



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA DEFORMACIÓN EN FRÍO SOBRE
PARÁMETROS METALÚRGICOS DE UN ACERO
INOXIDABLE 304L.**

T E S I S

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

PRESENTA

ANA KAREN ARIAS ALCÁNTARA

CIUDAD DE MÉXICO,

2017





Universidad Nacional
Autónoma de México



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: FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

VOCAL: CARLOS ROSENDO ARGANIS JUÁREZ

SECRETARIO: DAVID TURCIO ORTEGA

1er. SUPLENTE: VÍCTOR ANTONIO ARANDA VILLADA

2° SUPLENTE: JOSÉ FERNANDO FLORES ALVAREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM/ INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES.

ASESOR DEL TEMA:

CARLOS ROSENDO ARGANIS JUÁREZ _____

SUSTENTANTE (S):

ANA KAREN ARIAS ALCÁNTARA _____

Contenido

Agradecimientos	iv
Introducción	v
Objetivo General	vii
Hipótesis	vii
CAPÍTULO 1. Antecedentes	1
1.1 Aceros inoxidables y su clasificación.....	1
1.2 Acero inoxidable en la Industria Nuclear	4
1.3 Deformación en frío del acero inoxidable 304L.....	7
1.4 Fases y su transformación de los aceros inoxidables	10
1.5 Sensibilizado por deformación	16
1.6 Agrietamiento por Corrosión bajo esfuerzo en el acero inoxidable 304L.....	17
CAPÍTULO 2. Técnicas experimentales empleadas en la caracterización del acero inoxidable 304L	25
2.1 Número de Ferrita	25
2.2 Micro Dureza Vickers.....	26
2.3 Reactivación Electroquímica Potencio-cinética de Circuito Doble (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Double Loop, EPR-DL)	26
2.4 Caracterización Metalográfica.....	28
2.5 Difracción de Electrones Retro Dispersos (Electron Backscatter Diffraction, EBSD)	28
2.6 Ruido Electroquímico.....	38
CAPÍTULO 3. Desarrollo Experimental	48
CAPÍTULO 4. Resultados	52
CAPÍTULO 5. Análisis de Resultados	81
CAPÍTULO 6. Conclusiones	88
Bibliografía	90
Apéndice 1	95
Apéndice 2	105

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la UNAM la formación profesional que me ha proporcionado, así como a todas las personas que han contribuido con la universidad. Gracias a los profesores que han compartido conmigo su conocimiento, en especial al Doctor Carlos Arganis por contagiarme su gusto por la metalurgia y apoyarme en todo momento en el desarrollo de este trabajo; también agradezco a los Doctores Francisco Rodríguez y David Turcio por su tiempo en revisar este trabajo.

Doy gracias a mis papás Gloria y Manuel por todas sus enseñanzas de vida, por su apoyo y amor incondicional.

Agradezco a Robertito por compartir el gusto por la metalurgia y por escucharme en este difícil proceso que es hacer la tesis.

También expreso mi agradecimiento a mi amiguito Gerardo por su esmero en leerme y presionarme para concluir con este proyecto.

Gracias por todas las vivencias a los compañeros con los que compartí clases, locuras y juegos, de todos los semestres: Selene, Oscar, Solache, Dianita, Mónica, Regina, Carlos, Gerardo (otra vez), mis comadres Lili y Noemí, Mario, Elia, Lalo y Adancito.

Finalmente agradezco a mis amigos que han compartido conmigo sus reflexiones Moy, Magali, Lilia, Miriam, Maricela y Demetrio.

Esta tesis se la dedico a mis papás, a mis hermanos Víctor, Adrián, Noé y César; a mis sobrinitos Mariana, Bruno, Victoria y Emiliano; y a mis amigos mencionados arriba.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo presenta resultados de las pruebas físicas, mecánicas, metalográficas y electroquímicas, realizadas a un acero austenítico inoxidable 304L el cual fue previamente deformado. Dichas pruebas se realizaron con el fin de conocer el cambio de algunos parámetros metalúrgicos en el material después de que este ha sido expuesto a un proceso de laminación en frío, así como su efecto sobre aspectos cristalográficos y electroquímicos.

Asimismo, se ha encontrado que la deformación residual de muestras de aceros inoxidables de bajo carbono retiradas de reactores de agua en ebullición (Boiling Water Reactor, BWR) (Yamashita et al., 2008), es el factor que juega el papel principal como promotora del fenómeno del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (Stress Corrosion Cracking, SCC), por lo cual es sumamente importante estimar el valor de la deformación en frío de una muestra mediante parámetros indirectos.

En relación con el proceso de deformación en frío de este acero, cabe destacar que la matriz austenítica (que es no magnética) sufre una transformación a una fase magnética, que es la martensita (α'), la cual fue seguida mediante el valor del número de ferrita y el ensayo de microdureza Vickers.

Así pues al considerar la deformación como promotora de la precipitación de carburos de cromo en este material, y al ser causante de zonas empobrecidas de cromo en el borde de grano (sensibilización), puede dar lugar al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.

Vale la pena decir que la precipitación de carburos es provocada por diversos procesos, uno cuando este acero es soldado y otro durante el proceso de deformación en frío en las bandas de deslizamiento o maclas, ambos son frecuentes en los bordes de grano. Por lo tanto, para reconocer la presencia de los carburos se realizó la preparación metalográfica empleando la norma ASTM A-262

práctica A, que consiste en un electro ataque con ácido oxálico y permite la disolución de carburos de cromo presentes en el material.

En particular el grado de sensibilización (Degree of Sensitization, DOS) de los aceros inoxidable permite conocer si existen zonas empobrecidas de Cr debidas principalmente a la presencia de los carburos de cromo en el material, para esto se aplicó la técnica de Reactivación Potencio-cinética Electroquímica de Doble Circuito (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Double Loop, EPR-DL).

Por otro lado, se empleó la técnica de difracción de electrones retrodispersos (Electron Backscatter Diffraction, EBSD) primero para cuantificar las fases más abundantes presentes en el material, la orientación cristalográfica de los granos superficiales y segundo para cuantificar los esfuerzos y deformaciones superficiales presentes en el material; para ello se procesó la información en los programas Team EDAX y Cross Court.

Finalmente se emplearon técnicas electroquímicas, como es el ruido electroquímico, para conocer el comportamiento del material en un ambiente conteniendo tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), el cual puede provenir de la degradación de resinas de intercambio iónico en los reactores de agua en ebullición (BWR) lo que permite identificar el mecanismo de corrosión presente de acuerdo a las variaciones de potencial y corriente del mismo.

OBJETIVO GENERAL

Este trabajo tiene como objetivo determinar el número de ferrita, los valores de dureza Vickers, de sensibilizado (DOS) y de ruido electroquímico así como realizar la caracterización metalográfica mediante la técnica de difracción de electrones retrodispersos de un acero inoxidable 304 L deformado en frío. Relacionar los resultados de los ensayos mencionados con la presencia de otras fases en la matriz del material y seleccionar la técnica más adecuada en la cuantificación de la deformación residual de forma indirecta.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Identificar los parámetros que se ven afectados después del proceso de deformación del acero.
- Relacionar el efecto de estos parámetros sobre la resistencia a la corrosión del acero.
- Explicar a qué se debe el cambio en los parámetros metalúrgicos.

HIPÓTESIS

La deformación en frío genera una transformación martensítica del sistema y posiblemente una microestructura sensibilizada a medida que la deformación aumenta, lo que modificará la resistencia a la corrosión en un ambiente de sales.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Aceros inoxidables y su clasificación

La fabricación del acero surgió desde el siglo XIX, en especial los aceros inoxidables fueron fabricados de una aleación que consistió de hierro (Fe), cobre (Cu), cromo (Cr) y níquel (Ni) la cual tenía una buena resistencia a la corrosión. Fue hasta 1912 en Alemania donde se fabricaron dos aceros con 13-1.75% y 20-7% de Cr-Ni respectivamente, mientras que en 1913 la marina Inglesa desarrolló una aleación con 13% Cr. Estas aleaciones fueron las precursoras de los aceros inoxidables en especial del acero inoxidable conocido como 18-8 por su contenido en Cr y Ni respectivamente (Apraiz Barreiro, 1982).

El acero inoxidable es una aleación que en su mayoría contiene hierro, cromo y níquel, en general su alta resistencia a la corrosión es su principal propiedad, ya que en su superficie se forma una fina capa de óxido impermeable que lo protege de la atmósfera a la cual está expuesto.

Clasificación de los aceros inoxidables

Los aceros inoxidables pueden ser divididos en 5 grupos, de los cuales los primeros cuatro se basan en una estructura cristalina común; se dividen en aceros aceros endurecidos por precipitación, dúplex , ferríticos, martensíticos y austeníticos. Estos aceros pueden ser derivados del acero austenítico base AISI 304, como se representa en la figura 1.1 (Farrar, 2004).

Acero inoxidables endurecidos por precipitación. Contienen del 11 al 18% de cromo y del 3 al 27% de níquel, combinan su alta resistencia mecánica y su dureza con la resistencia a la corrosión. Pueden ser endurecidos por tratamiento de solución así como por envejecimiento (Farrar, 2004).

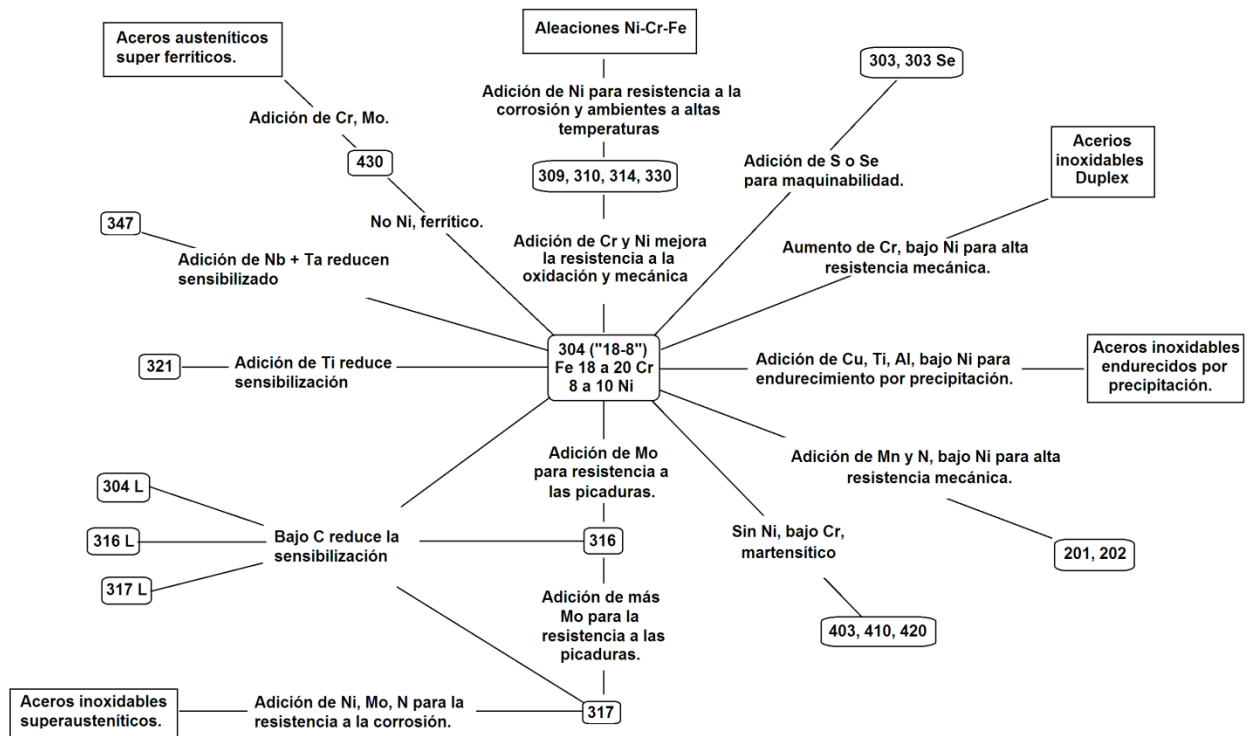


Figura 1.1. Clasificación de aceros inoxidables (Tomado de British Library Cataloguing-in-Publication Data, 2008).

Aceero inoxidable Duplex. Los aceros dúplex tienen una estructura de recocido, la cual típicamente consiste de partes iguales de austenita y ferrita. Contienen del 18 al 29% de cromo, del 3 al 8% de níquel y otros elementos, particularmente nitrógeno y molibdeno. Estos aceros presentan una alta resistencia a los cloruros en corrosión bajo esfuerzo, también tienen excelente resistencia a la corrosión por picadura y hendiduras (crevice). Los tipos 329 y 2205 son aceros grados dúplex (Farrar, 2004).

Aceros inoxidables martensíticos. La serie 400 tiene una cantidad de cromo que va de 11 al 18%, puede o no tener adiciones de níquel u otros elementos. Este tipo de aceros son magnéticos y son endurecidos por tratamiento térmico (Farrar, 2004).

Aceros inoxidables ferríticos. Estos se clasifican en la serie 400 que contiene del 11 al 27% de cromo y poco o nada de níquel. Pueden ser endurecidos por tratamiento térmico y solo moderadamente endurecidos por trabajo en frío. Tienen moderada

ductilidad y resistencia a la corrosión. Estos aceros son relativamente débiles a alta temperatura y pueden tener poca rigidez (Farrar, 2004).

Aceros inoxidables Auténticos. Estos aceros que contienen cromo y níquel son clasificados en la serie 300 y los que contienen cromo, níquel y manganeso, se les asigna la serie 200. Algunas características de este grupo son: su capacidad de ser endurecidos por trabajo en frío pero no por tratamiento térmico y no son magnéticos en condiciones de recocido esencialmente, pero se convierten ligeramente en magnéticos debido al trabajo en frío. (Farrar, 2004).

Estos aceros tienen una buena resistencia a la corrosión en varios ambientes, resisten el ataque de la atmósfera, de gases industriales y químicos y presentan buena resistencia a altas temperaturas lo que les permite su amplio uso en estas condiciones. También son seleccionados entre los principales materiales para su uso en temperaturas extremadamente bajas debido a que no se fragilizan como otro tipo de aceros (Farrar, 2004).

El acero inoxidable 304L, el cual se empleó en este trabajo, es de los aceros inoxidables más ampliamente usados debido a su resistencia al sensibilizado*, por su bajo contenido de carbono (la designación L viene de Low Carbon), seguida por su soldabilidad. Su uso es recomendado en ciertos ambientes corrosivos en partes que no sean recocidas después de la fabricación de una soldadura. Generalmente se limita su servicio en temperaturas mayores a 425°C.

Una composición típica de estos aceros es la que se presenta en la tabla 1.1.

* Vid. *Infra*. Revisar apartado 1.5 Sensibilizado por deformación, p.16.

Tabla 1.1. Composición química de un acero 304L. (Farrar, 2004)

% C	% Mn	% P	% S	% Si	% Cr	% Ni	% N
0.030	2.00	0.045	0.030	1.00	18.0	8.0	0.10
Max	Max	Max	Max	Max	20.0	12.0	Max

El acero 304L es ampliamente usado por su resistencia mecánica, maquinabilidad y resistencia a la corrosión en la industria alimenticia, de bebidas, farmacéutica, química y nuclear, también en transportes y en la construcción. El principal usuario de este material es la industria del vino, en donde la habilidad de mantener la limpieza asegura la consistencia de la producción y un gasto mínimo. También se le da uso médico y en ambientes domésticos. Este grado se ha utilizado ampliamente en la construcción de las instalaciones de reprocesamiento de combustible nuclear (Farrar, 2004).

1.2 Acero inoxidable en la Industria Nuclear

Los aceros inoxidables son empleados en la industria nuclear en los reactores de agua en ebullición (BWR) y en los reactores de agua presurizada (Pressure Water Reactor, PWR), en tubos, bombas, así como en los componentes internos de la vasija del reactor de plantas nucleares tipo BWR, así mismo como recubrimiento de aceros de baja aleación y en áreas de grandes componentes que se encuentran en contacto con el fluido refrigerante (British Library Cataloguing-in-Publication Data, 2008) (Hecker et al., 1982).

Los aceros austeníticos son susceptibles en algún grado al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ambiente de cloruros.

Reactores Nucleares BWR y PWR

Un esquema del reactor BWR se muestra en la figura 1.2. En la vasija del reactor (1) se producen las reacciones nucleares de los combustibles (2) a base de óxido de uranio enriquecido, que producen calentamiento del agua, la cual se encuentra presurizada. Al calentarse esta, en la parte superior se transforma en vapor y sale por la línea principal (6) de vapor hacia las turbinas generadoras de energía (10). Este

vapor se condensa en el condensador (12), el cual es enfriado por agua de servicio la cual puede ser agua del mar o agua dulce (13) (Arganis Juárez, Evaluación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ambientes de reactores nucleares tipo BWR., 2010).

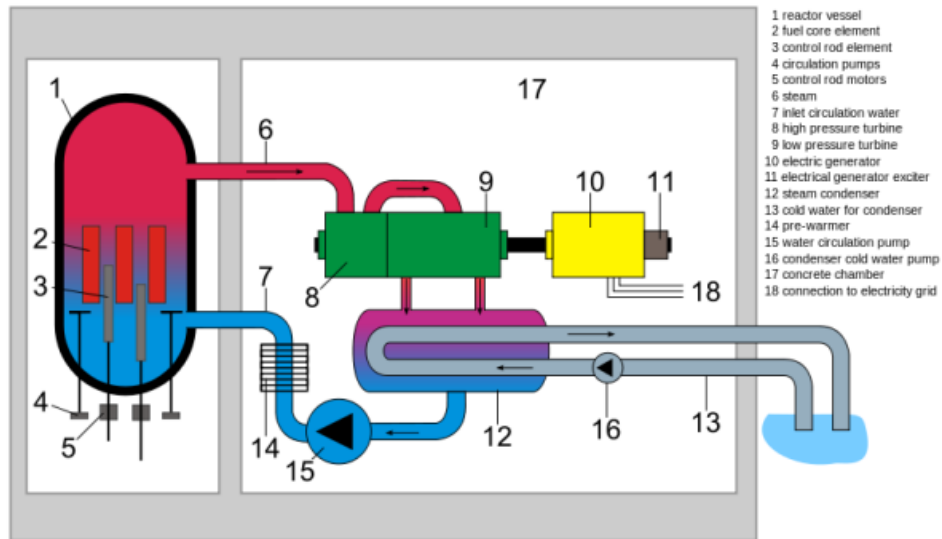


Figura 1.2. Esquema de un reactor BWR (Steffens Robert, 2004).

En el reactor PWR, figura 1.3, al igual que en el reactor BWR, la fisión ocurre en el núcleo del reactor (1). En el sistema primario (rojo), el agua se calienta en el interior de la vasija del reactor (3) en contacto con el combustible caliente y a continuación pasa a través de miles de tubos de generación de vapor (5) e impulsada por bombas regresa a la vasija del reactor. Un presurizador (4) mantiene el sistema primario a alta presión (Pág. Web, Nov., 2015).

El agua en el sistema secundario (azul/verde) es calentada por el agua del sistema primario fuera de los tubos de generación de vapor y luego se transforma en vapor. Un conjunto de tubos (7) lleva este vapor a la turbina (8), por lo que esta se pone en movimiento, transformando parte de la energía térmica del vapor a presión en energía mecánica (Pág. Web, Nov., 2015).

A la salida de la turbina, el vapor entra al condensador (10), donde el vapor se transforma en líquido nuevamente, para posteriormente regresar a los generadores de

vapor, mediante las bombas de extracción de condensado (11), el sistema secundario es un circuito cerrado (Pág. Web, Nov., 2015).

La energía mecánica de la turbina acciona el generador (9), la corriente eléctrica se alimenta a un transformador (14), el sistema de refrigeración (13) asegura el enfriamiento del agua en el condensador secundario, con agua fresca tomada de un río o el océano cercano (Pág. Web, Nov., 2015).

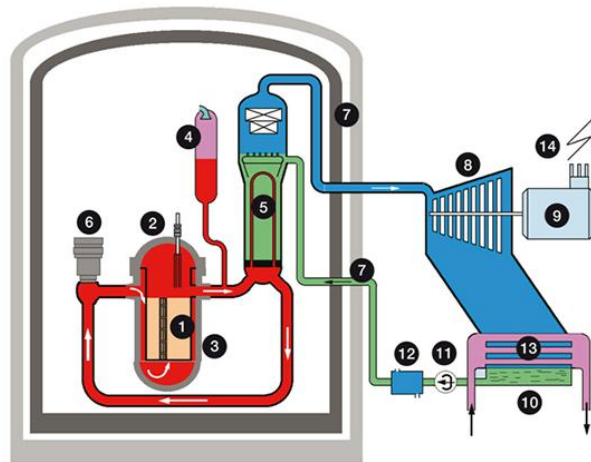


Figura 1.3. Esquema de un reactor PWR (Pág. Web, Nov., 2015).

En la industria nuclear los grandes componentes están hechos por forja o laminación de acero al carbono de alta resistencia y ensamblados con soldadura.

En los reactores nucleares, las superficies son unidas con acero inoxidable (308L) o con aleaciones base níquel, por el proceso de arco eléctrico, en la búsqueda de la menor emisión de productos corrosivos.

Como ejemplo el revestimiento (cladding) se utiliza en la vasija de presión del reactor que es de acero al carbono, se aplica usando un proceso de soldadura de acero inoxidable el cual consiste de dos o tres capas dependiendo del espesor estimado, en la primer capa se usan bandas con 24% Cr y 12% Ni, siendo estas un depósito. La segunda capa, y posiblemente las subsecuentes capas, son producidas con una capa de 20% Cr y 10% Ni (British Library Cataloguing-in-Publication Data, 2008).

Los componentes pesados están fabricados de aceros de baja aleación revestidos completamente con aceros inoxidable, mientras que los tubos primarios están fabricados de acero inoxidable. Este tipo de diseño requiere soldadura de boquillas de acero de baja aleación para tubos de acero inoxidable austeníticos o ferro-austeníticos (British Library Cataloguing-in-Publication Data, 2008).

La degradación de materiales estructurales en plantas nucleares es un asunto de gran importancia para este sector por muchos motivos, principalmente por la seguridad que debe mantenerse, así como los retos operacionales y aspectos económicos que ello involucra. Es por esto que la vigilancia y evaluación de estos materiales debe mantenerse en constante atención (Ford, 2007).

En la literatura se han reportado incidentes de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC) en soldaduras de acero austenítico, 304 y 304L, que forman los anillos de la envoltura del núcleo de un reactor de agua en ebullición (BWR) (Suzuki, y otros, 2009).

Otros asuntos de interés para la industria nuclear, es el presentado por Nakane (2017), en el cual se han realizado inspecciones con el fin de evaluar la integridad de la planta nuclear posterior al terremoto de julio de 2007. En ese trabajo se buscó determinar el nivel de deformación plástica introducida en los componentes y si esta no afecta la fatiga de bajo ciclo.

1.3 Deformación en frío del acero inoxidable 304L

La deformación en frío de los aceros inoxidable austeníticos, en ocasiones es de las operaciones finales dentro del proceso de su manufactura en distintas industrias, y estos componentes están expuestos a varios grados de deformación, sin embargo, esto llega a ser perjudicial para este material puesto que se ven afectadas algunas de sus propiedades, lo cual impide que este pueda continuar con su correcto funcionamiento.

Los procesos de deformación son de interés en la industria nuclear ya que al ser mayores al 8% estos afectan la fatiga de bajo ciclo en los aceros inoxidable

(Nakane, 2017); una forma de evaluar el efecto de este proceso es mediante parámetros como dureza de la superficie, debida a transformaciones de fase la cual es evaluada mediante técnicas de corrientes de Eddy, difracción de rayos X, así como medidas de ferrita. También propone la evaluación del estado de esfuerzos en la superficie mediante el método de anisotropía magnética, ruido Barkhausen, etc.

Al presentarse el endurecimiento por deformación en los aceros inoxidable ocurre un cambio en sus propiedades mecánicas: el límite elástico aumenta y la elongación disminuye lo que se presenta en la figura 1.4.

El endurecimiento por deformación es causado por la interacción entre dislocaciones y barreras que impiden su movimiento a través de los cristales de la red (Dieter, 1961).

Un concepto de dislocaciones, que explica el endurecimiento por deformación, es la idea de dislocaciones apiladas sobre planos de deslizamiento en las barreras del cristal. El apilamiento produce un esfuerzo posterior, el cual se opone al esfuerzo aplicado sobre el plano de deslizamiento (Dieter, 1961).

Las partículas de precipitados microscópicos y los átomos de otros elementos pueden servir como barreras. Dichas barreras surgen del hecho que el deslizamiento de dislocaciones sobre planos de deslizamiento que se intersectan con otros para producir una nueva dislocación que no está en la dirección de deslizamiento. La dislocación de baja movilidad actúa como barrera al movimiento de dislocaciones hasta que el esfuerzo aumenta lo suficiente para romper dicha barrera (Dieter, 1961).

Otro mecanismo de endurecimiento por deformación ocurre con el movimiento de dislocaciones en el plano de deslizamiento cortado a través de otras dislocaciones que intersectan el plano, esto se conoce como intersección de bosque de dislocaciones (Dieter, 1961).

Cerca del 10% de la energía empleada para la deformación en frío es almacenada debido a la generación e interacción de dislocaciones durante el deformado en frío, una consecuencia del aumento de la energía interna es el aumento de la reactividad del material (Dieter, 1961).

