett, NACE International. Houston, E.U.A., PP: 1-149.
59. Robert Cottis, Stephen **Turgoose (1999)**, "Electrochemical Impedance and Noise", NACE International, E.U.A. PP: 71-80.
60. Eden DA. (1992), "Electrochemical Noise Techiques for Determining Corrosion Rates and Mechanisms", NACE Corrosión 92, PP: 223.

61. M. Prazak (1963). Corrosion, Vol: 19, No: 3, PP: 75.
62. ASTM A-262 Standard Practices for Detecting Susceptibility Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. Handbook of ASTM.
63. Askeland (2012). "Ciencia e ingeniería de materiales". USA: CENGAGE Learning, Pág: 221
64. Kehl George (1949). "Metallographic laboratory practice", USA: McGraw-Hill, PP: 224-229.
65. ASTM E 92-82 Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. Handbook of ASTM
66. V. Randle (2000), "Introduction to Texture Analysis: Microtexture and Orientation Mapping", Ed. OPA, Florida, Cap 6, PP: 127-142.
67. A.J. Schwartz et al. (2000), "Electron Backscattered Diffraction in Materials Science", Ed. Plenum Publishers, New York, Cap. 19, PP: 231-244.
68. Norberto Jiménez Mena (2013), "Caracterización microestructural por medio de SEM-EBSD de BI2212 en forma de bloque y material compuesto". Leganés, PP: 8-12.
69. Ecuación de Arrhenius- IUPAC Gold book definition. <http://cmapspublic.ihmc.us/rid=1K5XBD12R-7Y3DZJ1H25/Ecuacion.pdf> (Visitado 14-Nov-2015).
70. **Kenneth Connors, (1990).** "Chemical Kinetics", USA: VCH Publishers, PP: 187-189.
71. Carlos R. Arganis Juárez, J. M. Malo T, (2015). "Effect of Strain and degree of sensitization in TGSCC susceptibility of stainless steel in high temperature water", TMS Orlando, FL.
72. ASTM A 779. Standard Practice for Steel Castings, Stainless, Instrument Calibration, for Estimating Ferrite Content. Handbook of ASTM.
- ASTM A 800. Standard Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy Estimating Ferrite Content Thereof. Handbook of ASTM.

73. Chih-Chun Hsieh and Weite Wu, (2012). Review Article, "Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels", International Scholarly Research Network, Vol: 2012, P: 3
74. **Wachter O. and Wesseling U., Crack, (1997).** "Initiation in the Nb-Stabilized Austenitic Steel (A347) in the Core Shroud and Top and Core Guide of a German Boiling Water Reactor Description of the Extent of The Damage and Explanation of Its Causes". **8th Internaciional Sympsiium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System- Water Reactor ANS**, Florida, PP: 812-822.
75. R. Rodríguez Baracaldo, J.M. Cabrera Marrero, J.A. Benito Páramo, **(2011).** "Studying the Hall-Petch effect regarding submicrometer Steel (0.6% C)". INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN, Vol. 31 No. 3, PP: 112-120.
76. Gestión de Aguas y Residuos (GEDAR). (Visitado el 11-Noviembre-2016) <https://www.gedar.com/PDF/Industrial/GEDAR-Resinas%20.pdf>
77. F. Mansfeld and Z. Sun (1999). "Localization Index: Obtained from Electrochemical Noise Analysis". CORROSION-Vol. 55, No. 10, PP: 915-918.
78. **A.W. Brewer (1976).** "Techniques and Stabdars for Measuring Ferrite in Austenitic Stainless Steel Welds". WELDING RESEARCH S U P P L E M E N T I. PP: 159-164.