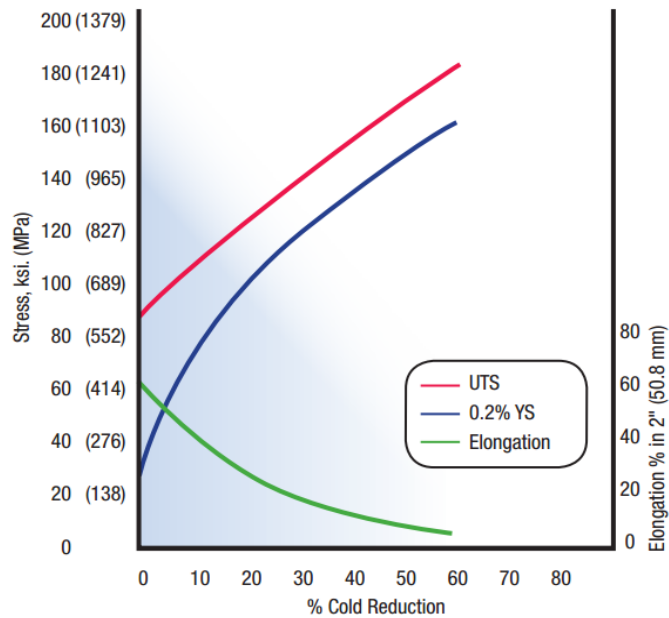


Figura 1.4. Propiedades mecánicas del acero 304/304L en función de la deformación en frío (Tomado de AK Steel).

El trabajo en frío sobre un acero inoxidable 304L presenta un cambio en su curva de esfuerzo-deformación de acuerdo con lo reportado por Milad et al., (2008), el cual se muestra en la figura 1.5.

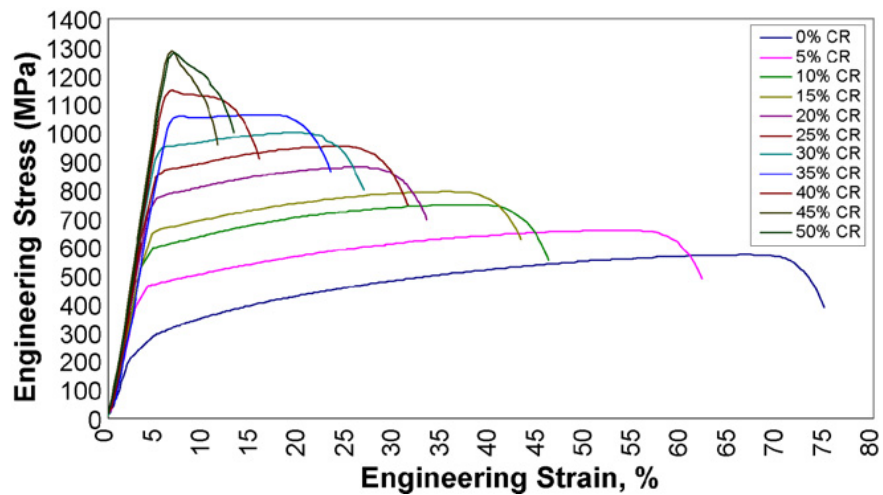


Figura 1.5. Efecto del trabajo en frío en el acero 304 (Tomado de Milad et al., 2008).

Durante el proceso de deformación en frío de un acero inoxidable austenítico, se presentan algunos fenómenos como son la transformación de la fase matriz, austenita (γ) a martensita (α'), siendo esta última inducida por deformación, y la formación de esfuerzos residuales en la superficie del material (Kamachi & Pujar, 2002).

Al estar presente esta segunda fase, aunque no se transforma en su totalidad pero si parcialmente, proporciona otras características al material, esto lo hace menos resistente a la corrosión por el incremento de sitios activos anódicos (Kamachi & Pujar, 2002).

Asimismo, aumenta la energía de las fallas de apilamiento y con ello el número de defectos y dislocaciones en el material, lo cual afecta la cinética de difusión de los elementos aleantes y los defectos de la estructura dependen del nivel del trabajo en frío (Kamachi & Pujar, 2002).

1.4 Fases y su transformación de los aceros inoxidables

Los elementos gamágenos en los aceros inoxidables austeníticos, puede expresarse en términos del contenido equivalente de níquel (Ni) y cromo (Cr), los cuales pueden representarse por ecuaciones que involucran la composición química del acero. Algunas fases presentes a alta temperatura de estos aceros también se encuentran a

temperatura ambiente debido a ajustes en la composición química o rápidos enfriamientos (George & Hasan, 2002).

La adición de níquel a los aceros con 18% de Cr, permite que el campo de la austenita se amplíe, por lo tanto, aumenta la cantidad de austenita presente en la solución y disminuye la temperatura M_s^\dagger . Cuando el Ni se encuentra en 8% la M_s está debajo de la temperatura ambiente y la austenita estable es retenida después del enfriamiento. El molibdeno (Mo) promueve la formación de intermetálicos en partículas de fase sigma (σ) que causa fragilización a temperatura ambiente. Otros elementos de aleación aumentan la tendencia a la formación de ferrita delta (George & Hasan, 2002).

También en ciertos intervalos de temperatura, ocurre la formación de carburos de grado inestable, los cuales son del tipo $M_{23}C_6$ donde M puede ser Cr, Fe, Mo y Ni, sin embargo, el más formado es el de Cr (George & Hasan, 2002).

Mientras que los carburos de grado estable, son formados por la adición de titanio (Ti) y niobio (Nb); estos toman la forma TiC y NbC o puede formarse un carbosulfuro $Ti_4C_2S_2$. Los cuales retardan la precipitación de carburos de cromo (George & Hasan, 2002).

Algunas fases intermetálicas se forman debido al contenido de elementos de transición A tales como (Fe, Ni, Mn, Co) y B del tipo (Cr, Ti, V) para formar intermetalicos que van del intervalo de A_4B a AB_4 . Estos intermetalicos dan lugar a la formación de fases como la sigma (σ) y carburos (George & Hasan, 2002).

La fase sigma tiene una estructura centrada en el cuerpo, su precipitación en los aceros inoxidable austeníticos depende de la composición química de la austenita residual después de la precipitación de carburos y nitruros los cuales siempre se forman primero. El Cr, Mo, Ti y Nb promueven la formación de esta fase mientras que el Si aumenta la velocidad de precipitación (George & Hasan, 2002).

[†] La temperatura M_s (del inglés Martensite start) es la temperatura a la cual inicia la transformación martensítica, mientras que M_d se refiere a la temperatura de deformación (Martensite deformation) y M_f se refiere al término de la transformación (Martensite finish).

Los carburos de la forma $M_{23}C_6$ son precipitados con estructura cúbica centrada en las caras, su precipitación es extremadamente perjudicial para la corrosión localizada (George & Hasan, 2002).

La transformación de austenita (γ) a martensita (α') puede ocurrir ya sea en la condición de tratamiento de solubilización cuando la temperatura M_s está por encima de la temperatura ambiente o puede ocurrir durante la refrigeración en las aleaciones más estables en el que la M_s está por debajo de la temperatura ambiente (George & Hasan, 2002).

La martensita se puede formar también por deformación, por encima de la temperatura ambiente en el caso de aceros inestables y por debajo de la temperatura ambiente en el caso de aceros estables, dependiendo de la temperatura M_d , la cual es una ecuación que depende de la composición del acero y se muestra a continuación: (George & Hasan, 2002)

$$M_s(^{\circ}C) = 1302 - 42(\%Cr) - 61(\%Ni) - 33(\%Mn) - 28(\%Si) - 1667(\%C + \%N) \quad (1)$$

$$M_d(^{\circ}C) = 413 - 462(\%C + \%N) - 0.2(\%Si) - 8.1(\%Mn) - 13.7(\%Cr) - 0.5(\%Ni) - 18.5(\%Mo) \quad (2)$$

Esta transformación no se clasifica como de nucleación y crecimiento, se define como una transformación que no requiere de difusión de los átomos involucrados en ella y por lo tanto el producto de la transformación es inherente a la composición de la fase de la cual proviene (Gachuz Mendez, 1991).

Las principales características de la transformación martensítica son las siguientes: (Gachuz Mendez, 1991)

- a) La transformación martensítica se lleva a cabo en estado sólido, sin involucrar difusión. La martensita (α') que se forma a partir de una fase ordenada y esta también es ordenada.
- b) Existe una deformación superficial asociada a la transformación. La superficie se deforma de manera similar a la observada en un cristal mecánicamente maclado.

- c) Tiene morfología de placas lenticulares, listones, placas anguladas o agujas, dependiendo de la composición química del material.
- d) La interfase planar que separa las redes cristalinas de la fase primaria, austenita (γ), y la martensita (α'), es conocida como plano de hábito y está relacionada a la fase primaria, siendo constante para una determinada aleación. El plano de hábito es un plano que es común a austenita y martensita, en el cual todas las direcciones y separaciones angulares en el plano no varían durante la transformación. Este plano sobre el que se forman placas de martensita, se supone también es un plano sin deformación invariante. La deformación macroscópica en la formación de una placa martensítica es un cizallamiento paralelo al plano habitual más una deformación simple de tensión o compresión perpendicular al plano habitual.
- e) Existe una orientación cristalográfica definida entre la red atómica de la fase original y la martensítica.
- f) Se origina cuando la fase original se enfría por debajo de la temperatura M_s , y la cantidad de transformación se incrementa con el descenso de temperatura hasta alcanzar M_f .
- g) En la mayoría de las aleaciones la transformación toma lugar muy rápidamente, y dependiendo solo de la temperatura.
- h) La transformación puede ser inducida algunas veces por arriba de la temperatura M_s , deformando la fase original. La temperatura más alta a la cual la martensita (α') puede formarse por deformación es llamada temperatura M_d . La morfología y estructura cristalina de la martensita por deformación puede o no ser igual a la martensita formada térmicamente.
- i) La reacción martensítica es reversible en el sentido de que una configuración atómica inicial puede ser obtenida repetidamente.

La estructura cristalina de la martensita (α') obtenida por temple de la fase austenítica (γ) en aceros al carbono es tetragonal centrada en el cuerpo (body center tetragonal, bct) la cual se puede considerar como una red ferrítica (α) con uno de sus ejes alargados (Gachuz Mendez, 1991).

Una condición para que la reacción se lleve a cabo es que la energía libre de la martensita (α') sea menor que la de austenita (γ) (Gachuz Mendez, 1991).

La martensita α' presenta propiedades magnéticas y de acuerdo con lo reportado por Gachuz Mendez, (1991) el método más preciso y rápido para determinar la fracción volumen de martensita α' inducida por deformación es utilizando una balanza magnética.

Cuando un cristal de martensita se forma sobre una superficie lisa, esta presenta un relieve. La superficie no es irregular pero el ángulo de inclinación de levantamiento tiene un valor definido, el cual depende de la orientación del cristal (Gachuz Mendez, 1991).

La deformación plástica de la matriz tiene un efecto sobre la formación de la martensita, el cual es principalmente aumentar la magnitud de las deformaciones internas y hacer más fácil la nucleación de la misma. A continuación, se presentan algunos factores que influyen en esta transformación: (Gachuz Mendez, 1991)

- La presión es un factor que determina el estado de la materia, ya que al aumentar se afecta la distancia interatómica y la disminución en el contenido de vacancias, producirá los sitios de nucleación para la transformación y provocará una disminución en la temperatura M_s . Un esfuerzo tensil hará aparecer el efecto de una presión negativa y como consecuencia un aumento en la temperatura de transformación. Así la transformación es inducida por la aplicación de un esfuerzo tensil a una temperatura arriba de M_s . La transformación martensítica se produce como una deformación de la red del cristal de austenita (γ), esta deformación es provocada por una deformación cortante (Gachuz Mendez, 1991).

Como en el trabajo de Wade, Gonzalo, y Bastian (2010), se mostró que diferentes mecanismos de deformación predominan en diferentes orientaciones de esfuerzos de corte con respecto a la red cristalina y consecuentemente diferentes velocidades de endurecimiento por deformación son logradas. Algunos granos son adecuadamente orientados para la deformación, y sufren

más deformación en direcciones particulares que sus granos vecinos en una distribución local de sus esfuerzos locales heterogéneos.

- Efecto autocatalítico. Una placa de martensita produce un campo de esfuerzo en los alrededores de la austenita, y conociendo que la transformación es inducida por deformación, el campo de esfuerzo es acompañado de una energía cinética muy grande y por lo tanto aumenta la transformación (Gachuz Mendez, 1991).
- Defectos de la red antes de la transformación. A mayor cantidad de vacancias es menor la energía necesaria para la transformación. En el caso de las dislocaciones de borde se presentan dos regiones, de alta y de baja densidad atómica, lo cual da lugar a esfuerzos de tensión y compresión, estos pueden promover la nucleación de la fase martensítica. Estas dislocaciones producen las distintas orientaciones dentro de los granos, así como subestructuras producidas en la deformación como se reporta por Coello et al., (2009).

Existe otra propuesta la cual consiste en que α' se forma vía una fase intermedia –hexagonal compacta- (hexagonal close packed, hcp), la cual se denomina martensita ε : $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$. También se menciona que las fases martensíticas ε y α' se forman independientemente la una de la otra. Algunos tipos de martensita pueden formarse directamente por la generación sistemática y movimiento de extensas dislocaciones (K. de, Speer et al., 2006).

- Las fallas de apilamiento son defectos tridimensionales en los planos donde se da un error en la secuencia normal de anclaje en una red atómica. Estas fallas son sitios aptos para la nucleación de la martensita, más aún cuando se presenta una deformación, la cual provoca dislocaciones. K. de, Speer et al., (2006) proponen que la fase ε -martensita se forma de la superposición de las fallas de apilamiento en cualquier otro plano $\{111\}_\gamma$ por el paso de dislocaciones parciales, reporta la formación de α' -martensita en las intersecciones entre dos bandas de corte.

- Un borde de grano se considera como un sitio preferencial para nucleación de la martensita porque se le puede catalogar como un defecto de red muy extenso (Gachuz Mendez, 1991).

Las intersecciones de las bandas de corte en la austenita metaestable son consideradas como sitios de nucleación para la martensita inducida por deformación. Típicamente, las transformaciones de la fase base ocurren antes de que la deformación plástica tenga lugar por la multiplicación de las dislocaciones o por maclado (twinning.) (Hecker, Stout, Staudhammer, & Smith, 1982).

Olson y Cohen, (1975) han asumido como mecanismo dominante la intersección de estas bandas como núcleos inducidos por deformación, desarrollaron una expresión que relaciona la fracción de volumen de martensita y la deformación plástica, esta relación se expresa de la siguiente forma:

$$f^{\alpha'} = 1 - e^{\{-\beta[1-e^{(-\alpha\epsilon)}]^n\}} \quad (3)$$

Donde $\beta = \frac{\overline{v}^{\alpha'} K}{(\overline{v}^{sb})^n} p \quad (4)$

es proporcional a la probabilidad que la intersección forme un embrión.

α : define el curso de la formación de las bandas de corte.

\overline{v}^{sb} ; valor promedio del volumen de las bandas de corte.

n ; aproximación del número de intersecciones.

K ; está relacionado con el tamaño de grano.

p ; probabilidad de que una intersección produzca un embrión.

1.5 Sensibilizado por deformación

El concepto de sensibilizado se refiere a la precipitación intergranular de carburos de cromo en conjunto con la reducción del contenido de cromo en las zonas adyacentes a los bordes de grano. Cuando el acero inoxidable austenítico se encuentra en condiciones de sensibilizado, este es susceptible a fenómenos de corrosión intergranular (Intergranular Corrosion, IGC) (Parvathavarthini, 2002).

El grado de sensibilizado (Degree Of Sensitization, DOS) está influenciado por parámetros como:

Composición Química: el contenido de carbono (C) y cromo (Cr) son variables predominantes en el control del sensibilizado, así como la segregación del silicio (Si) en los bordes de grano. El contenido de nitrógeno (N) disminuye la difusión del cromo (Cr) y retarda la nucleación de carburos. Para disminuir el efecto del carbono (C) se adicionan titanio (Ti) y niobio (Nb) (Parvathavarthini, 2002).

Tamaño de grano: La precipitación de los carburos de cromo tiende a localizarse en los borde de grano debido a que son zonas de alta energía. Un aumento en el tamaño de grano, aumenta el área de bordes de grano y hay una menor oportunidad de formar una red continua de carburos de cromo. Además, el cromo tiene que difundirse una distancia menor en un grano más fino, por lo tanto la posibilidad del sensibilizado es reducida (Parvathavarthini, 2002).

Deformación en frío: La formación de martensita inducida por deformación en el acero inoxidable austenítico, es peligrosa ya que la velocidad de difusión del carbono (C) y cromo (Cr) en esta fase es mayor. Se ha reportado que el incremento de la cinética de sensibilizado en deformaciones del 5% al 15% y disminuye a mayores niveles de deformación. Este proceso ocasiona mayor densidad de dislocaciones en los bordes de grano que en la matriz, y estos defectos en la estructura así como fallas de apilamiento mejoran en general la difusión de los elementos aleantes y como resultado un sensibilizado más rápido. Deformación a temperatura del nitrógeno líquido produjo dos fases de tamaño de subgrano, martensita (α') / austenita (γ) las cuales demostraron un comportamiento casi instantáneo de sensibilizado/desensibilizado (Parvathavarthini, 2002).

1.6 Agrietamiento por Corrosión bajo esfuerzo en el acero inoxidable 304L

Gran parte de la problemática en los reactores BWR y PWR, hasta la década de los ochentas, fue el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (Stress Corrosion Cracking, SCC). De acuerdo a estudios realizados, el agrietamiento corresponde a más de 45%

de los problemas de corrosión reportados en reactores tipo BWR (Arganis Juárez, Evaluación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ambientes de reactores nucleares tipo BWR., 2010; apoyado en Martínez E., 1993).

Para que se lleve a cabo el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo es necesaria la combinación de algunas variables como son los esfuerzos de tensión, el ambiente, la composición química y la microestructura; de los cuales se presenta su relación en la figura 1.6.

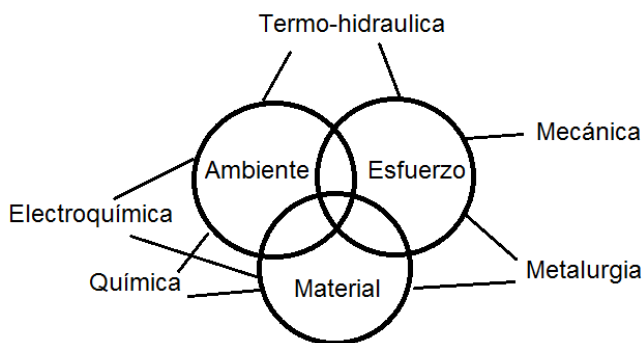


Figura 1.6. Esquema que muestra la relación entre las variables que promueven el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo y las disciplinas involucradas (Tomado de Ford, Technical and management challenges associated with structural materials degradation in nuclear reactors in the future., 2007).

La problemática surgió por el uso del acero 304, que al ser sometido a procesos térmicos como soldaduras o procesos de manufactura, ocasionan el sensibilizado[‡] de este material (Arganis Juárez, Evaluación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ambientes de reactores nucleares tipo BWR., 2010).

El agrietamiento asistido por el ambiente (Environmental Assisted Cracking, EAC), incluye a todos los procesos donde se genera agrietamiento, asociados con esfuerzos, materiales y medios específicos (Arganis Juárez, Evaluación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ambientes de reactores nucleares tipo BWR., 2010).

Este trabajo se enfoca en el estudio de los esfuerzos estáticos que generan agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC), así como de los esfuerzos de

[‡] Vid supra Revisar apartado 1.5 Sensibilizado por deformación, p16.

compresión que pueden romper capas pasivas aunque son pocos frecuentes y esfuerzos de tensión que pueden ocasionar agrietamiento por corrosión bajo tensión, según el mecanismo:

- ✓ Intergranular: Agrietamiento Intergranular por Corrosión bajo Esfuerzo (Inter Granular Stress Corrosion Cracking, IGSCC) (Arganis Juárez, Evaluación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ambientes de reactores nucleares tipo BWR., 2010).
- ✓ Transgranular: Agrietamiento Transgranular por Corrosión bajo Esfuerzo (Trans Granular Stress Corrosion Cracking, TGSCC) (Arganis Juárez, Evaluación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ambientes de reactores nucleares tipo BWR., 2010).

Otro fenómeno que ocurre en las plantas cuyos envolventes del núcleo están construidas con acero 304L, es que al someter este componente a flujo neutrónico, neutrones rápidos y energías mayores a 1 Mega electron Volt (MeV) se incide en el material y se produce segregación inducida por radiación (RIS), la cual produce un empobrecimiento en el límite de grano de Cr, Fe, Mo y Ti, y un enriquecimiento de Si, P y N, mencionado por Arganis Juárez (Evaluación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ambientes de reactores nucleares tipo BWR., 2010; apoyado en Andresen P. L., 1992).

El agrietamiento por SCC en especial el agrietamiento intergranular de los acero inoxidable austeníticos IGSCC es el proceso de corrosión más importante que afecta el comportamiento en el servicio de estos materiales. Dentro de los factores ambientales que le perjudican son: la zona afectada por el calor en los tubos unidos mediante procesos de soldadura, los altos esfuerzos de tensión, ambientes corrosivos, la sensibilización del material, el oxígeno disuelto, la elevada intensidad de esfuerzos y la alta fluencia electrónica, todos presentes simultáneamente (García, Martín, De Tiedra, Heredero, & Aparicio, 2001) (Arganis Juárez & Malo T., Effect of strain and the degree of sensitization in TGSCC susceptibility of stainless steel in high temperature water., 2003).

Con el fin de detectar la susceptibilidad al ataque intergranular se ha propuesto como método la reactivación potencio cinética (EPR) de los aceros inoxidable pasivados electroquímicamente. Esta técnica ha sido usada como ensayo cuantitativo no destructivo como medida de la sensibilización en soldaduras en aceros inoxidable soldables AISI 304 y 304L en tuberías usadas en reactores BWR. Se ha encontrado que la sensibilización hace a la tubería susceptible a IGSCC en agua a alta temperatura (289°C) (Majidi & Streicher, 1984).

Arganis Juárez y Malo T., (2003) apoyado en Angeliu T. M. (2001), mencionan que en la caracterización de la envolvente del núcleo agrietado de acero grado 304 L, este no fue térmicamente sensibilizado, pero contiene una cantidad significativa de trabajo en frío, una alta densidad de dislocaciones en la zona afectada por el calor de la soldadura y evidencia para la forma W del perfil de contenido cromo. Otra teoría es la presencia de fluoruros y óxidos precipitados del proceso Shield Arc Welding (SAW), los cuales podrían disolverse y aumentar la rapidez de crecimiento de grieta.

Suzuki et al., (2009) presentan factores del SCC en aceros auténticos inoxidable de bajo carbono; algunos de estos factores de inicio han sido evaluados con ensayos de carga constante y de viga doblada, con lo cual se identificó que la grieta inicia como TGSCC de la superficie maquinada y se propaga como IGSCC. En cuanto al crecimiento de grieta se evaluó el potencial de corrosión, el cual disminuyó conforme crece la grieta; y el factor de intensidad de esfuerzo, del cual depende la rapidez de crecimiento de grieta por SCC, ambos en condiciones normales de la química del agua del reactor

Nakano et al., (2010) reportan que en ambiente de agua a alta temperatura los valores de dureza críticos, para que un acero 304 deformado presente susceptibilidad a TGSCC son de 270 de Dureza Vickers (HV). En cuanto al alto contenido de P se observó una distribución planar de dislocaciones y un efecto dañino sobre la resistencia a SCC mientras que si el contenido de Si es menor que 0.1% tiene efectos positivos sobre la resistencia a SCC.

Por otro lado Huang et al., (2013) concluyen que la difusión del azufre (S) a lo largo de los bordes de grano de la zona de dilución, disminuye la resistencia de los bordes de grano y la resistencia al SCC en las aleaciones A52 y A508 y que además del Cr, la concentración de deformación localizada puede jugar un rol importante en la resistencia al SCC.

La deformación en el material soldado tiene un gran impacto sobre la resistencia al SCC ya que como menciona Arganis Juárez y Malo T., (2003) apoyados en Angeliu T. M. (2001) el material endurecido por trabajo en frío del acero 304 produce un incremento en las dislocaciones en los bordes de grano, aumentando el número de sitios de nucleación de carburos y aumentando la difusividad de cromo, de esta forma favoreciendo la precipitación de carburos.

En el trabajo presentado por Suzuki, y otros, (2009) se muestra que las bandas de deslizamiento creadas por el trabajo en frío presentan una baja resistencia a la corrosión. En ambientes de agua a alta temperatura y oxígeno disuelto, generalmente una pequeña cantidad de iones de impureza se concentra en la punta de la grieta. De esta forma la corrosividad de la punta de grieta se vuelve significativa porque acelera la corrosión en las bandas de deslizamiento.

También se ha encontrado que el trabajo en frío produce una rapidez de crecimiento de grieta elevada a altos potenciales electroquímicos que son iguales a los observados en acero inoxidable sensibilizados a bajos potenciales (Andersen, Young, Catlin, & Horn, 2002).

De acuerdo con Andersen et al., (2002), hay muchas razones para preocuparse del efecto del trabajado en frío sobre el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, la mayor razón involucra el efecto de la deformación por contracción en la zona afectada por el calor de las soldaduras, ya que muchas de las grietas ocurren cerca de la línea de fusión, por lo que la deformación residual debe de jugar un papel principal.

Los resultados reportados por Andersen et al., (2002) han mostrado que los picos de deformación están más cercanos a la línea de fusión de la soldadura y en un intervalo

de 8% a 20% de “deformación equivalente a la temperatura ambiente”. Los picos de sensibilización térmica en aceros inoxidable de tubería 304 y 316 no ocurren cerca de la línea de fusión, sino típicamente entre 5 a 10 mm de distancia de la línea de fusión, donde el papel de la deformación residual es mucho menos pronunciado o despreciable, ya que su contribución en el caso de tuberías es pequeña. La deformación residual actuando sinérgicamente con los altos potenciales de corrosión es un factor dominante en la susceptibilidad a la IGSCC de los materiales grado L.

Por otro lado, Ehrnsten, (2001) también reportó valores de deformación de 20% en soldadura de tuberías de acero 316L en un BWR, obtenidos mediante la técnica de EBSD. Sin embargo, la evidencia más reciente de muestras retiradas de fallas en la envolvente del núcleo de un reactor BWR (Suzuki et al., 2009) mostraron una zona superficial altamente deformada en donde el inicio de la grieta es en forma transgranular de alrededor de 300 μm y la posterior propagación de la grieta en forma intergranular dentro del material con poca deformación, en acero 304L, como se muestra en la figura 1.7.

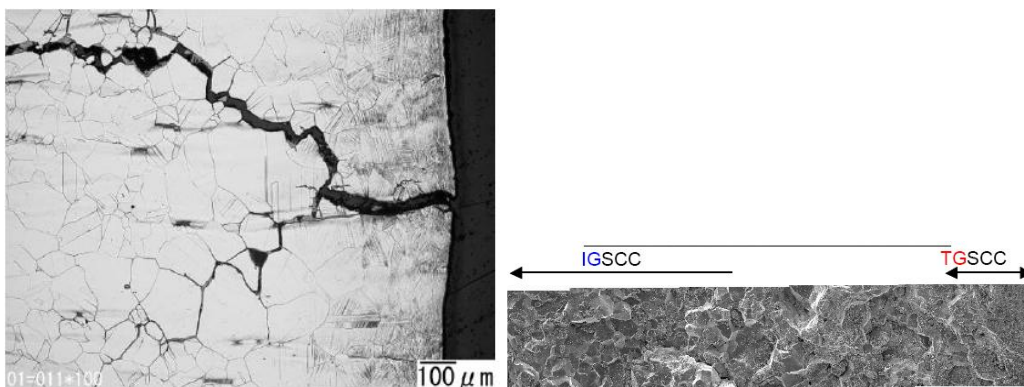


Figura 1.7. Zona de deformación residual e inicio de grieta TGSCC y propagación IGSCC (Tomado de Suzuki, y otros, 2009).

Este hecho evidencia la importancia de la deformación residual como promotor del SCC en los reactores BWR, independientemente de su origen, ya sea por efecto de las soldaduras, maquinado o tratamientos superficiales.

Acero Inoxidable 304L en Tiosulfato de Sodio.

Una vía de producción del tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) es mediante la oxidación aérea del azufre producido por las bacterias reductoras de sulfato en las partes anaeróbicas locales de los sistemas. En la industria nuclear se han encontrado incidentes de agrietamiento en aceros inoxidable austeníticos sensibilizados, a los cuales se les asocian los casos de corrosión intergranular bajo esfuerzo en ambientes de reactores PWR que contienen especies con sulfuro, dicho compuesto puede estar presente debido a la contaminación de tubos por aceites, por el dióxido de azufre de la atmósfera, por agentes antifricción, así como por la degradación de resinas de intercambio iónico (Wells, Stewart, Davidson, Scott, & Williams, 1992).

Se ha encontrado que soluciones neutras muy diluidas de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ inducen agrietamiento, y sus velocidades (del orden de $8 \mu\text{ms}^{-1}$) son mayores que las densidades de corriente que las del material base, lo cual implica que el tiosulfato estimula la disolución anódica de las regiones empobrecidas de cromo (Wells, Stewart, Davidson, Scott, & Williams, 1992).

Mediante pruebas de deformación a velocidad lenta en ambientes de tiosulfato de sodio diluido, realizadas por Wellset al., (1992) y Watanabe et al., (1998), se ha detectado agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo del acero inoxidable 304, los primero reportaron que el agrietamiento inició como consecuencia de la deformación no uniforme alrededor de los bordes de grano.

Gómez Duran & Digby D., (2006) usaron muestras de tensión compactadas de un acero inoxidable 304 sensibilizado y distintos niveles de factor de intensidad de esfuerzo K_I en una solución de tiosulfato a 0.5 M, que se evaluaron mediante la técnica de ruido electroquímico. El mecanismo propuesto para explicar el comportamiento del acoplamiento de datos de corriente y el espectro de amplitud de la corriente es esencialmente el de fractura inducida por hidrógeno (hydrogen-induced fracture), en el cual la entrada de hidrógeno en la matriz del acero en la punta de la grieta es catalizada por azufre elemental absorbido sobre la superficie de acero como resultado de la descomposición o reducción del ion tiosulfato. El azufre elemental

también puede catalizar la disolución de los bordes de grano empobrecidos de cromo, ocasionando agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo y una fuente de electrones para la evolución de hidrógeno en la punta de la grieta, además la reducción de oxígeno sobre la superficie externa de la grieta.

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL ACERO INOXIDABLE 304L

En este apartado se habla sobre algunos fundamentos teóricos de los ensayos realizados en el presente trabajo. Así también se presenta la composición química del material empleado y el tratamiento previo a los ensayos realizados.

A continuación, se presenta una breve explicación de cada una de las técnicas empleadas y las condiciones en que se aplicaron en este trabajo.

2.1 Número de Ferrita

La martensita α' presenta propiedades ferromagnéticas, lo que permitió realizar mediciones haciendo uso de un equipo Magne Gage, figura 2.1, el cual puede correlacionar la fuerza requerida para separar un magneto de un sustrato con el contenido de ferrita del sustrato, en este caso el contenido de martensita en el sustrato. Este ensayo se baja en la norma ASTM A799M-04.

El Magne Gage consiste en un magneto permanente que cuelga de un brazo elevador que es bajado hasta que el magneto esté en contacto con el sustrato, usando un dial calibrado, el par de torsión se aumenta a través de un resorte helicoidal hasta que el magneto de referencia se separe del sustrato indicando la lectura en el dial.

Con la curva de calibración se obtiene la siguiente ecuación que permite conocer el número de ferrita (Ferrita Number, FN):

$$FN = a + b(\text{lectura del dial}) \quad (5)$$

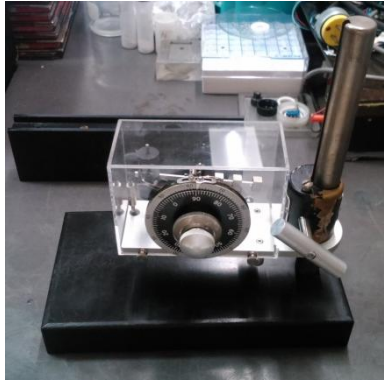


Figura 2.1. Imagen de la Balanza magnética empleada en las mediciones del número de ferrita.

2.2 Micro Dureza Vickers

El Número de Dureza Vickers (Number of Vickers Hardness, NHV) es un parámetro que permite relacionar la fuerza aplicada y el área de la superficie penetrada por un diamante de geometría piramidal con base cuadrangular donde los ángulos de sus caras son de 136° (ASTM; E92-82).

El ensayo consiste en realizar una huella sobre la muestra y posteriormente medir sus diagonales, obtener un promedio de ambas y finalmente introducir el promedio en la siguiente relación matemática:

$$HV = 1854.4 * \frac{P}{d^2} \quad (6)$$

donde:

P es la carga aplicada en kg

d es la diagonal promedio de la indentación.

2.3 Reactivación Electroquímica Potencio-cinética de Circuito Doble (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Double Loop, EPR-DL)

Este ensayo mide la cantidad de carga asociada con la corrosión en las regiones empobrecidas de cromo (Cr) en los alrededores de los precipitados de carburos de cromo, las cuales en su mayoría se localizan en los bordes de grano. Este método se

basa en la norma ASTM G108-94. Los resultados de este método se correlacionan con otros ensayos como la práctica A de la norma ASTM A262 que es usada para evaluar el grado de sensibilizado.

El método de este ensayo consiste en determinar el potencial de corrosión de la muestra en una solución de 0.50M H₂SO₄ + 0.01M KSCN donde se polariza en sentido anódico hasta la formación de la capa pasiva y posteriormente se polariza en sentido catódico con el fin de romper la capa pasiva, hasta que se regrese al potencial en que se inició, cerrando de esta forma el circuito.

Para ello se requiere de un Potenciostato que sea operable en un intervalo de potencial de -600 a +500mV (SCE) y una densidad de corriente de 1μA a 100mA/cm², un contra electrodo y un electrodo de referencia. La superficie del material debe ser preparada hasta lija 600.

Una vez terminada la prueba, se obtiene una gráfica como la que se muestra en la figura 2.2, de la cual se obtiene el DOS= I_r/I_a. Los criterios para evaluarlo se presentan en la tabla 2.1 (ASTM; G108-94).

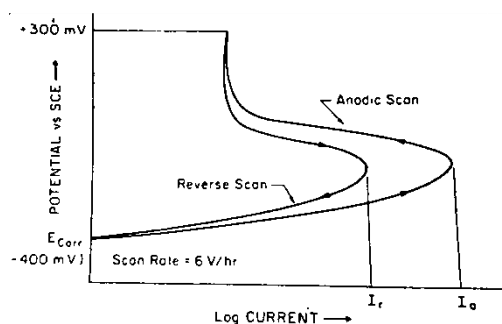


Figura 2.2. Esquema del diagrama EPR-DL.

Tabla 2.1. Criterios para evaluar la EPR-DL.

I_r/I_a	Interpretación general
<0.001	Microestructura no-sensibilizada (de escalón)
0.001-0.05	Microestructura ligeramente sensibilizada (dual)
>0.05	Microestructura sensibilizada (de zanjas)

2.4 Caracterización Metalográfica

La técnica metalográfica, permite identificar visualmente el grado de sensibilización. Esto se basa en la disolución de carburos de cromo por el electro ataque, dejando huecos o zanjas donde se encontraban los carburos, las cuales son visibles mediante metalografía óptica. Este ensayo sigue lo señalado en el estándar ASTM A-262 práctica A.

Para esta prueba se emplea una fuente de corriente directa, un amperímetro, una resistencia variable, el electrolito de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) al 10% en peso y un cátodo, que es un cilindro de acero inoxidable preferentemente, una abrazadera y la muestra que va a ser atacada.

2.5 Difracción de Electrones Retro Dispersos (Electron Backscatter Diffraction, EBSD)

La estructura que posee un material mantiene una relación directa con su desempeño, procesamiento y propiedades, es por ello que el estudio de la microestructura de los materiales representa una herramienta muy valiosa para el entendimiento de dicha relación y por lo tanto permite el diseño de nuevos procesos o técnicas de mejora y evaluación.

El fundamento para la difracción de electrones fue empleado por primera vez en 1928 por Shoji Nishikawa y Seishi Kikuchi, ellos hicieron incidir un haz de electrones de 50keV sobre calcita del cual obtuvieron patrones a los cuales llamaron: pares de líneas blancas y negras, debidos a la múltiple dispersión y reflexión selectiva (Maitland & Sitzman, 2007).

En 1980, esta técnica fue empleada con el microscopio electrónico de transmisión, para estudios de microestructura y cristalografía. Con entrada del microscopio electrónico de barrido y mejoras en este último se le denominó difracción de electrones retrodispersos (Randle, 2000).

En general, el funcionamiento de la difracción de electrones retrodispersos en el microscopio electrónico de barrido (MEB), requiere de un detector de electrones

retrodispersos el cual incluye una cámara CCD (Charge Couple Device); así como un software que permita interpretar la información proporcionada por dichos electrones.

En la figura 2.3 se presenta un arreglo de los requerimientos técnicos para el empleo de la técnica EBSD.

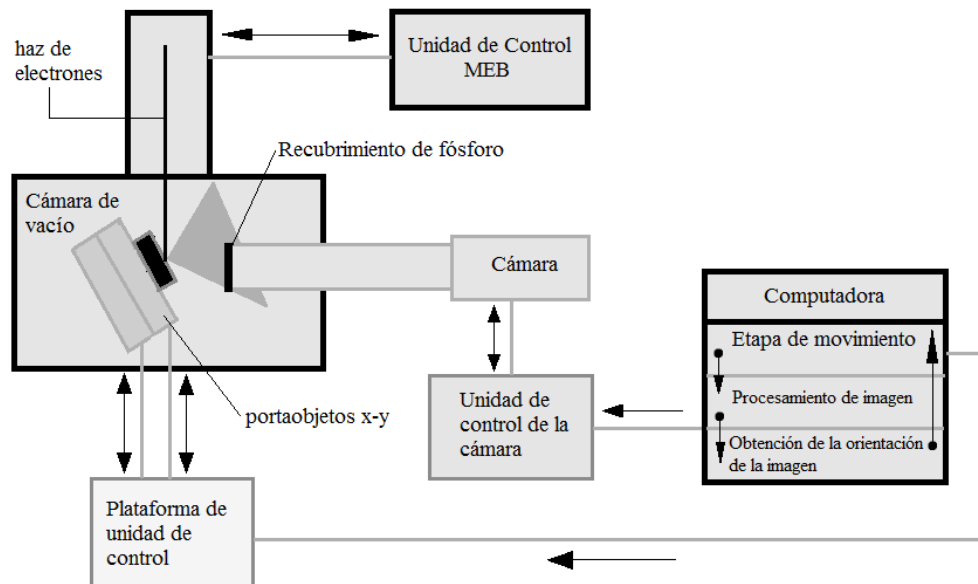


Figura 2.3. Esquema del sistema de difracción de electrones retrodispersos y la interfaz de computadora (Dingley D. J., 2000).

El conjunto de datos producidos por esta técnica, es creado por la dirección del haz a cada punto de pixel del mapa (Maitland & Sitzman, 2007).

Una vez instalado el equipo en el MEB, se coloca la muestra muy bien pulida en un portaobjetos el cual debe formar un ángulo de inclinación con el haz de electrones de 20° (una forma de conseguirlo es que el portaobjetos tenga un ángulo de 70°), con el objetivo de disminuir el recorrido de los electrones y facilitar la difracción de electrones retro dispersos que salen de la superficie impactada y llegan hasta la pantalla de fósforo (Mesa Grajales, 2010). Se debe mantener un arreglo como se muestra en la figura 2.5.

Una selección del área sobre la que se desea realizar la difracción de electrones se muestra en la figura 2.4.

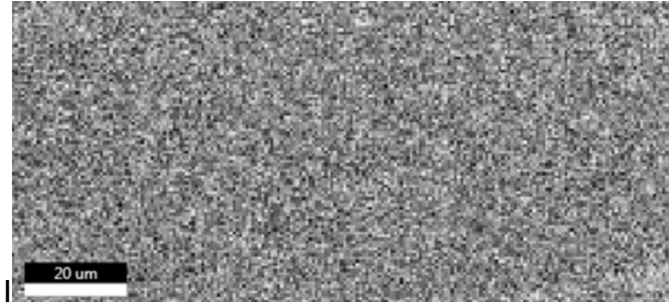


Figura 2.4. Imagen de la superficie de una muestra de acero inoxidable 304L, sin deformación, sobre la cual se realizó el análisis de EBSD.

La difracción del punto del haz sobre la superficie del material, ocurre con un voltaje de aceleración de 10-30 kV y una corriente de haz incidente de 1-50 nA (Maitland & Sitzman, 2007).

Los electrones que han sido retro proyectados sufren difracción en planos atómicos favorecidos por la ley de Bragg, formando conos de difracción con una apertura angular entre 2° - 4° , formando segmentos hiperbólicos que al interceptar la pantalla de fósforo forman las conocidas líneas o patrones de Kikuchi (Mesa Grajales, 2010). Posteriormente estos segmentos son convertidos en luz adecuada para la cámara CCD y son llevados a la computadora para indexar y analizar la información.

La figura 2.5 muestra un esquema del principio de formación de los patrones de Kikuchi.

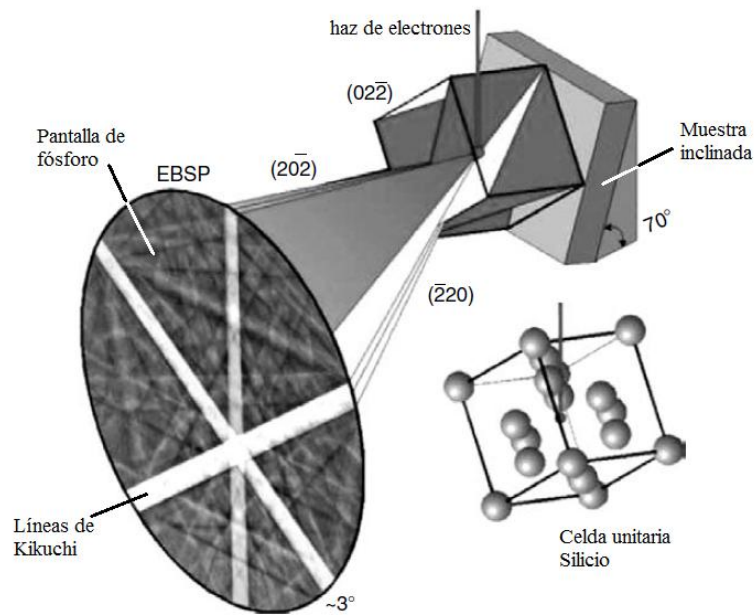


Figura 2.5. Esquema del principio de formación de las líneas de Kikuchi (Tomado de Maitland & Sitzman, (2007) apoyado en A. P. Day et al.).

El patrón de electrones retroproyectados (Electron Backscattering Patterns) es definido únicamente por los parámetros de red del cristal que se está analizando; la orientación del cristal en el espacio: la longitud de onda del haz incidente y de la proximidad del protector a la muestra (Maitland & Sitzman, 2007).

El proceso de indexación consiste en identificar las líneas de Kikuchi, sus bordes y ángulos entre ellos; y mediante el cálculo de la transformada de Hough, que convierte los bordes de las líneas en puntos en el espacio, los compara con patrones teóricos de la base de datos del programa, correspondiente al sistema de planos que difractan en el sistema cristalino previamente seleccionado (Mesa Grajales, 2010).

El software determina todas las orientaciones posibles con cada fase y reporta el que mejor se ajuste con la fase identificada y su orientación (Maitland & Sitzman, 2007). Para ello se consideran todas las posibles combinaciones entre tres líneas de las bandas identificadas. A cada trío se le asocian dos ángulos de la base de datos teórica y de acuerdo con la tolerancia admitida es posible que existan varias soluciones para

cada trío y a la vez diferentes tríos pueden llegar a la misma solución. Cada solución tiene un voto para cada cruce de 3 líneas y un par de ángulos (Mesa Grajales, 2010).

Cada medida de la indexación lleva un Índice de confianza (IC) el cual indica la confiabilidad de la medida y la calidad de la indexación. Este parámetro relaciona las dos soluciones más votadas con el número total de soluciones. Se considera una indexación adecuada cuando el IC es mayor a 0.1 (Mesa Grajales, 2010).

De los resultados proporcionados por la técnica de difracción de electrones retrodispersos se encuentran el estudio la orientación cristalina y el análisis de límites de grano. En este trabajo se tratarán resultados obtenidos del estudio de la orientación cristalina del acero inoxidable 304 L.

Los mapas generados por EBSD contienen información de la fase y la orientación en cada pixel del mapa. El software utilizado en esta técnica genera información de la orientación (textura), predominio y distribución de granos en orientaciones específicas, distribución de las fases (figura 2.6), estado de la deformación y variaciones locales de la deformación residual, el carácter y distribución de los límites de grano; patrones de calidad y textura relacionada a los componentes (Maitland & Sitzman, 2007).

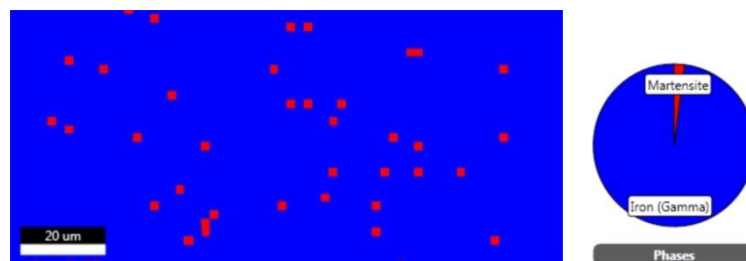


Figura 2.6. Distribución de fases de un acero inoxidable 304L, sin deformación.

A continuación, se explican algunos de los mapas con información de la técnica EBSD.

Patrón de calidad (Pattern Quality)

El contraste de las bandas (Band Contrast, BC) es el más típico, un valor escalar medido por cada patrón de difracción recolectado independientemente de los

resultados de la indexación. Dichas bandas están relacionadas con el nivel de brillo de las bandas de difracción por encima del fondo normalizado. Los patrones de calidad generalmente son mapas en escalas de grises en parte porque a cada punto del mapa le es asignado un brillo basado en el patrón de calidad para ese punto (Maitland & Sitzman, 2007).

En la figura 2.7, se muestra una imagen del patrón de calidad de un acero inoxidable 304L sin deformación.

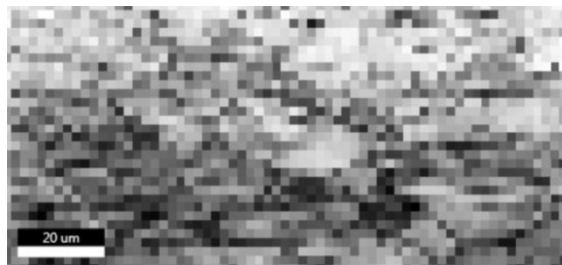


Figura 2.7. Patrón de calidad de un acero inoxidable 304L, sin deformación.

Orientación (textura)

Para especificar una orientación, es necesario definir dos conjuntos de ejes de referencia, cada conjunto es conocido como un sistema coordinado (Bollmann, 1970; Mckie and Mckie, 1974; citado en Randle, 2000). La elección de los ejes o del sistema coordinado de la muestra se realiza de acuerdo con las superficies importantes o direcciones asociadas con la forma exterior de la muestra (Randle, 2000).

Uno de los sistemas de referencia más comunes está relacionado a los productos laminados, por lo tanto las direcciones asociadas con la forma exterior como son la dirección del laminado (rolling direction, RD), la dirección a través del espesor, la dirección normal al plano de laminación (normal direction, ND) y la dirección transversal (transverse direction TD), un ejemplo de esto se muestra en la figura 2.8. Para el sistema coordinado del cristal C se especifica por las direcciones del cristal (Randle, 2000).

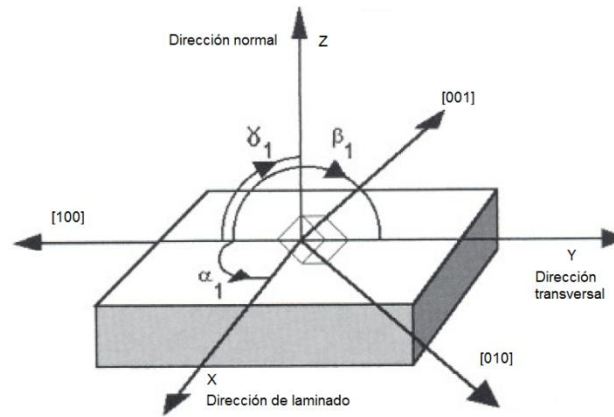


Figura 2.8. Esquema de los sistemas coordenados del cristal y de la muestra, donde la celda unitaria –cúbica- es representada en la muestra. Los cosenos de los ángulos forman el primer renglón de la matriz de orientación (K. Dicks citado en Randle, 2000).

Entonces, una orientación es definida como la posición del sistema coordenado del cristal con respecto con el sistema coordenado de la muestra:

$$C_C = g \cdot C_S \quad (7)$$

Donde C_C y C_S son los sistemas coordenados del cristal y de la muestra respectivamente, y g es la orientación, es decir, es la rotación de la matriz de orientación. La matriz de orientación es una matriz cuadrada de 9 números. El primer renglón de la matriz se obtiene con los cosenos de los ángulos $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$, con el primer eje del cristal [100] y XYZ; el segundo renglón está dado por los cosenos de los ángulos $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$, entre [010] y XYZ; y el tercer renglón es formado con los cosenos de los ángulos $\alpha_3, \beta_3, \gamma_3$, ente [001] y XYZ. La matriz completa tiene la forma (Randle, 2000):

$$g = \begin{pmatrix} \cos \alpha_1 & \cos \beta_1 & \cos \gamma_1 \\ \cos \alpha_2 & \cos \beta_2 & \cos \gamma_2 \\ \cos \alpha_3 & \cos \beta_3 & \cos \gamma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} \quad (8)$$

La rotación de un grano puede ser expresada relativamente a la orientación de un segundo grano, usualmente su vecino. El propósito de la descripción de la orientación

es caracterizar la relación de orientación (entre fases diferentes) o de desorientación (entre granos de la misma fase) (Lange, 1967; Santoro & Migheh, 1973; citado en Randle, 2000).

En la figura 2.9, se muestra la orientación o textura de una superficie de una placa de acero inoxidable sin deformación.



Figura 2.9. Orientación cristalográfica de un acero inoxidable 304L sin deformación, imágenes IPF+IQ sobrepuestas.

Una desorientación (misorientation) es calculada a partir de la orientación del grano 1 y del grano 2, con la siguiente ecuación:

$$M_{12} = g_1^{-1} g_2 \quad (9)$$

donde M_{12} es la matriz que expresa la desorientación entre g_1 y g_2 , donde g_1 es arbitrariamente la orientación de referencia (Randle, 2000).

En la figura 2.10, se muestra un mapa de desorientaciones para una muestra de acero inoxidable 304L.

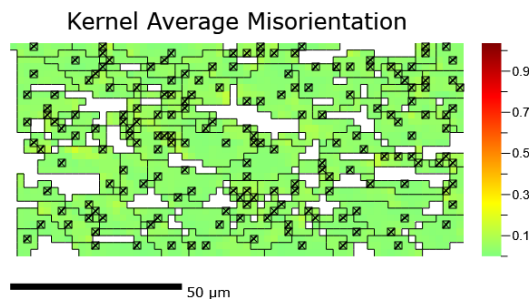


Figura 2.10. Mapa de desorientaciones de una acero inoxidable 304L, sin deformación.

Figuras de polo y de polo inverso (Inverse Pole Figure, IPF)

Estas figuras son proyecciones estereográficas que grafican las normales de los planos cristalográficos sobre círculos, los cuales sirven como representación de polos (Rajan, 2000). En el caso de la textura aleatoria, los polos se distribuyen uniformemente en la proyección, pero si existe textura, los polos aparecerán alrededor de algunas orientaciones preferenciales dejando las demás áreas desocupadas (Mesa Grajales, 2010).

En la figura de polo inverso se registra la densidad de polos de los planos $\{hkl\}$, paralelos a la superficie dada de la muestra, sobre un triángulo característico del sistema cristalino del material (Mesa Grajales, 2010). Esta figura usa un esquema de colores básicos rojo, verde y azul; para fases cúbicas. Estos colores son asignados a los granos cuyos ejes son $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ respectivamente (Maitland & Sitzman, 2007). Un ejemplo se presenta en la figura 2.11.

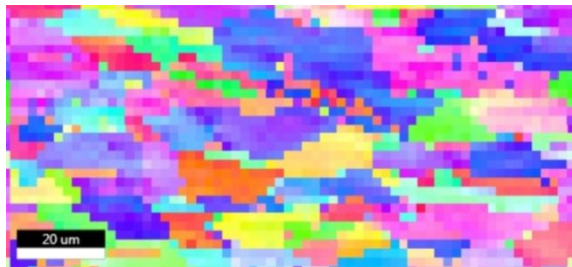


Figura 2.11. Figura de polo inversa de un acero inoxidable 304L sin deformación.

Los patrones obtenidos por la difracción de electrones retroproyectados pueden ser procesados en el software Cross Court, el cual proporciona un medio para medir pequeñas distorsiones y rotaciones del material cristalino mediante la comparación de los patrones EBSD de la muestra a partir de material no deformado. La precisión de estas es de 2 partes en 10 000, dependiendo de la calidad del patrón (BLG Production Ltd., 2010-2015).

El software Cross Court emplea una correlación cruzada basada en técnicas para medir el cambio relativo entre los patrones EBSD causados por las pequeñas rotaciones de la red o deformaciones elásticas (BLG Production Ltd., 2010-2015).

Para calcular el tensor de distorsión en los ejes de referencia de la superficie de la muestra se utilizan los valores del centro del patrón y de la muestra a la distancia de la pantalla leídos de los archivos de proyecto de recolección de datos (BLG Production Ltd., 2010-2015).

La matriz de distorsión de red se divide luego para proporcionar el tensor de deformación (tensiones normales y de cizallamiento) y tensor de rotación (rotaciones rígidas del cuerpo) siguiendo la teoría de la deformación infinitesimal (BLG Production Ltd., 2010-2015).

La mayoría de los mapas de deformación muestran una distribución de deformación que es razonable, es decir, muestran un intervalo de deformaciones que va aproximadamente igual de positivo a negativo, aunque el intervalo excede el límite elástico (Dingley D. , 2011).

Se llega a observar alta deformación paralela a los límites de grano. Los fenómenos de compresión se muestran en color azul oscuro en el mapa de la deformación y los de tensión en colores rojizos. Existen mapas en los cuales se presentan las grandes deformaciones de compresión, y al mismo tiempo, algunas regiones de gran deformación de tensión cerca del límite superior del grano (Dingley D. , 2011).

Bining

El software Team EDAX v4.2 para EBSD usa la operación binning para reducir el tamaño de los patrones de difracción, como se muestra en la figura 2.12. Aunque el binning se realiza durante la etapa de adquisición para reducir el tiempo de integración, esta operación permite al usuario disminuir aún más los patrones de difracción si es necesario. Los cálculos, como la transformada de Hough, son más rápidos en patrones más pequeños. Esta operación también se puede usar para probar y depurar algoritmos (T. Pinard, 2011).

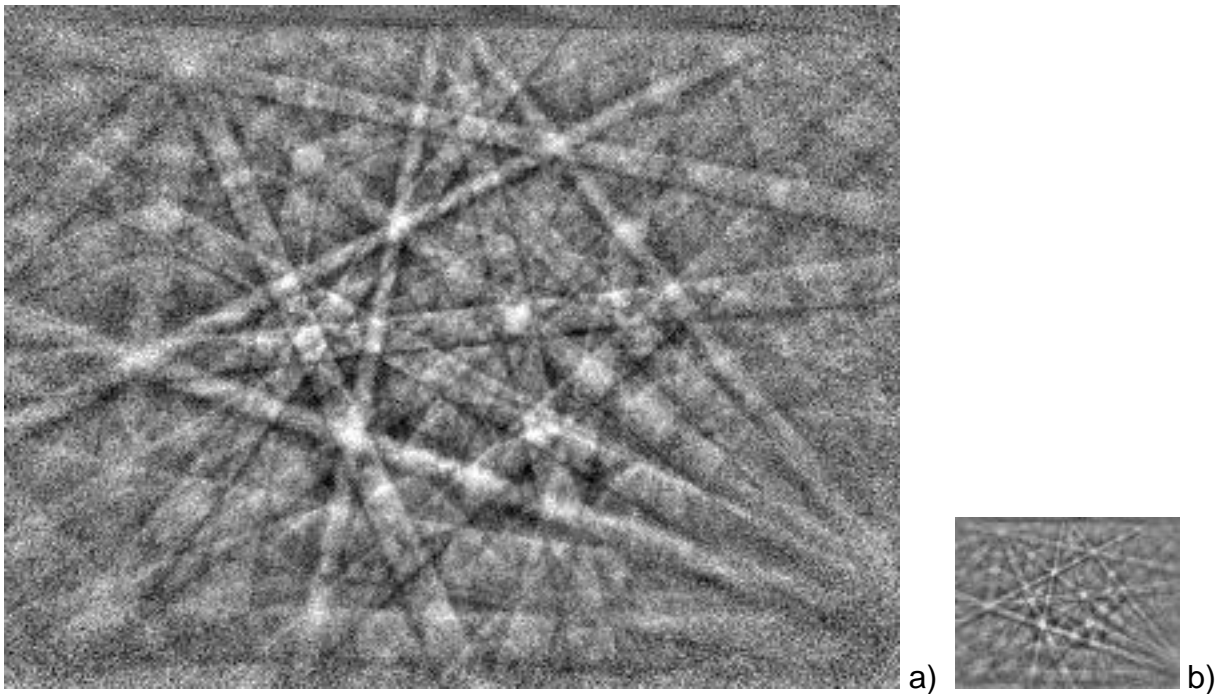


Figura 2.12. Imágenes de patrones de Kikuchi a)original y b) con binning de 4 (Tomado de T. Pinard, 2011).

El software CrossCourt registra el movimiento del patrón EBSD dentro de una serie de regiones de interés (Regions of Interest, ROI) usando correlación cruzada, por lo cual requiere patrones del tamaño más grande posible, es por ello que se recomienda un binning de 2 o mínimo de 1, y utilizar una ganancia lo más cercano a cero. Esto hace que se aumente el tiempo de adquisición de patrones, sobre todo en regiones grandes y con barridos de paso pequeños, superándose por mucho las dos hora por sesión asignadas a los usuarios del microscopio electrónico de barrido en la institución donde se realizó este trabajo. Por lo cual se ha tratado de obtener zonas de pocas micras de barrido con un paso grande y con binning de 2, a fin de obtener resultados que tengan un significado físico aceptable, sin embargo, no siempre es posible.

2.6 Ruido Electroquímico

El proceso de corrosión y los mecanismos en los que presentan (hendiduras, alta temperatura, bajo esfuerzo, etc.), han sido muy estudiados como causas principales en la degradación de materiales estructurales de plantas nucleares.

Para ello se han empleado diversas técnicas, en especial electroquímicas, que proporcionan información sobre el comportamiento de estos materiales en ambientes a los cuales están expuestos.

Una desventaja de las técnicas electroquímicas es la perturbación del sistema lo cual las clasificaría como ensayos destructivos. Sin embargo, la técnica de ruido electroquímico es un método no-intrusivo que proporciona información útil sobre el proceso de corrosión, además de que puede ser utilizado en estructuras reales.

El término de ruido electroquímico es utilizado para describir fluctuaciones espontáneas de bajo nivel de corriente y potencial que ocurren durante procesos electroquímicos como corrosión uniforme, corrosión localizada y pasivación de sistemas electroquímicos. Estas fluctuaciones parecen estar conectadas a variaciones en las velocidades de reacción anódica y catódica como consecuencia de procesos estocásticos (rompimiento y repasivación de la capa pasiva) y procesos determinísticos (formación de la capa y propagación de la picadura) (Giriga, Kamachi Mudali, Raju, & Raj, 2005).

Las fuentes de ruido electroquímico que han sido reconocidas son: los efectos por la transferencia de carga, procesos que ocurren sobre la superficie del electrodo especialmente su heterogeneidad, así como cambios en los medios y la variación de los parámetros físicos y químicos observados en el sistema (Jeyaprabha, Muralidharan, Venkatachari, & Raghavan, 2001) (Giriga, Kamachi Mudali, Raju, & Raj, 2005).

De igual manera se han identificado: la cinética de intercambio de átomos con sitios sobre la superficie, formación y desprendimiento de burbujas, fluctuaciones en la velocidad en el transporte de masa, fluctuaciones en la temperatura, la existencia de eventos controlados por procesos de nucleación, crecimiento y muerte de picaduras, o el proceso de ruptura de la capa dieléctrica (Jeyaprabha et al., 2001; Giriga et al., 2005).

Un registro de ruido electroquímico surge como consecuencia de la superposición en el tiempo de una serie de señales individuales, como es la suma de distintos

eventos, como los mencionados anteriormente, que se efectúan de manera simultánea (Jeyaprabha et al., 2001; Giriga et al., 2005).

Se ha encontrado que en los aceros inoxidable del tipo AISI 304L en un medio de cloruro de sodio, las fluctuaciones en corriente son consecuencia del transporte de masa y a la propagación de corrosión localizada, mientras que las fluctuaciones de voltaje son causadas por eventos en la superficie del electrodo como el rompimiento de película y las etapas de iniciación de la corrosión localizada (Chávez Gómez, 2007) (Torres Mendoza, 2004).

También se ha encontrado que en muchos casos el agrietamiento da las mayores amplitudes así como los valores mayores de desviación estándar. Wells y colaboradores (1992) estudiaron el SCC de un acero inoxidable sensibilizada en tiosulfato de sodio diluido a temperatura ambiente usando la técnica de prueba a velocidad de deformación lenta (Slow Strain Rate Test, SSRT), con lo cual se asocia el inicio de IGSCC y el salto de grieta de un borde de grano al siguiente con pulsos en la corriente (Jeyaprabha et al., 2001).

Empleando el mismo ensayo SSRT, y la técnica de ruido electroquímico, sometidos a condiciones de reactor BWR, Arganis Juárez, Malo, & Uruchurtu (Electrochemical noise measurements of stainless steel in high temperature water., 2007), se menciona que con ruido electroquímico, es posible detectar eventos que ocurren secuencialmente como son TGSCC, IGSCC y fractura dúctiles.

Por su parte Hickling y col. (1998) detectaron el inicio de SCC de un acero inoxidable 304 en un ambiente simulado de BWR. Para ellos, el valor de la desviación estándar del potencial electroquímico fue la mejor indicación del inicio de SCC pero el grado de correlación depende la periodicidad del cálculo y de la configuración de la celda (Jeyaprabha, Muralidharan, Venkatachari, & Raghavan, 2001).

Medición de ruido electroquímico

Existen tres configuraciones de celdas que han sido empleadas para la medición de ruido en potencial y corriente simultáneamente, las cuales se muestran en la figura 2.13.

En el primer caso se emplean tres electrodos de trabajo (ET o Working Electrode, WE) los cuales son nominalmente idénticos, las fluctuaciones en el potencial son medidas entre los primeros dos electrodos mientras que las fluctuaciones de corriente se miden entre el segundo y tercer electrodo.

En el segundo caso se utiliza un electrodo de referencia (Reference Electrode, RE) y los datos de potencial registrados serán referidos a este último electrodo, mientras que los datos de corriente siguen siendo entre los dos electrodos del mismo material.

La tercera configuración consiste de un solo electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo de platino (Pt) o un electrodo de grafito, de esta configuración, el potencial es referido al electrodo de referencia, mientras que la corriente es medida del único electrodo contra el electrodo sensor (Pt).

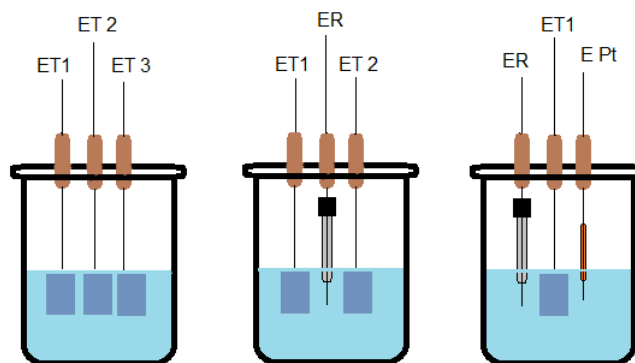


Figura 2.13. Configuración de la celda para la técnica de ruido electroquímico, en la primera celda se muestra la presencia de tres electrodos de trabajo (ET) nominalmente idénticos, la segunda celda son dos electrodos de trabajo y un electrodo de referencia (ER), en la tercera celda se muestra un solo electrodo de trabajo, uno de referencia y un electrodo de Platino (Pt).

El procedimiento básico para la medida de ruido electroquímico incluye la colección de datos, el tiempo grabado, el almacenaje, preprocesamiento, análisis de datos, impresión y clasificación (Giriga et al., 2005). Sin embargo, el interés de este trabajo es presentar la clasificación de los métodos de análisis de los siguientes datos que son:

- a) Inspección directa de registros experimentales
- b) Análisis en el dominio de tiempo (análisis estadístico)
- c) Análisis en el dominio de frecuencias (análisis espectral) mediante procedimientos matemáticos como la transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transformation, FFT) y el método de máxima entropía (Maximun Entropy Method MEM).
- d) Estudio de transitorios electroquímicos por transformada de Wavelets

De los cuales a continuación se describen brevemente los tres primeros.

Inspección directa de registros experimentales

Este método es el más simple y directo, consiste en examinar las series temporales mediante la identificación visual de transitorios de rompimiento y repasivación o de oscilaciones asociadas a la corrosión por picaduras (figura 2.13b y 2.14c), presencia de corrosión uniforme (figura 2.13a) y de estado pasivo (figura 2.13c), así como desprendimiento de oxígeno (O_2) (figura 2.14a) e hidrógeno gaseosos (H_2) (figura 2.14b) (Cottis & Turgoose, 1999).

En la mayoría de los casos la corriente es el parámetro controlante como se muestra en la figura 2.14 y el potencial es la respuesta del resto de la muestra a las corrientes de corrosión locales que se presenta en la figura 2.15 (Cottis & Turgoose, 1999).

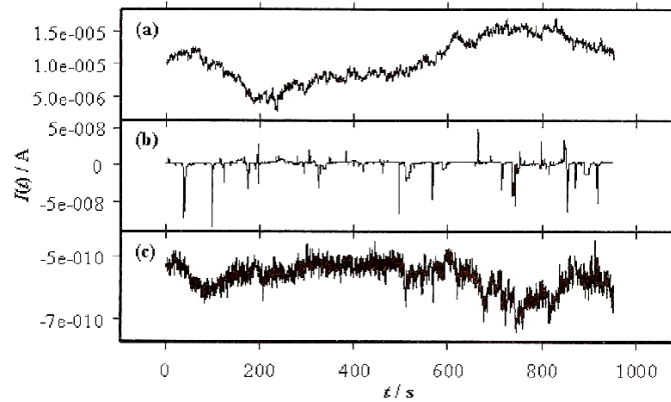


Figura 2.14. Respuesta de las fluctuaciones en corriente, en donde a) presenta un proceso de corrosión uniforme, b) mecanismo de picaduras y c) estado pasivo con una pequeña amplitud de fluctuaciones (Chávez Gómez, 2007).

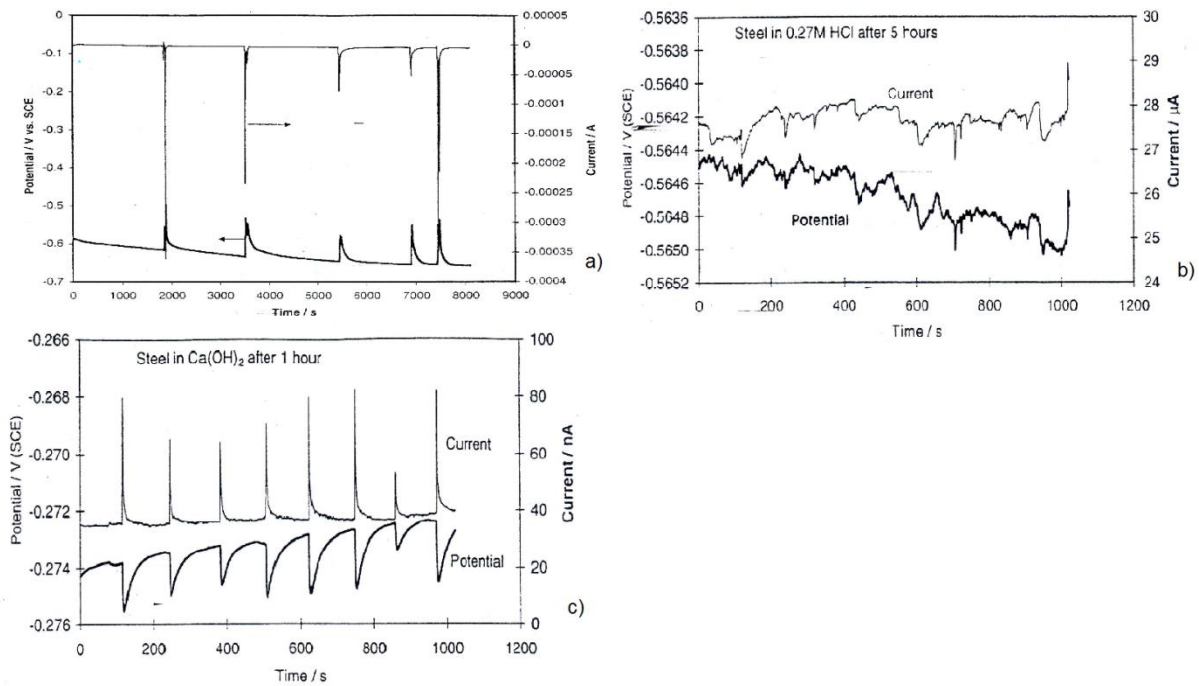


Figura 2.15. Registro de las respuestas de corriente y potencial como son a) burbujeo de oxígeno gaseoso (O_2), b) burbujeo de hidrógeno gaseoso (H_2) y c) mecanismo de picaduras (Cottis & Turgoose, 1999).

Análisis en el dominio de tiempo (análisis estadístico)

Los métodos estadísticos más simples tratan las series de tiempo como una colección de datos individuales de corriente y potencial (o en términos estadísticos como una muestra de la población). Las series de tiempo son definidas completamente por su distribución de valores usualmente expresado como una función de probabilidad acumulativa equivalente a la función de densidad de población. Debido a que es poco usual graficar las señales de ruido como una distribución se emplean parámetros estadísticos que describen las propiedades de la distribución (Cottis & Turgoose, 1999).

Algunos parámetros estadísticos que proporcionan información sobre procesos corrosivos son los siguientes:

Media

La media del potencial es el promedio del potencial de corrosión y puede ser interpretado de forma convencional. Las fluctuaciones en la media sobre un término mayor también pueden estar directamente relacionadas a cambios en los procesos de corrosión.

La media en corriente se espera que sea cero cuando se emplean electrodos nominalmente iguales. Sin embargo cuando los electrodos son distintos no se espera que este parámetro sea cero.

Se expresa de la siguiente forma:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (10)$$

Varianza

Es la medida del promedio de la energía de corriente alterna en la señal. Tiene unidades de V^2 y A^2 . Se espera que la varianza de la corriente aumente como la velocidad del proceso de corrosión y cuando esta se convierte en localizada.

Por el contrario, se espera que la varianza del potencial disminuya así como aumenta la velocidad de corrosión y cuando se presenta corrosión localizada.

Esta dada por la siguiente expresión:

$$S^2 = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (X_i - \bar{X}_n)^2 \quad (11)$$

Desviación estándar

Es la raíz cuadrada de la varianza y su interpretación es equivalente a la varianza. Se relaciona con el ancho de la señal sobre la serie de tiempo. Es utilizada para el cálculo de los parámetros: Resistencia al ruido (Noise Resistance) Rn, Raíz media cuadrática (root mean square) Irms y el índice de localización (Localization Index) LI.

$$\sigma = \sqrt{S^2} \quad (12)$$

Raíz cuadrática media

Es el valor de la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del potencial o corriente (sin la resta de la media). Es una medida de la energía disponible de la señal incluyendo el efecto de cualquier corriente directa o media de potencial o de corriente.

$$\text{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n X_i^2} \quad (13)$$

Skew o sesgo

Es una medida de la simetría de la distribución, un valor de cero implica que la distribución es completamente simétrica alrededor de la media, un valor positivo indica que la curva esta inclinada hacia la dirección positiva, mientras que un valor negativo hacia una dirección negativa.

$$\text{skew} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \left\{ \frac{((X_i - \bar{X}_n) - \bar{X}_n)}{\sqrt{(X_i - \bar{X}_n)^2}} \right\}^3 \quad (14)$$

Kurtosis

Es la medida de la forma de la distribución comparada con la distribución normal. Al igual que el skew este parámetro también es adimensional. Su valor de cero implica que su distribución es similar a la de la distribución normal, un valor positivo implica que la distribución es más aguda, mientras que un valor negativo implica una distribución más plana.

$$\mathbf{kurtosis} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \left\{ \frac{((X_i - \bar{X}_n) - \bar{X}_n)}{\sqrt{(X_i - \bar{X}_n)^2}} \right\}^4 - 3 \quad (15)$$

Coeficiente de Variación

Es la desviación estándar dividida por la media y representa la cantidad de ruido presente en la señal comparada con su valor promedio.

$$\mathbf{Coeficiente\ de\ Variación} = \frac{\sigma}{\bar{X}_n} \quad (16)$$

Resistencia al Ruido

Es calculado por la desviación estándar del potencial dividido por la desviación estándar de la corriente:

$$\mathbf{R_n} = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (17)$$

Este término ha sido estudiado por varios autores, los cuales han demostrado que la R_n y la R_p (resistencia a la polarización) son equivalentes. Para fines de este trabajo se considerará esta suposición.

Índice de Localización

Este parámetro estadístico es utilizado para el estudio de fenómenos de corrosión localizada y se define como la desviación estándar del ruido en corriente dividido por la raíz cuadrática media (rms) de la corriente. Se ha reportado que este parámetro toma valores que varían de 0 a 1, cuando el valor se encuentra entre 0.001 a 0.01 se trata de corrosión uniforme, entre 0.01 a 0.1 se presenta corrosión mixta y entre 0.1 a 1 existe corrosión localizada.

$$\mathbf{LI} = \frac{\sigma_i}{I_{rms}} \quad (18)$$

Análisis en el dominio de frecuencias mediante (FFT)

La estimación espectral, es el proceso de estimar la potencia presente para todas las frecuencias en un registro infinito de datos.

El número de lecturas es una propiedad particular de los datos, la mayoría de los algoritmos de FFT operan sobre N muestras, donde N es igual a 2 elevado a un exponente entero. Por ello $(2)^{10}$ corresponde a 1024 datos, tamaño mínimo recomendado para el análisis espectral (Torres Mendoza, 2004).

Cuando se analizan las frecuencias en una señal compleja, se divide la potencia entre varias frecuencias. Una gráfica de potencia presente como una función de la frecuencia es conocida como espectro de potencia, graficando la potencia en el eje de la "y" y la frecuencia en el eje "x", si "y" depende del ancho de la banda, la potencia se divide entre esta y de tal manera que se obtiene la densidad de potencia espectral (Power Spectral Density, PSD) que tiene unidades de V^2/HZ o A^2/HZ . La densidad de potencia espectral es graficada en escala logarítmica y a sus unidades se les llama bel, los cuales casi no son usados directamente, en cambio se utiliza su unidad abreviada dD ($10dB=1Bel$) (Arganis Juárez, Evaluación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ambientes de reactores nucleares tipo BWR., 2010).

Los espectros de potencia obtenidos por FFT son señales muy ruidosas. Un espectro de potencia usualmente suave o uno mostrando comportamiento periódico indica típicamente que el espectro es dominado por uno o dos tipos distintivos en el registro de tiempo.

Una consecuencia de la relación entre el espectro de transitorios individuales y el registro de tiempo completo, es que la o las pendientes y cambios en el espectro de potencia contendrán información acerca del tipo de proceso de corrosión que ocurre.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Material

Se utilizó una placa de acero 304L cuya composición se presenta en la tabla 3.1:

Tabla 3.1. Composición química del acero inoxidable austenítico 304L empleado en este trabajo.

% C	% Si	% Mn	% Cr	% Ni	% P	% S
0.030	0.51	1.94	18.75	9.85	0.022	0.025

Dicha placa con espesor de 6.35mm fue sometida a deformación en frío de 15%, 22.5%, 32.5% y 50%. La técnica fue realizada mediante un molino industrial de la empresa Mexinox. Se obtuvieron piezas de 1cm² de las placas de cada paso de laminación intermedio y probetas de tensión de las muestras con 0 y 50% de deformación.

Las piezas de cada una de las muestras deformadas fueron ensayadas sobre la superficie laminada como se muestra en la figura 3.1.

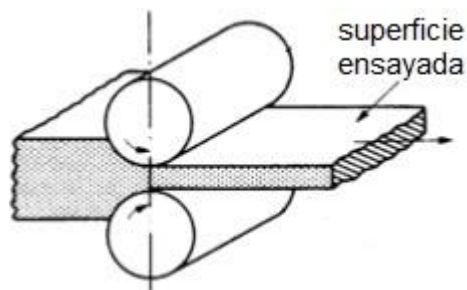


Figura 3.1. Esquema de laminación donde señala la superficie que fue caracterizada.

3.2 Número de Ferrita

La medida de número de ferrita se realizó sobre la superficie con ayuda del equipo Magne Gage, para lo cual se empleó el magneto No.3 y se tomó la lectura por triplicado de cada una de las muestras.

3.3 Micro-dureza Vickers

En la misma superficie se realizó la huella para la prueba de dureza Vickers en la que se utilizó un equipo de micro-dureza Vickers Shimadzu con un peso de 50 g y se realizaron 10 lecturas de dureza por cada muestra.

3.4 Reactivación Electroquímica de circuito doble (EPRD-DL)

Para la prueba de Reactivación Electroquímica se empleó una celda de ventana con un arreglo de tres electrodos, como se muestra en la figura 3.2 b y c, en la que se colocó la muestra de acero previamente lijada hasta lija 600 y se empleó un electrodo de referencia de plata (Ag) 1N y un contra electrodo de grafito, ambos inmersos en la mezcla de H_2SO_4 y KSCN. La prueba se realizó iniciando con un barrido en el potencial a una velocidad de 1.67mV/s hasta alcanzar los 300mV vs electrodo de Ag/AgCl y realizando un barrido en reversa (Majidi & Streicher, 1984). Se realizó una prueba por cada muestra con el Potenciostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273, que se presenta en la figura 3.2a.

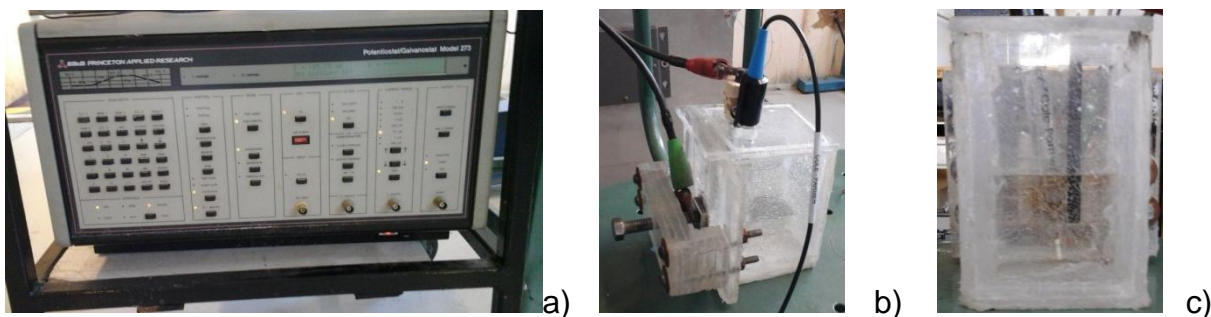


Figura 3.2. a) Potenciostato empleado en la prueba EPR-DL, b) y c) arreglo de electrodos en la celda de ventana.

3.5 Sensibilización ASTM A-262 Práctica A

La caracterización metalográfica de las placas de acero deformado, fue la siguiente, sobre la superficie laminada se usaron lijas 240, 320, 400 y 600. Después se les realizó un pulido grueso con alúmina (Al_2O_3 , 1 y $0.3\mu\text{m}$) y otro fino con sílice coloidal ($0.06\mu\text{m}$). Finalmente se realizó un electro ataque con ácido oxálico durante 1.5 minutos, con una corriente de 0.1 A.

Para el análisis metalográfico, se utilizó el microscopio óptico Union Versamet y un microscopio electrónico de barrido equipo JEOL JSM-5900LV se obtuvieron las imágenes presentadas.

3.6 Difracción de Electrones Retrodispersos

En la técnica de difracción de electrones retrodispersos se empleó el software Team EDAX v4.2 con el cual se obtuvieron los patrones de Kikuchi, lo cual se muestra en la figura 3.3. En los barridos de áreas grandes representativas de las muestras. Se usó un binning de 5x; sin embargo, para determinar la deformación residual se usaron binning de 2x en pequeñas zonas de barrido. Esto produjo que en áreas donde predominaba una fase, los porcentajes de la misma fueran mucho más altos que el promedio en áreas grandes.

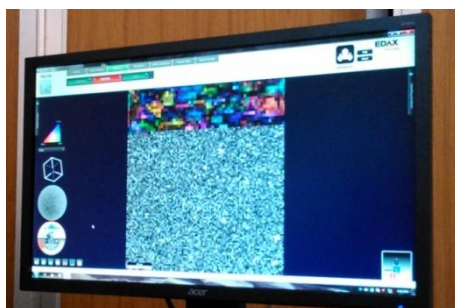


Figura 3.3. Ejemplo del software Team EDAX v4.2 al momento de construir la figura de polo inversa con la imagen de calidad.

3.7 Ruido Electroquímico

Para la técnica de ruido electroquímico se empleó una celda de ventana con el arreglo de un solo electrodo con un electrodo de referencia de plata (Ag)/cloruro de plata (AgCl) y un electrodo de platino (Pt); conectados a equipo Gill AC. Este arreglo se muestra en la figura 3.4. Las muestras fueron ensayadas en una solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) de 0.002M. Se seleccionó un número de datos de 2^{11} que corresponde a 2048 puntos. Las lecturas fueron tomadas después de 20 minutos y 24 horas de inmersión.

El tiosulfato de sodio se seleccionó porque es un contaminante que se puede encontrar en la industria nuclear por la degradación de resinas de intercambio iónico y además produce corrosión localizada a baja temperatura y al parecer estimula la disolución anódica de zonas empobrecidas de Cr, y en caso del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, asociado a la martensita inducida por deformación. (Wells, Stewart, Davidson, Scott, & Williams, 1992)



Figura 3.4. Prueba de ruido electroquímico empleada en este trabajo a) Equipo empleado en la prueba de ruido electroquímico, b) Arreglo de la celda mostrando el electrodo de trabajo (acero 304L), un contraelectrodo de platino (Pt) y el electrodo de referencia (Ag/AgCl).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

De las pruebas mencionadas en el capítulo anterior, se obtuvieron los siguientes resultados.

4.1 Número de Ferrita (Ferrita Number)

De esta técnica se realizó una curva de calibración con patrones de Número de Ferrita conocidos y el magneto No. 3 del equipo Magne Gage, la cual se presenta en la figura 4.1, y se obtuvo la siguiente ecuación:

$$NF = 28.45275 - 0.25971 * \text{Lectura Dial} \quad (17)$$

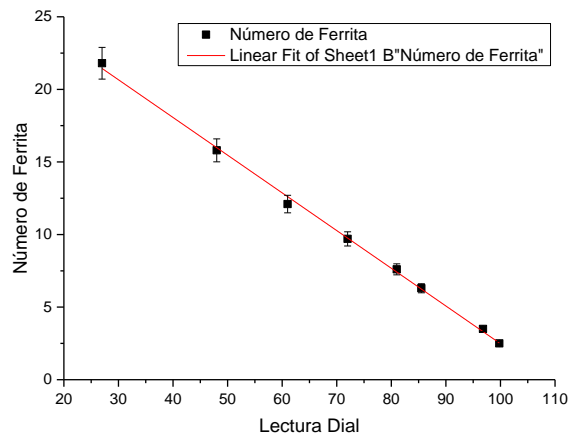


Figura 4.1. Curva de calibración del Magne Gage.

Utilizando la ecuación de la curva de calibración se obtuvieron los valores del número de ferrita para las muestras empleadas, estos valores son graficados en la figura 4.2. Se tomó la lectura del dial que fue marcada y comparada con la curva de calibración y la ecuación 17 donde se tomó la lectura por triplicado para cada muestra.

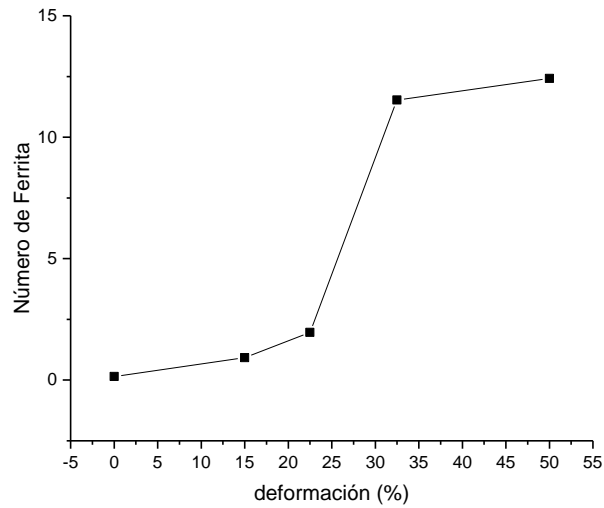


Figura 4.2. Gráfica que representa el valor del número de ferrita vs % de deformación.

4.2 Microdureza Vickers

La medición de este parámetro puede ayudar en la identificación de la deformación residual en los aceros, lo que se presenta la figura 4.3.

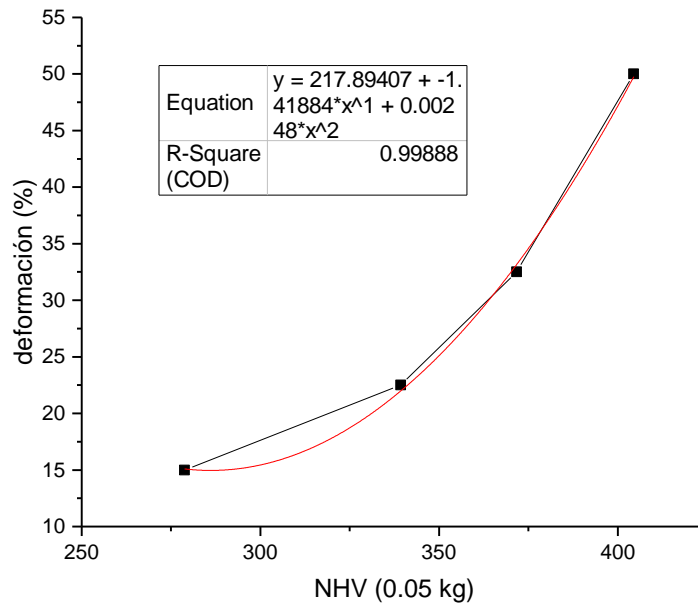


Figura 4.3. Gráfica de la dureza del material deformado.

4.3 Análisis Metalográfico

La figura 4.4 muestra los resultados obtenidos por el Microscopio óptico para la muestra 0% de deformación, atacada con ácido oxálico.

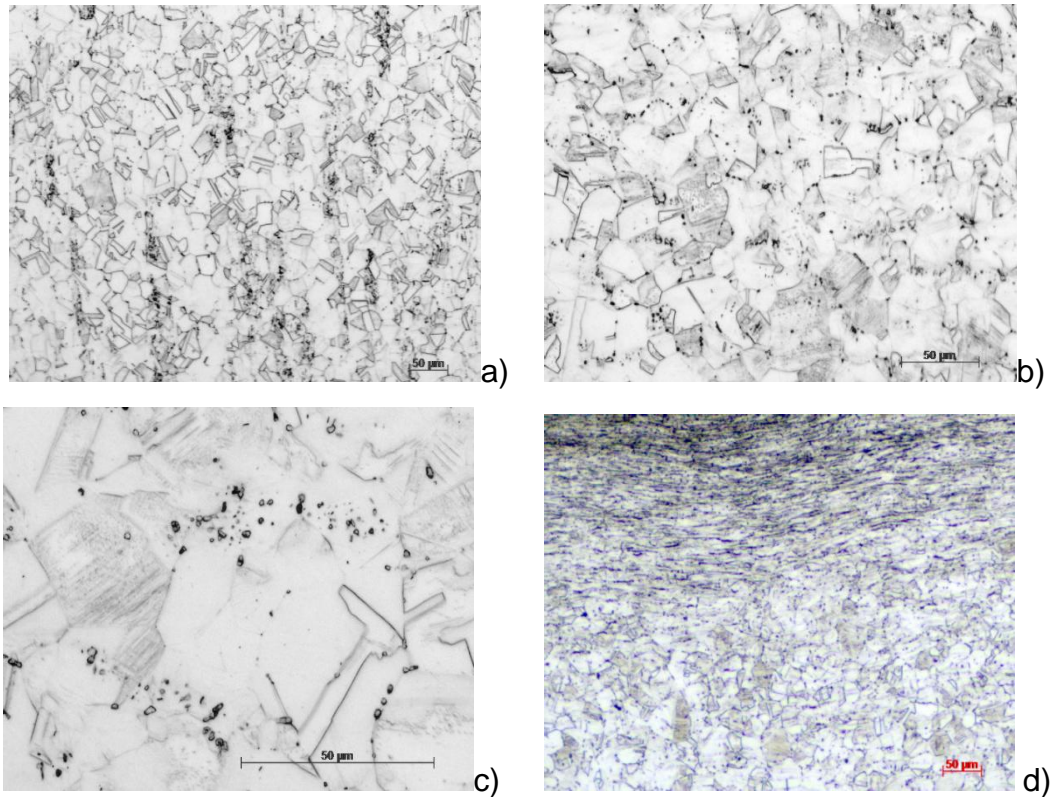


Figura 4.4. Imágenes Microscopio Óptico acero 304L con 0% de deformación, superficie laminada, ataque con Ácido Oxálico, a) 100x, b) 200x, c) 400x y d) vista transversal mostrando deformación en la superficie de la muestra con 0% de deformación por el maquinado.

La figura 4.5 muestra los resultados obtenidos por el Microscopio óptico para la muestra 15% de deformación.

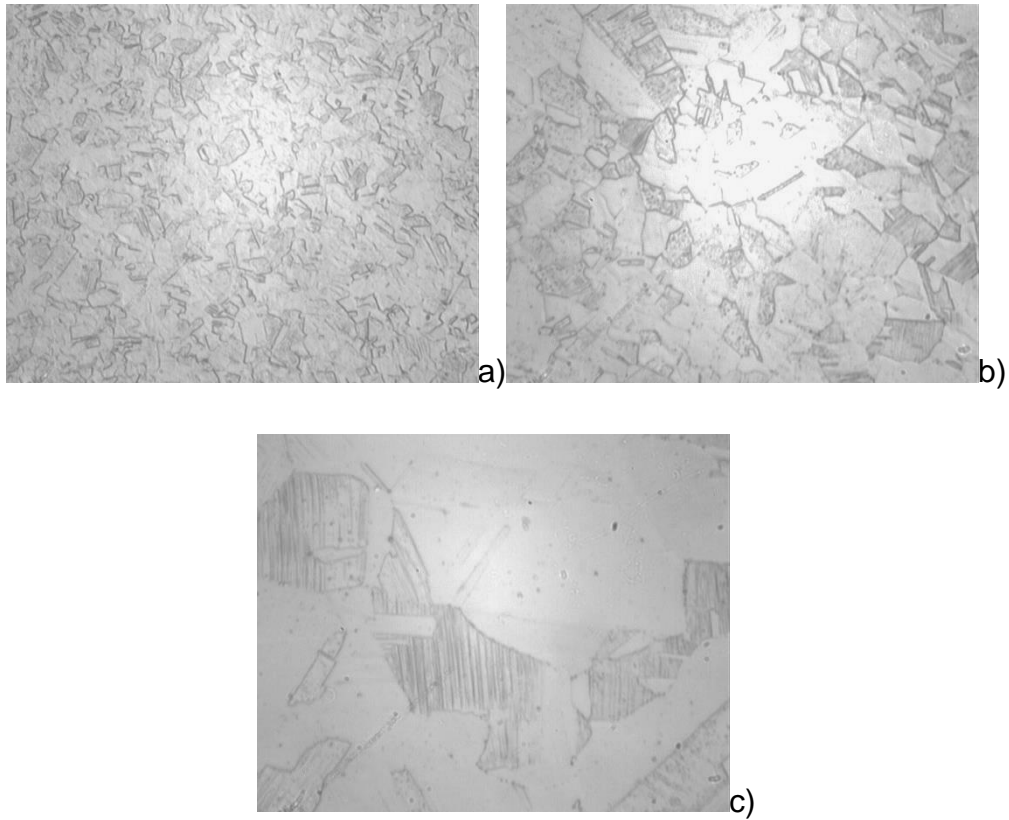


Figura 4.5. Imágenes Microscopio Óptico acero 304L con 15% de deformación, superficie laminada, ataque con Ácido Oxálico, a) 100x, b) 200x y c) 400x.

La figura 4.6 muestra los resultados obtenidos por el Microscopio óptico para la muestra 22.5% de deformación.

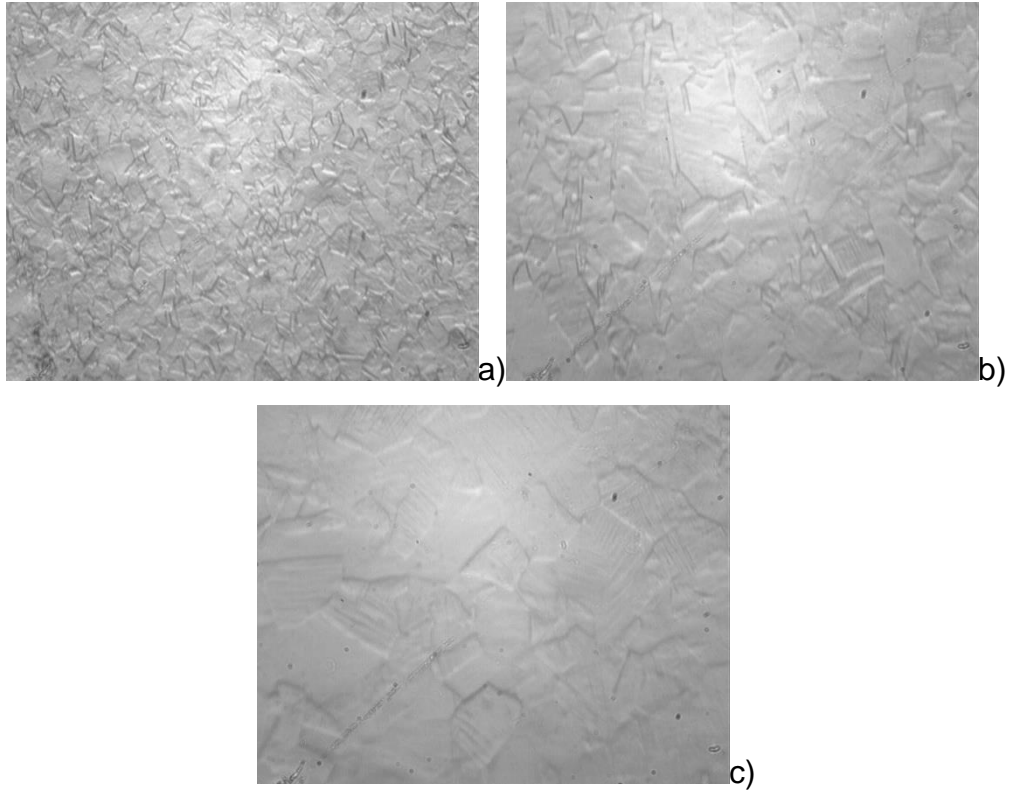


Figura 4.6. Imágenes Microscopio Óptico acero 304L con 22.5% de deformación, superficie laminada, ataque con Ácido Oxálico, a) 100x, b) 200x y c) 400x.

La figura 4.7 muestra los resultados obtenidos por el Microscopio óptico para la muestra 32.5% de deformación.

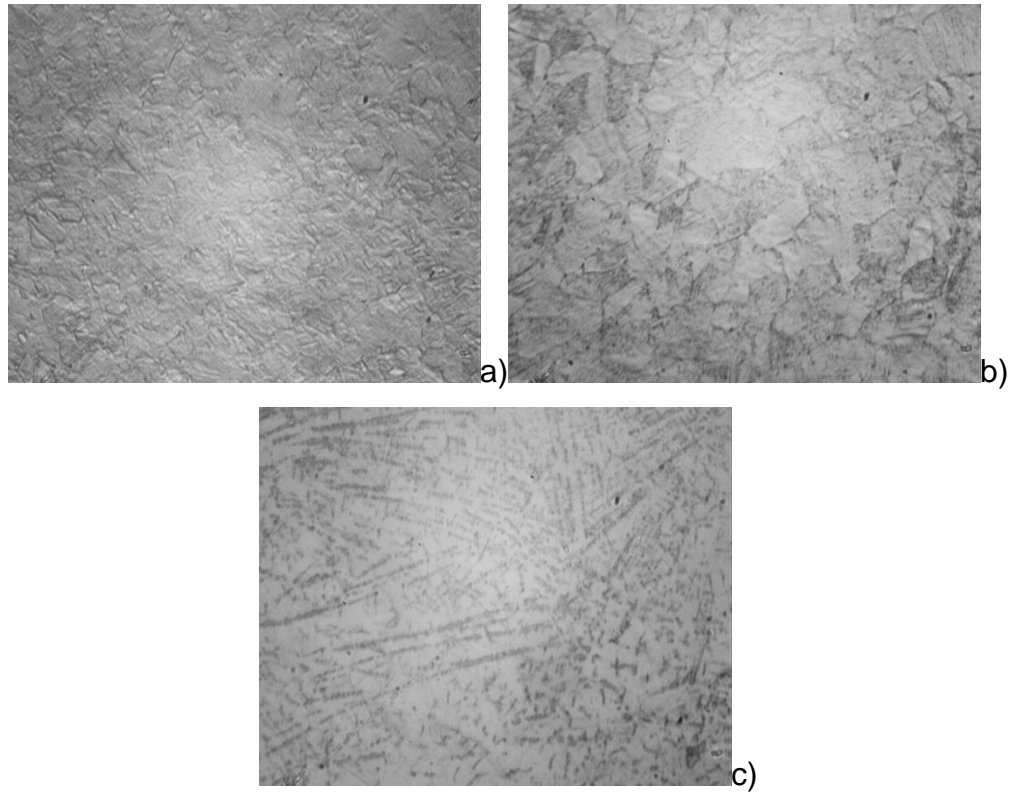


Figura 4.7. Imágenes Microscopio Óptico acero 304L con 32.5% de deformación, superficie laminada, ataque con Ácido Oxálico, a) 100x, b) 200x y c) 400x.

La figura 4.8 muestra los resultados obtenidos por el Microscopio óptico para la muestra 50% de deformación.

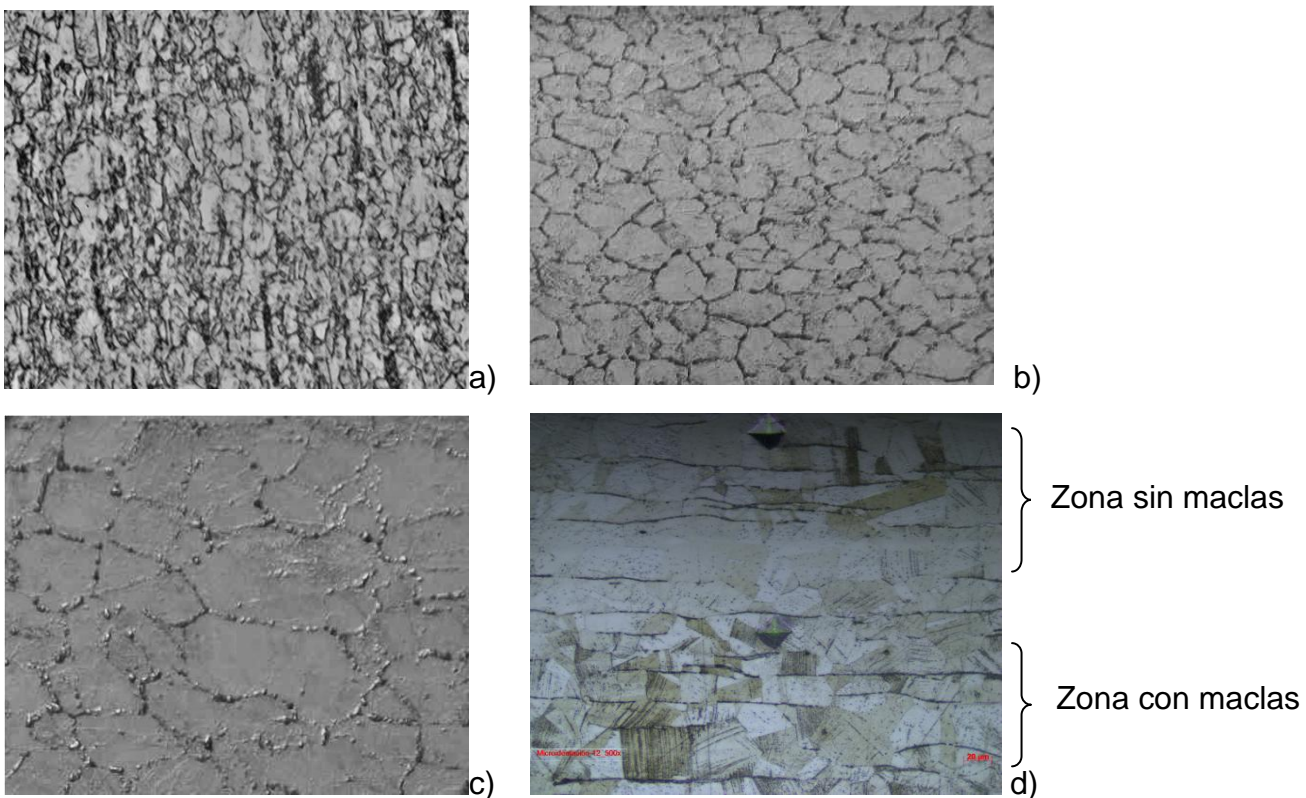


Figura 4.8. Imágenes Microscopio Óptico acero 304L con 50% de deformación, superficie laminada, ataque con Ácido Oxálico, a) 100x, b) 200x, c) 400x y d) 500x vista transversal mostrando zonas con y sin maclas.

La figura 4.9 muestra los resultados obtenidos por el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) para la muestra 0% de deformación.

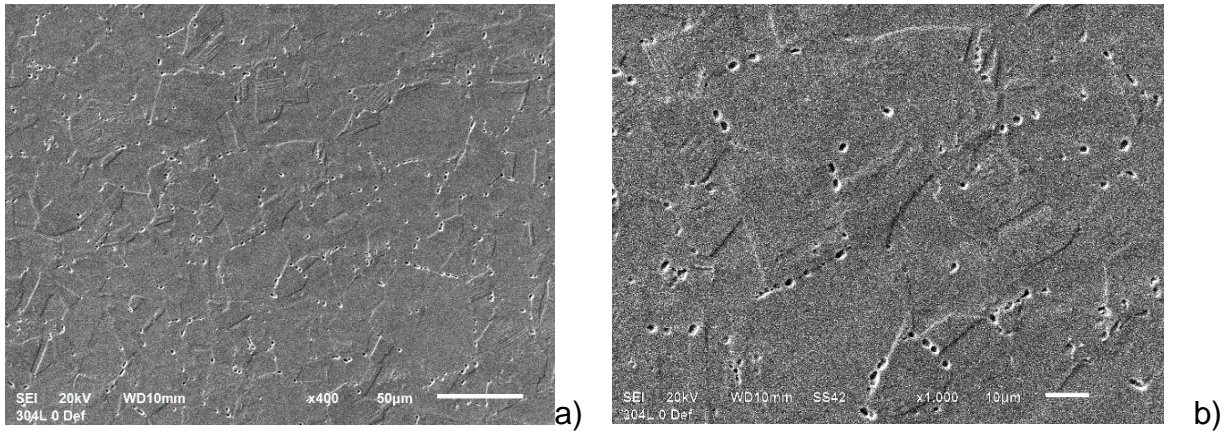


Figura 4.9. Imágenes MEB acero 304L con 0% de deformación, superficie laminada, ataque con Ácido Oxálico, a) 400x y b) 1000x.

La figura 4.10 muestra los resultados obtenidos por el MEB para la muestra 15% de deformación.

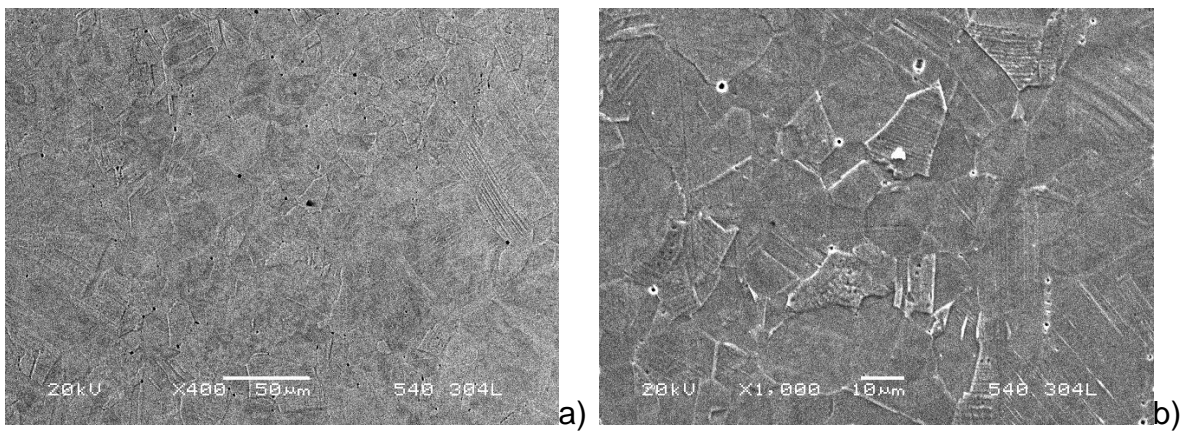


Figura 4.10. Imágenes MEB acero 304L con 15% de deformación, superficie laminada, ataque con Ácido Oxálico, a) 400x y b) 1000x.

La figura 4.11 muestra los resultados obtenidos por el MEB para la muestra 22.5% de deformación.

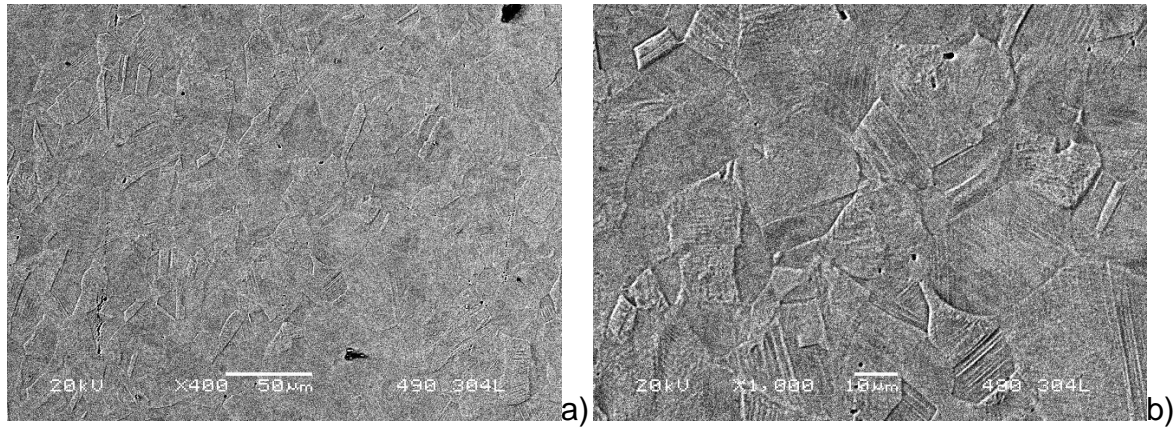


Figura 4.11. Imágenes MEB acero 304L con 22.5% de deformación, superficie laminada, ataque con Ácido Oxálico, a) 400x y b) 1000x.

La figura 4.12 muestra los resultados obtenidos por el MEB para la muestra 32.5% de deformación.

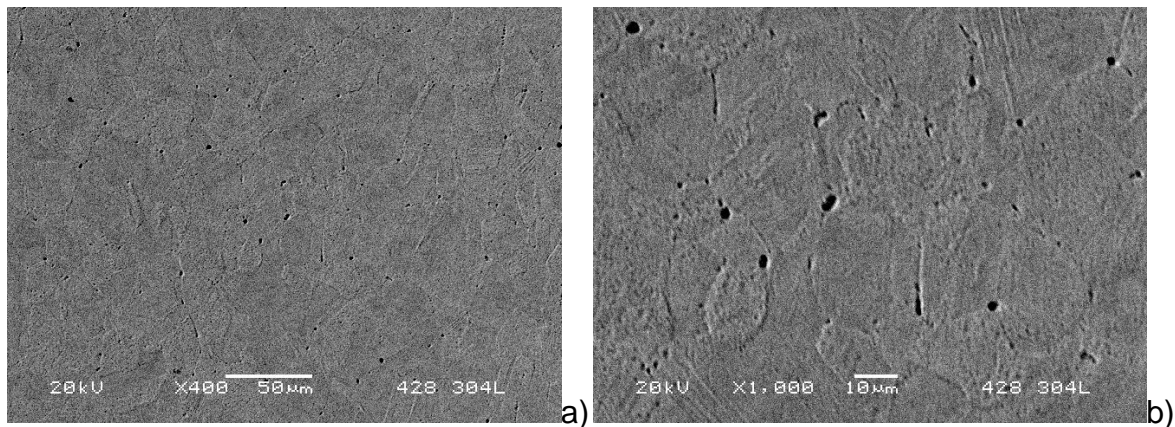


Figura 4.12. Imágenes MEB acero 304L con 32.5% de deformación, superficie laminada, ataque con Ácido Oxálico, a) 400x y b) 1000x.

La figura 4.13 muestra los resultados obtenidos por el MEB para la muestra 50% de deformación.

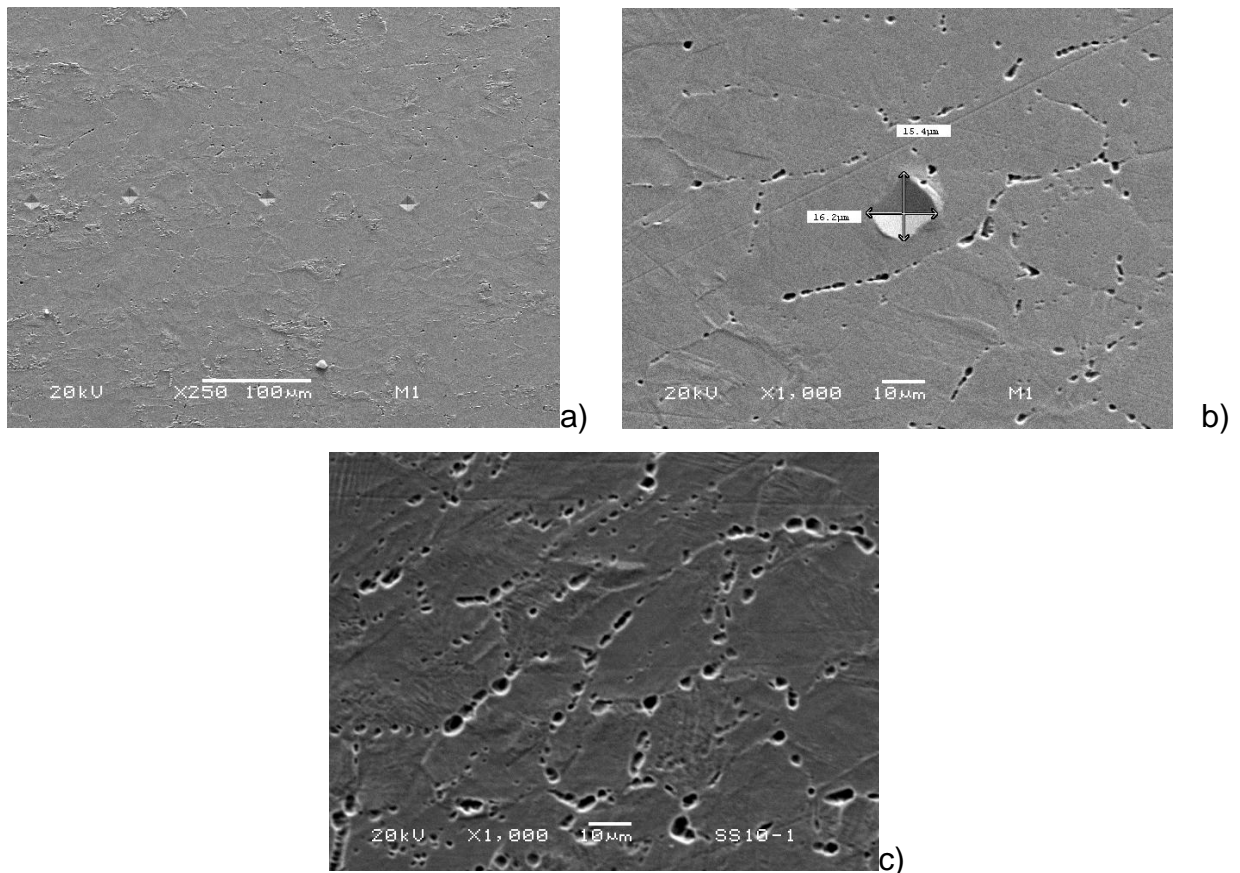


Figura 4.13. Imágenes MEB acero 304L con .50% de deformación, ataque con Ácido Oxálico, a) 250x, b) 1000x con huella de dureza Vickers, c) muestra de 50% de deformación con huecos discontinuos a 1000x.

La figura 4.14 muestra los resultados obtenidos por el EDS para las muestras de 32.5% y 22.5% de deformación, las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 muestran los contenidos en peso de cada elemento de los análisis realizados a las muestras de la misma figura.

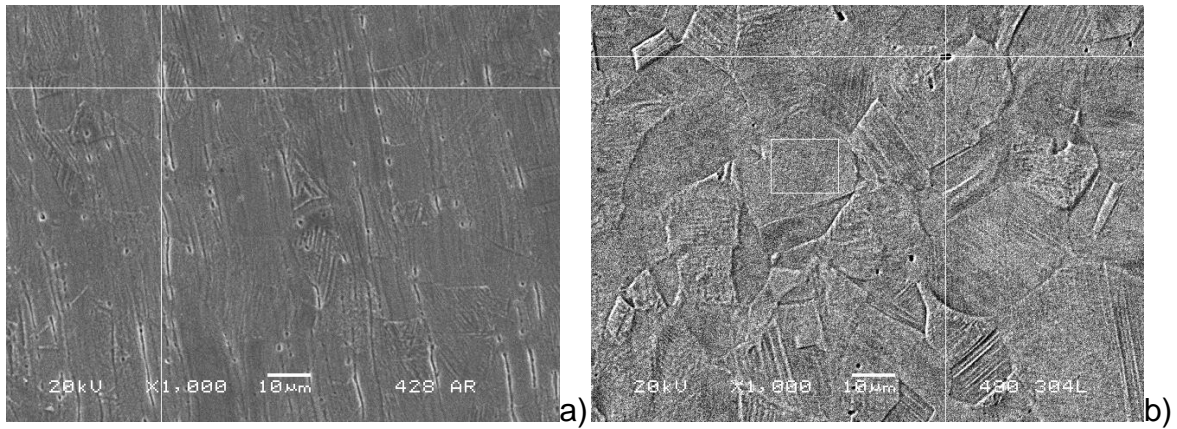


Figura 4.14. Imágenes de las muestras deformadas a) 32.5% y b) 22.5%.

Tabla 4.1. Resultados del análisis por EDS de la muestra con 32.5% de deformación de figura 4.14 a).

Elemento	% en peso
C	6.748
Si	0.465
Cr	20.493
Fe	66.460
Ni	5.835

Tabla 4.2 Resultados del análisis por EDS de la muestra con 22.5% de deformación zona de grano, marcada con un rectángulo de la figura 4.14 b).

Elemento	% en peso
Si	0.519
Cr	19.247
Fe	71.985
Ni	8.250

Tabla 4.3 Resultados del análisis por EDS de la muestra con 22.5% de deformación de la marca puntual de la figura 4.14 b).

Elemento	% en peso
C	6.110
O	16.781
Na	1.449
Al	2.935
Si	16.994
K	1.567
Cr	11.027
Fe	39.017
Ni	4.120

4.4 Difracción de Electrones Retro Dispersos Electron Backscatter Diffraction (EBSD)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de esta técnica. En estos casos se utilizó el Binning de 5x.

La figura 4.15 muestra los resultados obtenidos por la técnica EBSD y el Software Cross Court para la muestra con 0% de deformación.

La figura 4.16 muestra los resultados obtenidos por la técnica EBSD y el Software Cross Court para la muestra con 15% de deformación.

La figura 4.17 muestra los resultados obtenidos por la técnica EBSD y el Software Cross Court para la muestra con 22.5% de deformación.

La figura 4.18 muestra los resultados obtenidos por la técnica EBSD y el Software Cross Court para la muestra con 32.5% de deformación.

La figura 4.19 muestra los resultados obtenidos por la técnica EBSD y el Software Cross Court para la muestra con 50% de deformación.

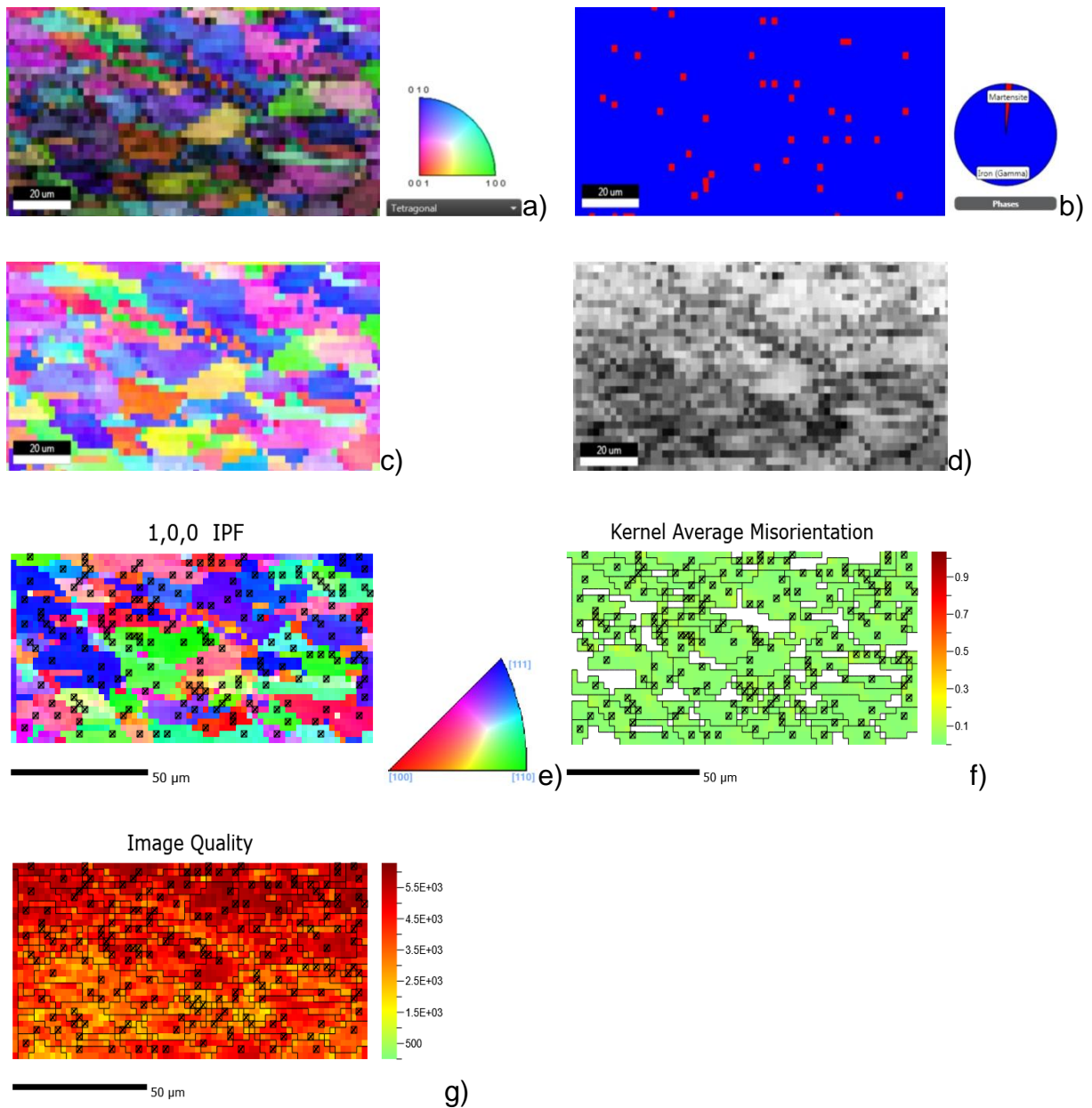


Figura 4.15. EBSD 0% de deformación a) OIM software Figura de Polo Inversa IPF+ Imagen de Índice de Calidad IQ, b) Imagen de fases, c) Figura IPF, d) Imagen IQ. Software Cross Court: e) Figura IPF f) Mapa de Misorientación de Kernel, KAM; g) Mapa IQ.

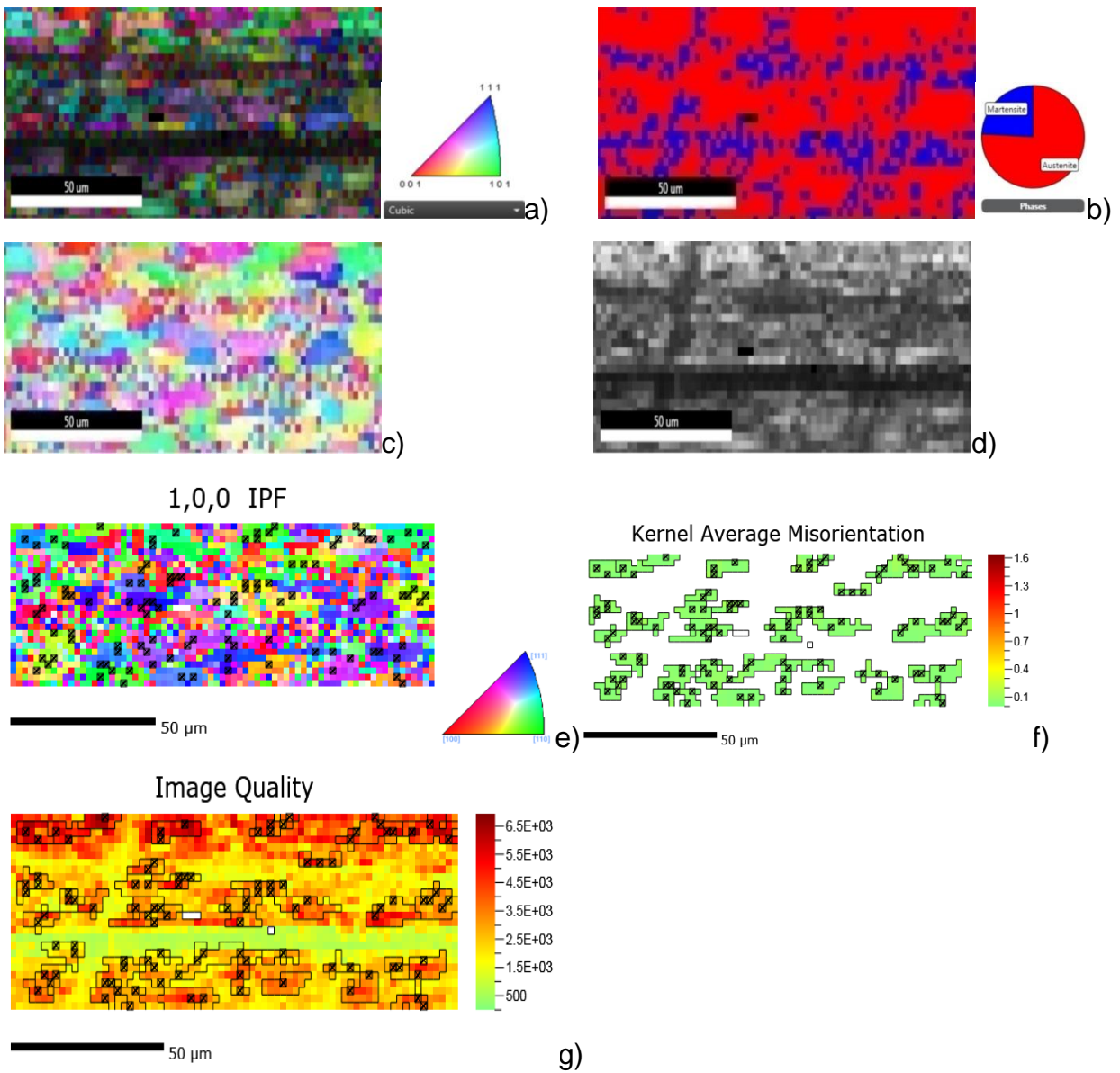


Figura 4.16. EBSD 15% de deformación a) OIM software Figura de Polo Inversa IPF+ Imagen de Índice de Calidad IQ, b) Imagen de fases, c) Figura IPF, d) Imagen IQ. Software Cross Court: e) Figura IPF, f) Mapa de Misorientación de Kernel, KAM; g) Mapa IQ.

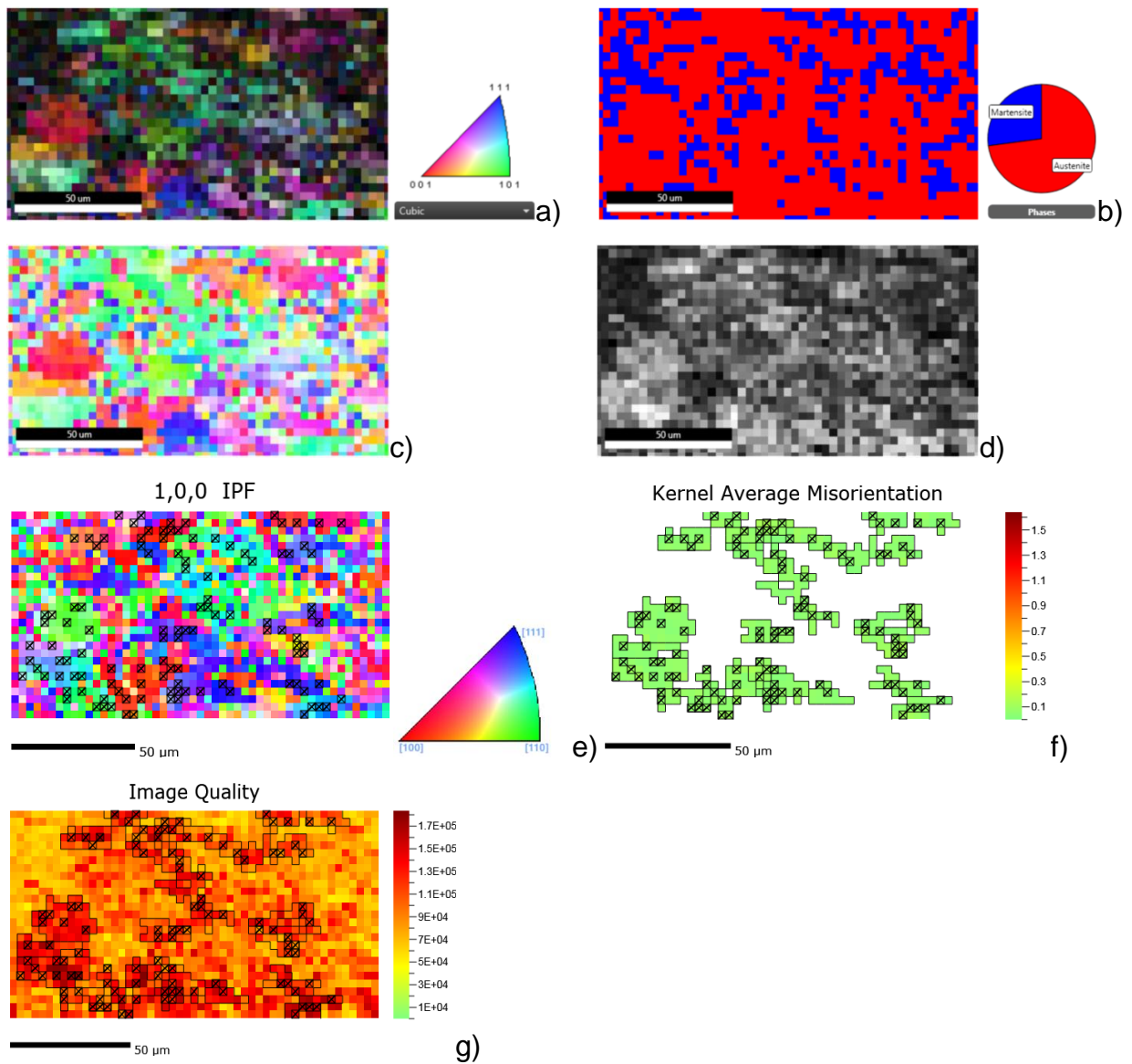


Figura 4.17 EBSD 22.5% de deformación a) OIM software Figura de Polo Inversa IPF+ Imagen de Índice de Calidad IQ, b) Imagen de fases, c) Figura IPF, d) Imagen IQ. Software Cross Court: e) Figura IPF, f) Mapa de Misorientación de Kernel, KAM; g) Mapa IQ.

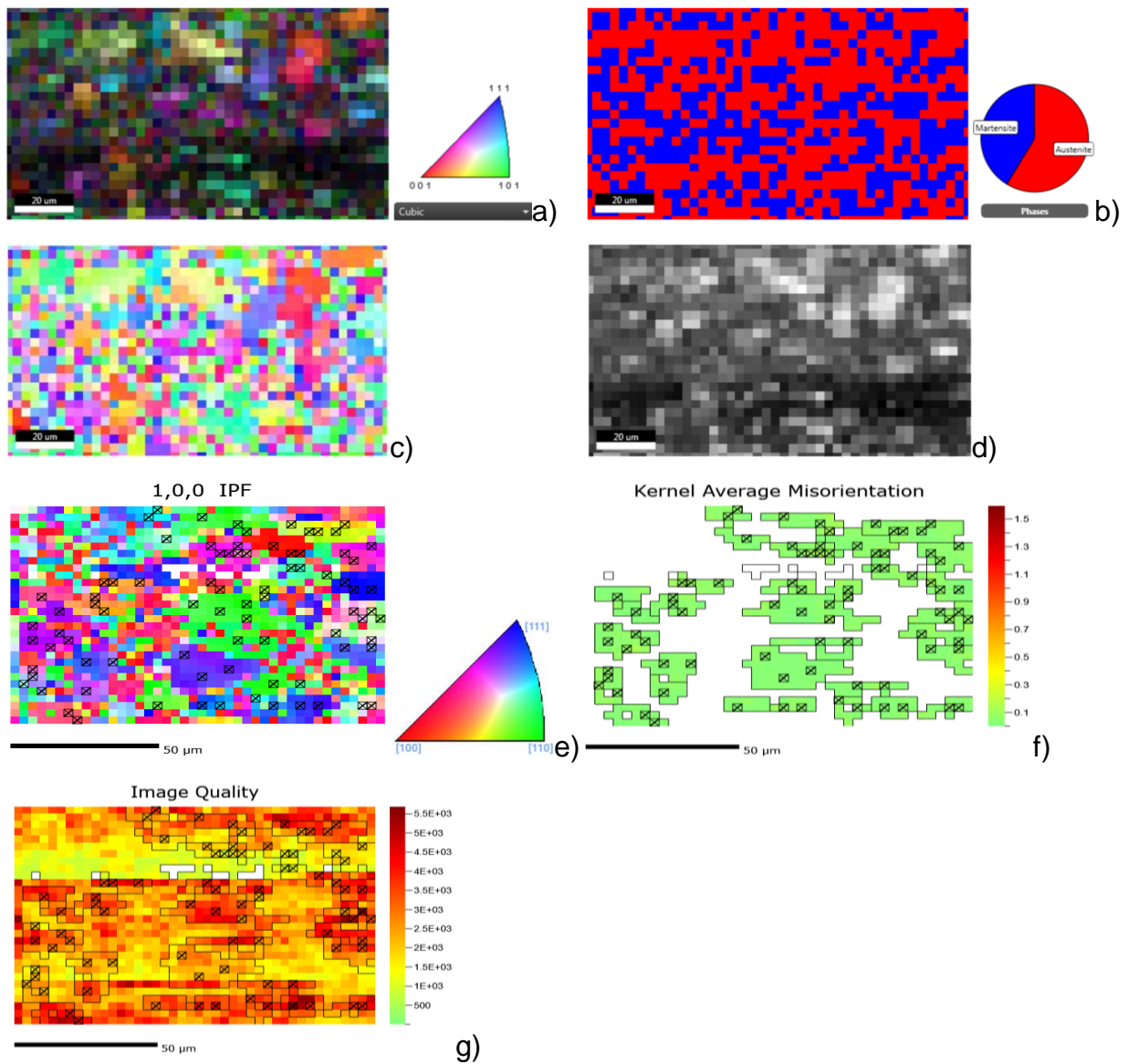


Figura 4.18. EBSD 32.5% de deformación a) OIM software Figura de Polo Inversa IPF+ Imagen de Índice de Calidad IQ, b) Imagen de fases, c) Figura IPF, d) Imagen IQ. Software Cross Court: e) Figura IPF, f) Mapa de Misorientación de Kernel, KAM; g) Mapa IQ.

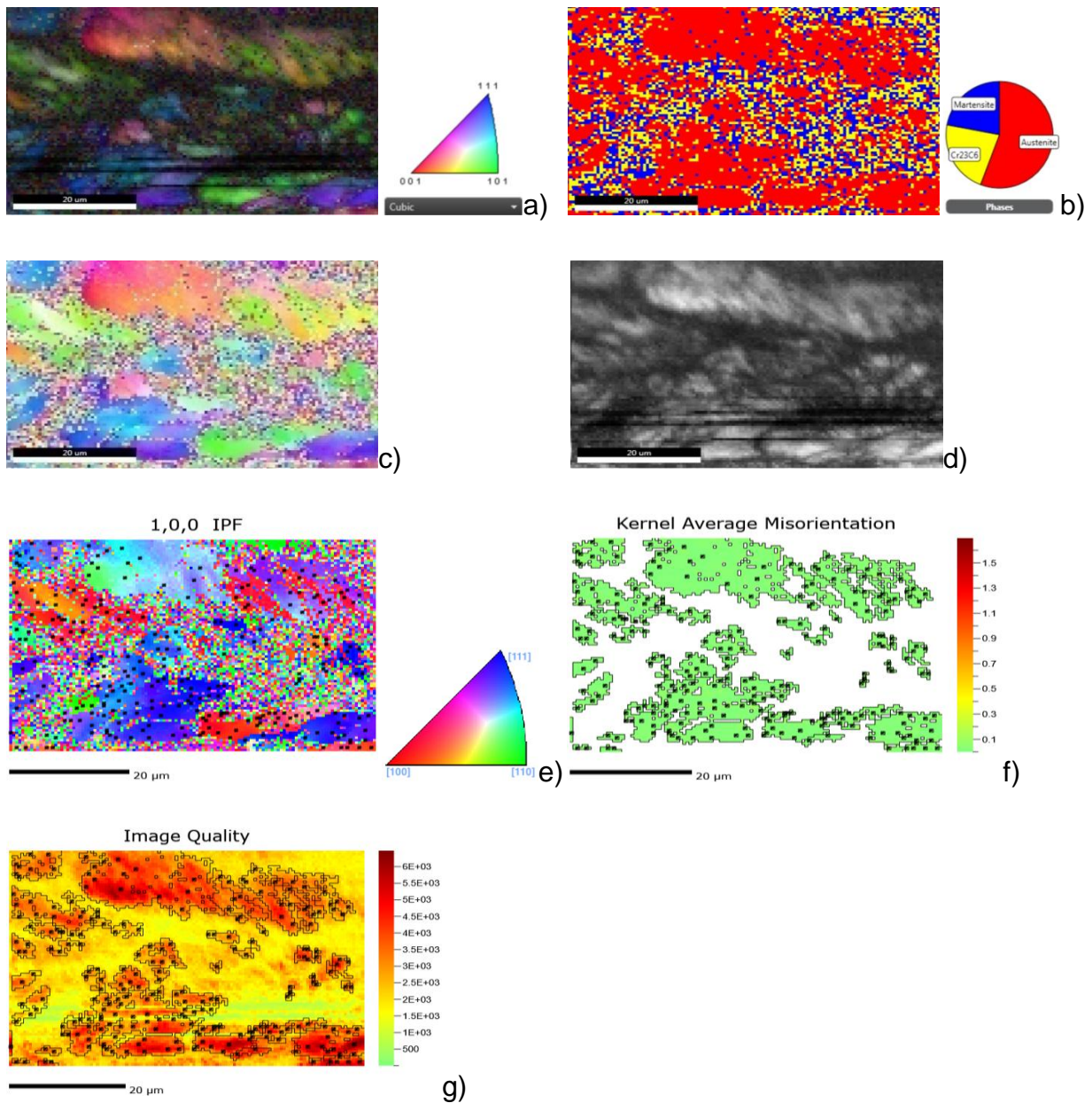


Figura 4.19. EBSD 50% de deformación a) OIM software Figura de Polo Inversa IPF+ Imagen de Índice de Calidad IQ, b) Imagen de fases, c) Figura IPF, d) Imagen IQ. Software Cross Court: e) Figura IPF, f) Mapa de Misorientación de Kernel, KAM; g) Mapa IQ.

En la tabla 4.4 se presentan los porcentajes de las fases para cada deformación de acuerdo con la información obtenida mediante EBSD.

Tabla 4.4. Porcentaje de la fase martensita en el acero 304L, a distintos niveles de deformación.

% de deformación	% martensita	% austenita
0	2.4	97.6
15	23.9	76.1
22.5	26.7	73.3
32.5	41.2	58.8
50	21.9	55.9
	22.2% de Cr ₂₃ C ₆	-

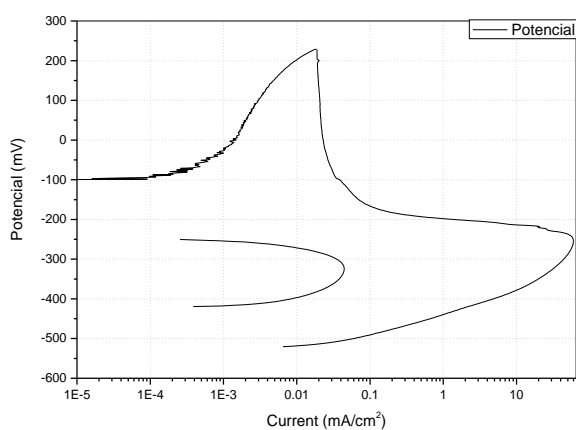
A manera de ejemplo, se presentan los resultados obtenidos para las muestras de 15%, 32.5% y 50% de deformación, usando un Bining de 2x para dicha muestra en el apéndice 1.

4.5 Reactivación Electroquímica Potencio-cinética de Circuito Doble (EPR-DL)

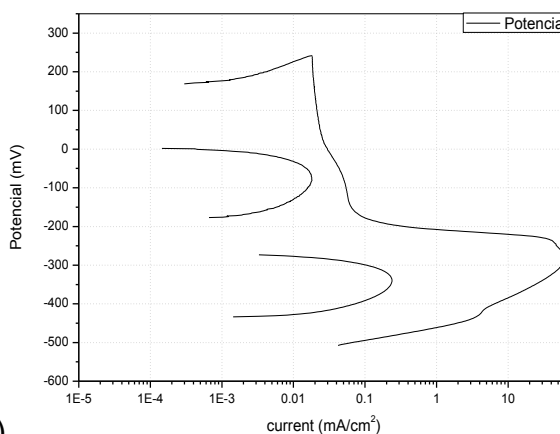
A continuación, se presentan los resultados obtenidos empleando esta técnica. En la tabla 4.5 muestra los valores de I_r , I_a y DOS (I_r/I_a). En la figura 4.20 se presentan las curvas del ensayo para las muestras de 0 y 50% de deformación.

Tabla 4.5. Datos de los ensayos EPR.

% deformación	I_r (mA/cm ²)	I_a (mA/cm ²)	I_r/I_a
0	0.04419	59.6	$7.4175 \cdot 10^{-4}$
15	$9.85 \cdot 10^{-3}$	40.8	$2.4142 \cdot 10^{-4}$
22.5	0.01779	42.7	$4.166 \cdot 10^{-4}$
32.5	0.01854	40.6	$4.566 \cdot 10^{-4}$
50	0.23808	61.8	$3.853 \cdot 10^{-3}$



a)



b)

Figura 4.20 Ensayo de reactivación electroquímica potenciodinámica (EPR-DL) de la probetas de acero inoxidable a) SSRT10-08 304L de 0% deformación y b) SSRT10-01 de 50% deformación

4.6 Ruido Electroquímico

En las siguientes figuras se presentan los resultados correspondientes a esta técnica.

En la figura 4.21, se presentan los resultados en dominio de tiempo para la muestra de 0% de deformación.

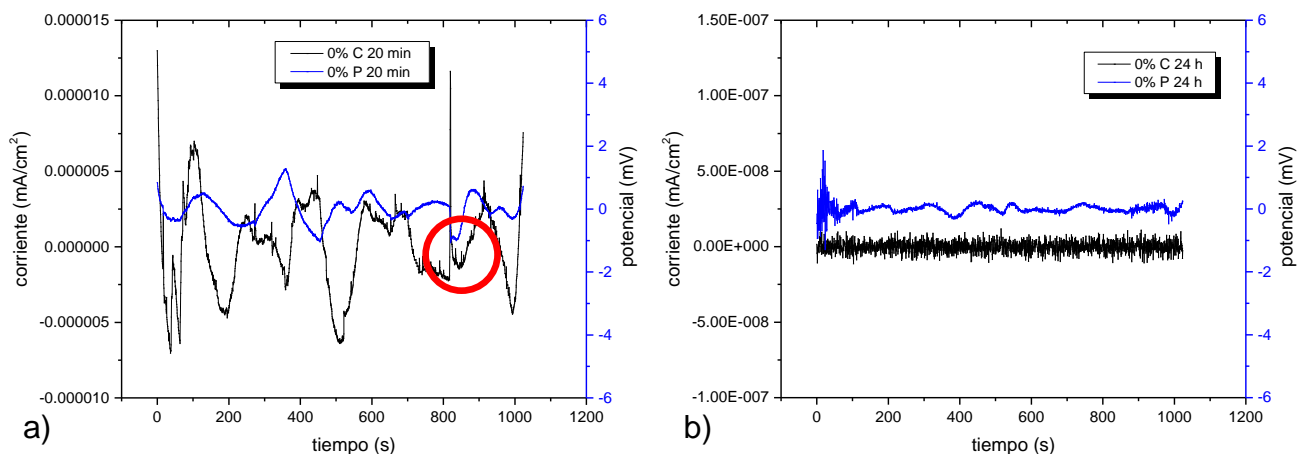


Figura 4.21. Series de tiempo con remoción de tendencia para la muestra de 0% de deformación a: a) 20 minutos de inmersión y b) 24h de inmersión en una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

En la figura 4.22, se presentan los resultados en dominio de tiempo para la muestra de 15% de deformación.

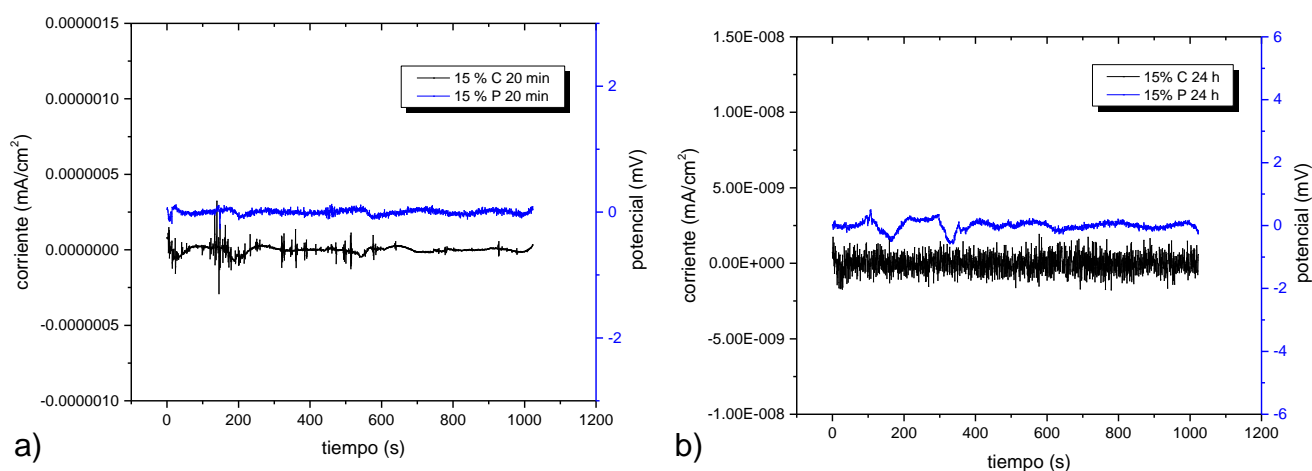


Figura 4.22. Series de tiempo para la muestra de 15% de deformación a: a) 20 minutos de inmersión y b) 24h de inmersión.

En la figura 4.23, se presentan los resultados en dominio de tiempo para la muestra de 22.5% de deformación.

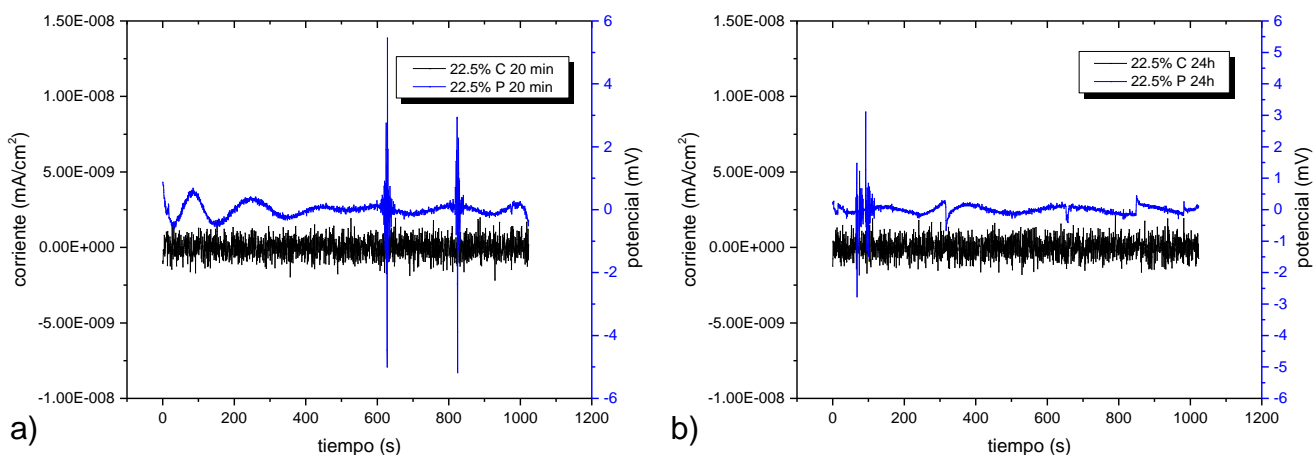


Figura 4.23. Series de tiempo con remoción de tendencia para la muestra de 22,5% de deformación a: a) 20 minutos de inmersión y b) 24h de inmersión en una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

En la figura 4.24, se presentan los resultados en dominio de tiempo para la muestra de 32.5% de deformación.

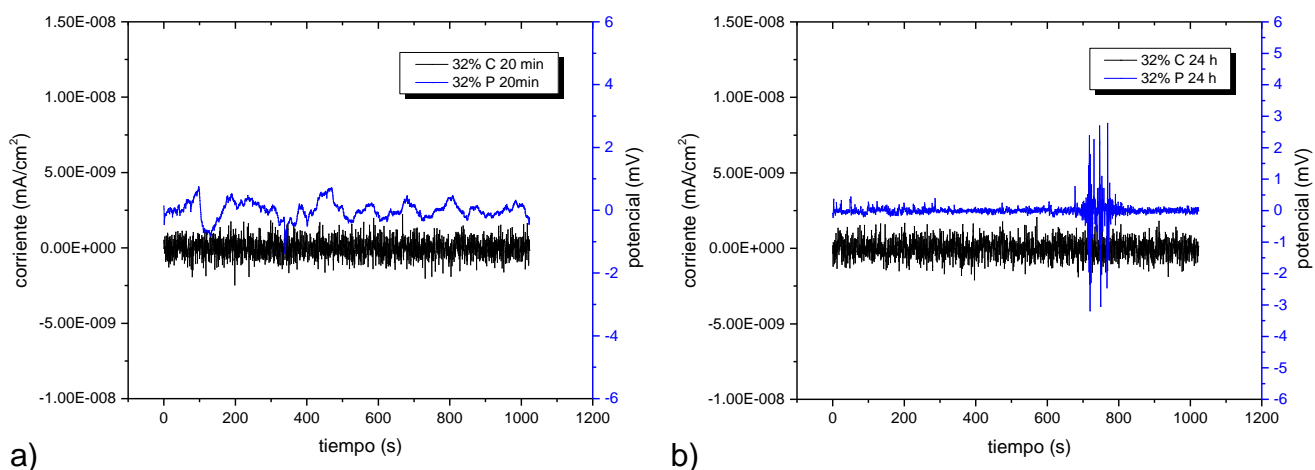


Figura 4.24. Series de tiempo con remoción de tendencia para la muestra de 32.5% de deformación a: a) 20 minutos de inmersión y b) 24h de inmersión en una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

En la figura 4.25, se presentan los resultados en dominio de tiempo para la muestra de 50% de deformación.

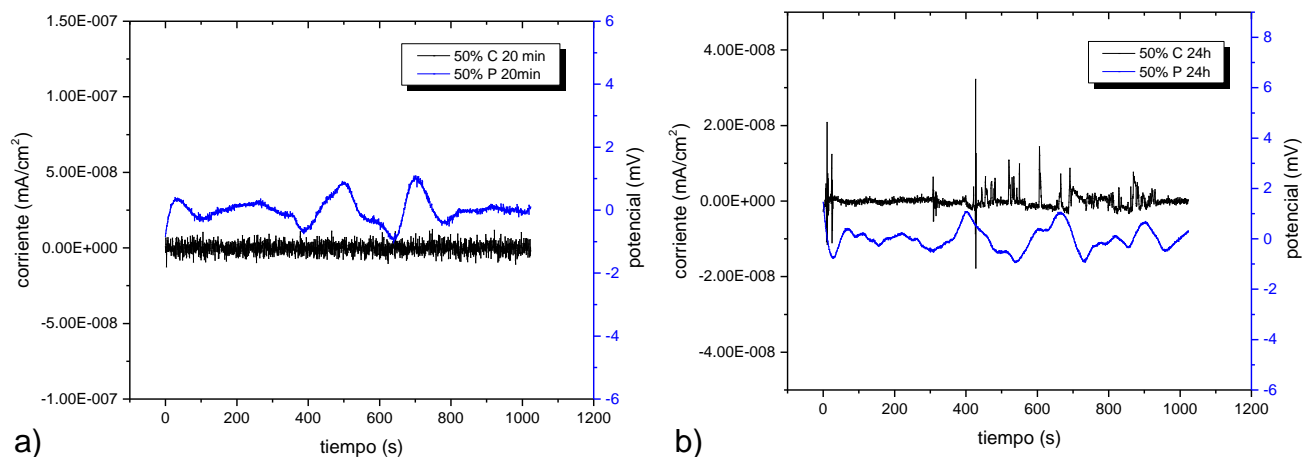


Figura 4.25. Series de tiempo con remoción de tendencia para la muestra de 50% de deformación a: a) 20 minutos de inmersión y b) 24h de inmersión en una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

En la figura 4.26 y 4.27, se presentan los resultados de la densidad de potencia espectral de potencial y corriente respectivamente para la muestra de las deformaciones mencionadas.

En la tabla 4.6 se presentan algunos parámetros estadísticos obtenidos de la técnica de ruido electroquímico.

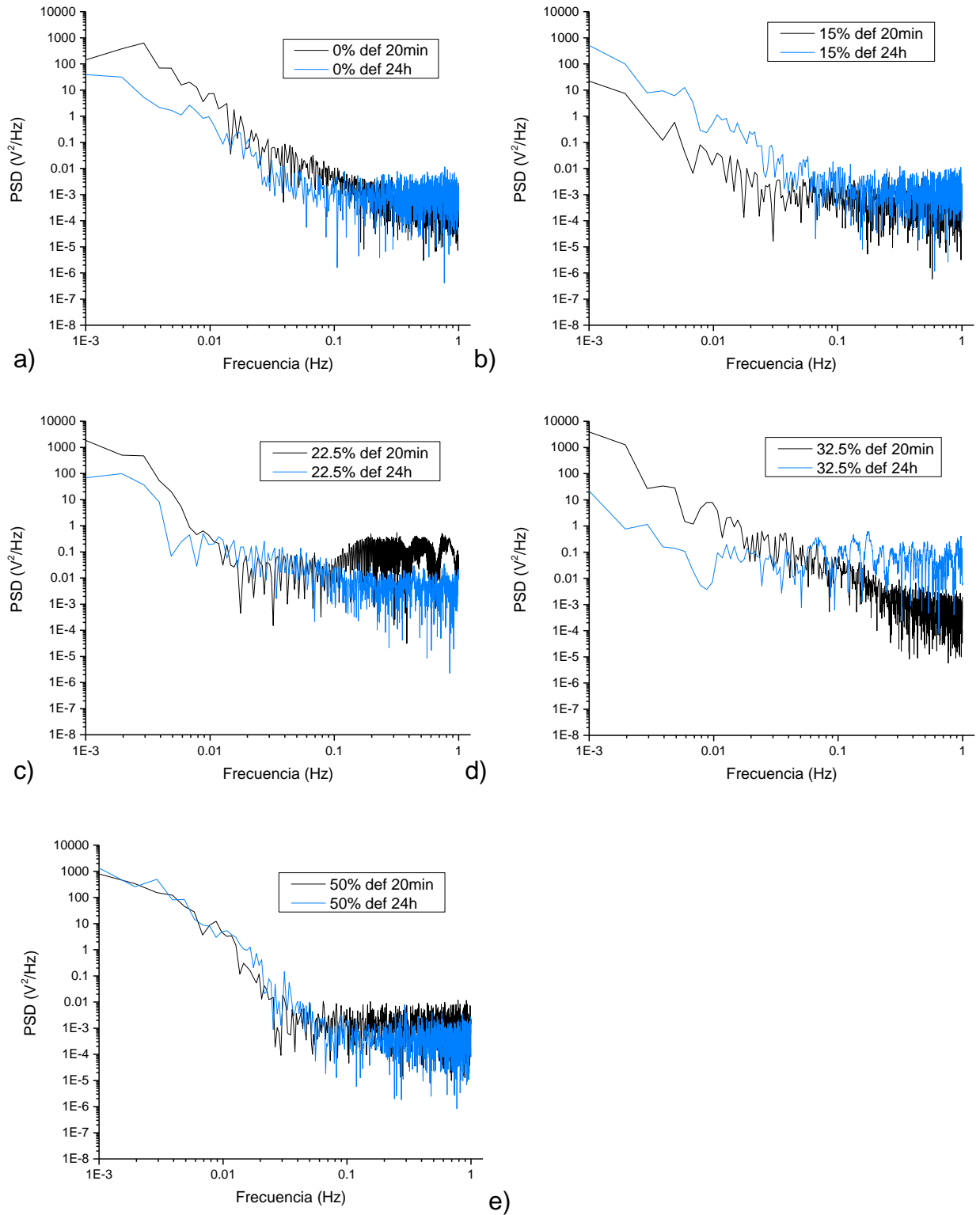


Figura 4.26. Densidad de potencia espectral de potencial para las muestras de a) 0%, b) 15%, c) 22.5%, d) 32.5% y e) 50% de deformación.

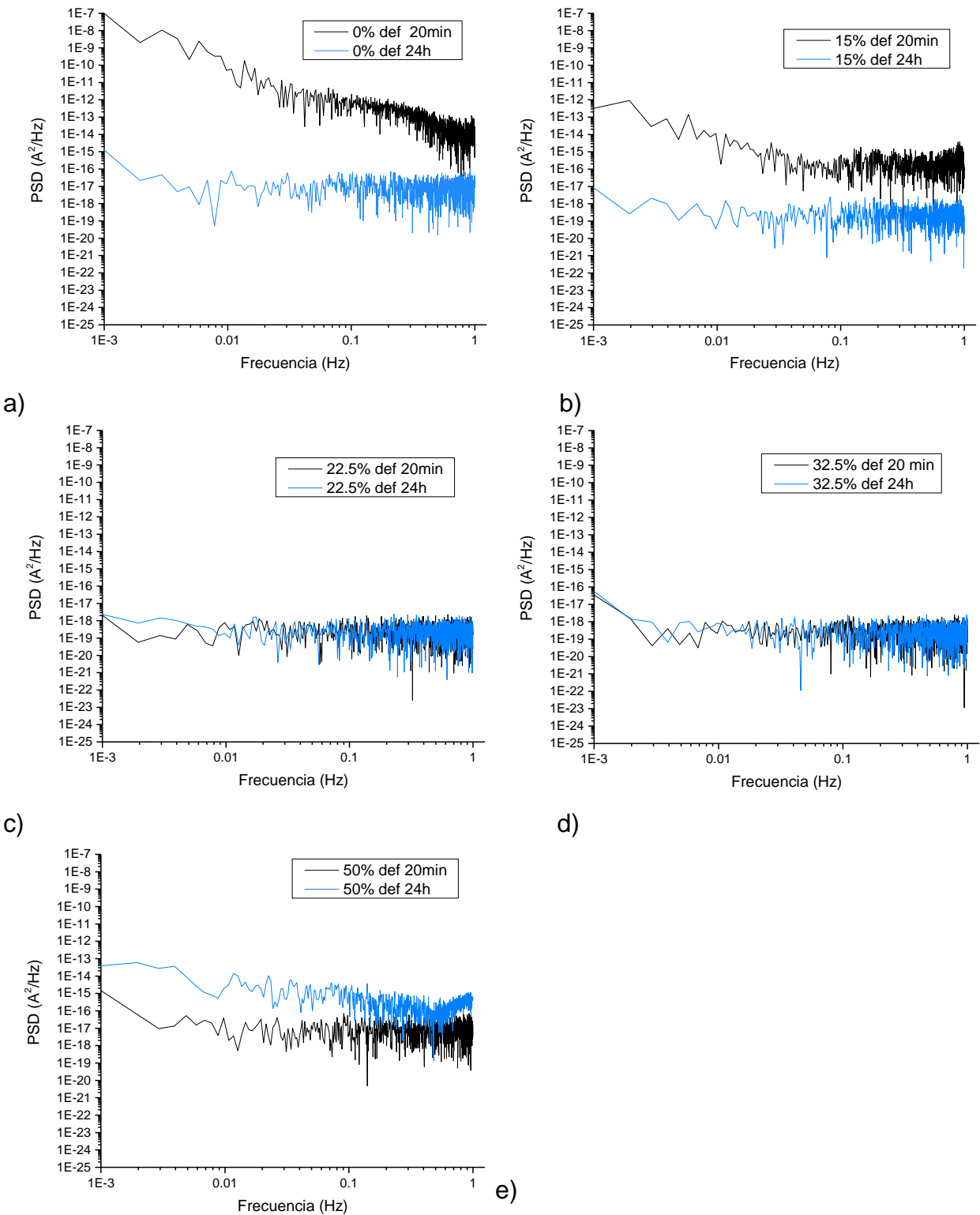


Figura 4.27. Densidad de potencia espectral de corriente para las muestras de a) 0%, b) 15%, c) 22.5%, d) 32.5% y e) 50% de deformación.

Tabla 4.6. Parámetros estadísticos de potencial y corriente obtenidos del ensayo de ruido electroquímico.

% de Deformación	Tiempo	Media		Desviación Estándar		Skrew		Kurtosis		I rms	LI	Rpn (Ωcm^2)	Velocidad de corrosión (mm/año)
		Corriente (mA/cm ²)	Potencial (mV)	Corriente (mA/cm ²)	Potencial (mV)	Corriente	Potencial	Corriente	Potencial				
0%	20 min	2.70E-04	-108.15	1.81E-05	1.13	1.62	0.072	4.50	0.81	2.71E-04	0.067	6.26E+04	4.48E-03
	24h	1.77E-08	108.60	4.03E-09	0.32	0.07	0.026	0.17	0.28	1.82E-08	0.222	7.98E+07	3.52E-06
15	20 min	1.63E-05	-72.58	4.92E-08	0.21	0.07	0.674	1.32	0.64	1.63E-05	0.003	4.18E+06	6.71E-05
	24h	-1.73E-08	111.52	6.23E-10	1.02	0.42	0.677	0.94	0.48	1.73E-08	0.036	1.64E+09	1.71E-07
22.5	20 min	2.24E-09	101.24	5.97E-10	2.05	0.07	-0.001	0.06	-0.61	2.31E-09	0.258	3.44E+09	8.17E-08
	24h	-2.77E-09	109.58	6.00E-10	0.51	0.07	-0.294	0.06	1.02	2.83E-09	0.212	8.42E+08	3.33E-07
32.5	20 min	8.70E-10	-66.35	6.71E-10	2.44	0.04	0.175	-0.08	-1.12	1.10E-09	0.611	3.64E+09	7.70E-08
	24h	8.23E-09	80.68	6.99E-10	0.33	0.08	-1.401	0.04	26.47	8.26E-09	0.085	4.77E+08	5.88E-07
50	20 min	3.12E-08	121.39	4.05E-09	1.15	0.22	0.896	0.01	-0.07	3.15E-08	0.129	2.84E+08	9.89E-07
	24h	1.06E-06	-221.00	2.59E-08	1.71	1.19	0.280	18.67	-0.61	1.06E-06	0.024	6.60E+07	4.25E-06

En la figura 4.28 se muestra el cambio de la resistencia a la polarización de cada una de las muestras deformadas.

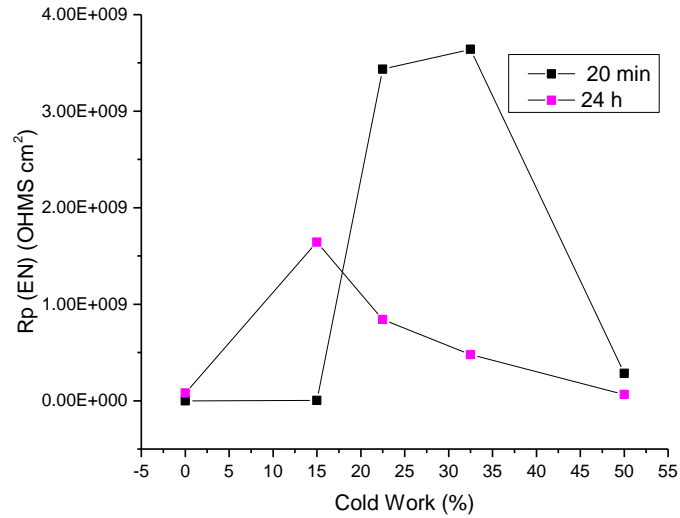


Figura 4.28. Efecto de la deformación en la Resistencia a la Polarización por ruido electroquímico $R_{p_{EN}}$ a los 20 minutos de inmersión y a las 24 h en tiosulfato de sodio ($1 \times 10^{-3}\text{M}$).

La figura 4.29 presenta la amplitud máxima de densidad de potencia espectral (Power Spectral Density, PSD) para cada una de las muestras deformadas.

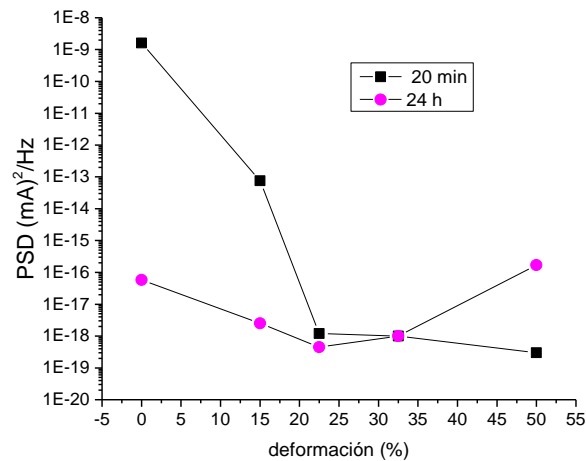


Figura 4.29. Amplitud máxima de los espectros FFT en función del tiempo de inmersión y de la deformación.

Las figuras 4.30 y 4.31 muestran la superficie de la muestra con 0% de deformación analizada con el microscopio electrónico de barrido después de 24 horas de inmersión.

Las tablas 4.7 y 4.8 muestran los resultados del análisis de EDS de la figura 4.29 en la zona 1 y 2 respectivamente.

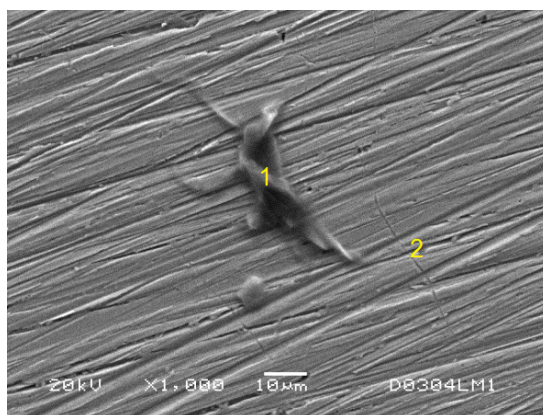


Figura 4.30. Vista de la muestra con 0% de deformación después de 24 horas de inmersión en Tiosulfato de Sodio 0.002 M, a 1000x mostrando partículas.

Tabla 4. 7 Composición de la partícula gris de la figura 4.29 (zona 1).

Elemento	% Peso	% Atómico
C	42.8	66.1
O	12.8	14.8
Si	11.9	7.8
S	0.9	0.5
Cr	6.9	2.4
Fe	22.2	7.3
Ni	2.1	0.6

Tabla 4.8. Composición de la superficie de la zona 2, de la figura 4.29.

Elemento	% Peso	% Atómico
C	6.5	24.3
Si	0.7	1.2
Cr	18.6	15.8
Fe	66.7	53.0
Ni	7.2	5.4

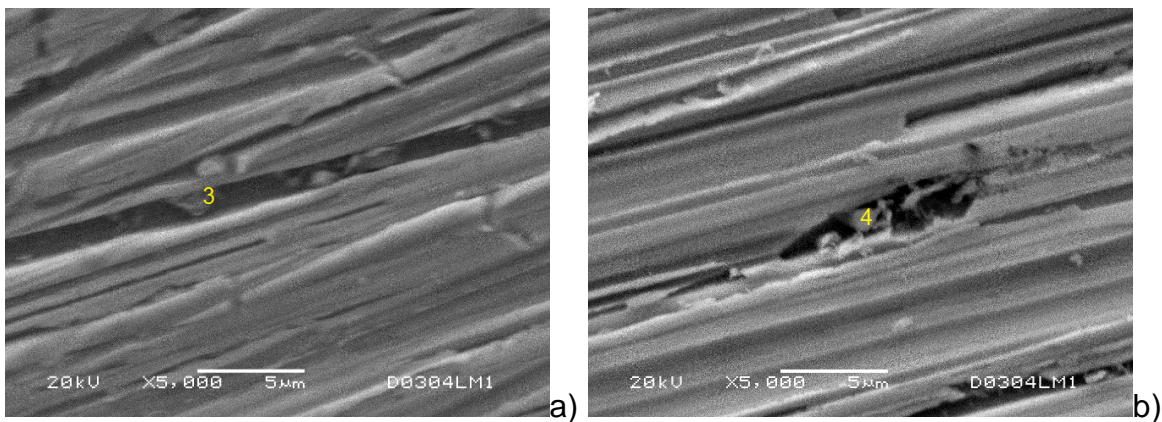


Figura 4.31. Detalles de la muestra con 0% de deformación después de 24 horas de inmersión en Tiosulfato de Sodio 0.002 M. 5000x; a) zona 3 y b) zona 4.

Las tablas 4.9 y 4.10 muestran los resultados del análisis de EDS de la figura 4.30 a) y b).

Tabla 4.9. Composición de la partícula encontrada dentro del Surco (Partícula 3).

Elemento	% Peso	% Atómico
C	16.1	46.7
Si	1.0	1.3
Cr	15.9	10.6
Fe	59.1	36.7
Ni	7.6	4.5

Tabla 4.10. Composición química de las partículas dentro del hueco.

Elemento	% Peso	% Atómico
C	14.2	42.2
Si	4.0	5.1
Cr	16.6	11.3
Fe	59.0	37.6
Ni	6.0	3.6

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se propone presentar en este apartado, el análisis sobre los datos obtenidos de las pruebas que a continuación se mencionan, a un acero inoxidable 304L.

5.1 Número de Ferrita

En lo que se refiere al número de ferrita, en la figura 4.2, se observa que a medida que aumenta la deformación este valor también se incrementa. Esto da información de que el material deformado en frío pasa de ser no magnético a magnético, y esta propiedad se le atribuye a la fase martensita la cual es magnética (Gachuz Mendez, 1991); y a medida que el material sufre más deformación mayor cantidad de austenita se transforma a martensita.

Igualmente la figura 4.2 muestra una forma de “s”, típica de las transformaciones de fase, por lo tanto no es un buen indicador de la deformación debido a que no es lineal. Esta curva concuerda con el aumento en el porcentaje de Martensita y su posterior saturación a 50% de deformación, mostrado en la tabla 4.4 obtenido por EBSD.

5.2 Microdureza Vickers

El número de dureza, en la figura 4.3 se observa la tendencia que mientras más deformado esté el material, aumenta. Así pues, los resultados de la microdureza Vickers dependen de donde se realiza la medición, es decir si es en un grano sin maclas o con maclas.

A pesar de que Nakano et al.,(2010) mencionan que el valor de este parámetro es crítico cuando alcanza 270 HV ya que se presenta TGSCC. Las piezas deformadas de este trabajo obtuvieron valores mayores ya que la deformación es superior a la reportada por Andersen et al., (2002) de 20%, por ejemplo, para el material cercano a la línea de fusión de una soldadura.

La ecuación obtenida de la figura 4. 2 tiene la siguiente forma:

$$\% \text{ de deformación} = 217.89407 - 1.41884(\text{NHV}) + 0.00248(\text{NHV})^2 \quad (18)$$

Y tiene un coeficiente de correlación de $R^2=0.99888$

En el caso de los valores reportados por Nakano (2010), de 270 HV, la deformación que le corresponde sería de 15.60%. Suzuki, et al., (2009) reportan 300 HV para una superficie maquinada de un anillo de la envolvente del núcleo de un reactor BWR, lo que podría estimar como equivalente a un 15.44% de deformación.

En conjunto, con los resultados presentados en este trabajo se puede estimar la deformación residual de un acero inoxidable 304L a partir de la lectura de su microdureza. Este parámetro se podría utilizar para una herramienta de inspección remota basada en microdurómetros portátiles para inspeccionar componentes dentro de la vasija de un reactor BWR.

Como se mencionó en capítulos anteriores, esta calibración se puede utilizar para estimar el efecto en fatiga de acuerdo con Nakane(2017).

5.3 Análisis Metalográfico

El uso de metalografías, permitió conocer la estructura del material deformado, de lo cual se puede observar en las figuras 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13; donde estas presentan mayores líneas de deformación y presencia de maclado cuando el material está más deformado, en especial en las muestras de 22.5% y 32.5%. En el caso de las imágenes tomadas con el microscopio óptico resulta difícil identificar los granos así como las maclas presentes en ellos, mientras que en las tomadas con el MEB estas maclas son más claras y es más fácil la identificación de huecos o zanjas como en la figura 4.11 b).

Similarmente, en las imágenes de las piezas preparadas bajo el estándar ASTM A263 práctica A, tanto en microscopía óptica como de barrido, no es posible identificar la presencia de carburos, ya que al realizar un análisis de EDS con el fin de conocer la composición química en zonas de aparentes precipitados, esta (figura 4.14 b y tabla 4.2) fue igual que en los granos indicando que se trata de huecos, los

cuales posiblemente fueron ocasionados por la presencia de carburos quienes fueron disueltos por el uso del electroataque con ácido oxálico.

A diferencia de las demás muestras deformadas, la pieza de 0% de deformación presenta algunos huecos; es posible asociar estos huecos a la presencia de carburos debido a los resultados obtenidos por la prueba de EPR-DL.

Otro punto se muestra en las imágenes de la figura 4.14, en donde se observan algunas regiones en las cuales se realizó el análisis de EDS con su respectiva información de las tablas 4.1 y 4.3. De ellas se observa la variación de la concentración de Cr y Ni, lo cual corresponde a la presencia de la fase ferrita delta que de acuerdo con (Tseng, Thompson, Mataya, & Krauss, 1994) la ferrita delta contiene Cr (25%) y Ni (2.8%).

Cabe destacar que las muestras que presentan huecos son los correspondientes a 0% de deformación y 50% de deformación, ya que estas piezas provienen de probetas de tensión con extremos cuadrados y posiblemente el maquinado de las mismas pudo afectar su microestructura original. Tal es el caso de la vista transversal de la muestra con 50% de deformación, en la cual se revela una zona cercana a la superficie donde las maclas desaparecen; y de la muestra con 0% de deformación donde se muestra una zona deformada cercana a la superficie confirmando su heterogeneidad.

5.4 EBSD y Cross Court

En cuanto a los resultados obtenidos por la técnica de EBSD, (figuras 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19 de las muestras deformadas) se observan granos con orientaciones definidas en las imágenes IQ +IPF. Asimismo, las fronteras no son tan definidas, esto es debido a que durante la prueba se utilizaron pasos de tamaño grande, debido a la limitación del tiempo.

Por otra parte el porcentaje de martensita, se observa en un mapa con la cantidad de fases en una gráfica de pastel y en la tabla 4.4. En concreto, la cantidad de esta fase aumenta cuando el material está más deformado y estos valores de martensita

obtenidos mediante EBSD concuerdan con los resultados obtenidos de número de ferrita y microdureza Vickers.

En el caso de la muestra de 50% de deformación, figura 4.19 b), se incluyó la fase de carburo de cromo Cr_{23}C_6 , para su detección mediante EBSD, detectándose la misma, además se confirmó su presencia con los valores de EPR-DL (valores mayores a 0.001 que corresponde a un material ligeramente sensibilizado) y los huecos detectados en las metalografías por la norma ASTM A-262 práctica A.

En las figuras de IPF obtenidas por EBSD, se logran distinguir granos grandes con la misma orientación y entre ellos regiones con diferentes orientaciones, los cuales aumentan con la deformación del material.

Hay que tener en cuenta que la forma de analizar las superficies seleccionadas depende de la región seleccionada y el paso utilizado. En el caso de las sesiones de MEb se utilizó un paso grande y en algunos casos se aplicó un paso pequeño.

La superficie a analizar debe estar libre de óxidos, por lo que se requieren de cuidados especiales para evitar la formación de estos. Considerando lo anterior, durante la realización de la prueba el clima fue muy húmedo por lo que las muestras se colocaron en contenedores con gas argón para evitar la formación de óxidos. En el caso del presente trabajo todos los patrones presentados cumplieron con un índice de confianza mayor a 0.1.

Finalmente las matrices de deformación se presentan en el anexo 1, para muestra con 15%, 32.5% y 50% de deformación, usando un binning de 2x utilizando zonas pequeñas de barrido y una técnica de pulido con iones de argón, lo que permitió superficies con mejor acabado y con argón quimi-absorbido que protegían mejor a las muestras contra las condiciones climáticas. Se continuó usando contenedores rellenos de argón.

5.4 Reactivación Potencio-cinética Electroquímica de Circuito Doble (EPR-DL)

Con relación a la prueba de EPR-DL, esta permitió conocer el grado de sensibilización de las muestras deformadas, tomando en cuenta los criterios de la

tabla 2.1. De tal manera que se obtuvieron las relaciones I_r/I_a que se presentan en la tabla 4.5 tomadas de las curvas de la figura 4.20.

En particular se observa que la pieza con 50% de deformación presenta un DOS de 3.853×10^{-3} que corresponde a una microestructura ligeramente sensibilizada, lo que concuerda con la estructura dual con huecos obtenida por la práctica A de ASTM A262, mientras que las piezas de menor grado de deformación presentaron valores de DOS de estructuras no sensibilizadas (de escalón), lo cual corroboran las metalografías presentadas. En cambio la muestra de 0% de deformación presenta un valor de DOS de una microestructura no sensibilizada a pesar de presentar estructura de huecos en los bordes de grano con la práctica A de ASTM A262.

5.6 Ruido Electroquímico

Como se mencionan en el capítulo 2, esta técnica puede ser analizada desde varios enfoques. En este trabajo se analizan la series de tiempo, los datos estadísticos, así como series en el dominio de frecuencias.

En lo que atañe a las series de tiempo, que se presentan para cada una de las muestras, se observa que la figura 4.21a) es la que presenta una mayor variación en potencial y corriente (0% de deformación 20 minutos de inmersión), sin embargo, estas fluctuaciones no se pueden asociar a los transitorios de materiales que presenta algún mecanismo específico de corrosión. En el caso del transitorio encerrado en un círculo rojo, de la misma figura, se asemeja a un rompimiento de película seguido de una recuperación rápida.

Luego en las figuras 4.23 y 4.24b) se observan cambios en el potencial, los cuales se asocian a interferencias durante el experimento ya que no se presenta alguna respuesta en corriente.

Después en la respuesta de corriente de las figuras 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 y 4.25, se observa que esta es de baja amplitud y que al ser graficada en una escala mayor se muestra como una línea recta.

En cuanto al análisis del dominio de frecuencias se presentan los espectros de potencia del potencial en la figura 4.26 de la cual se observa que después de las

24 horas la densidad espectral es menor para las piezas de 0, 22.5% y 32.5% de deformación, figura 4.26 a), c) y d), lo que corresponde a la formación de la capa pasiva sobre la superficie del material. En el caso de la pieza de 15% figura 4.26b) se observa que la densidad es mayor después de las 24h. Finalmente la pieza de 50% de deformación, figura 4.26e), presenta espectros de 20 minutos y 24 horas de inmersión casi sin variación entre ellos.

Asimismo, en los espectros de potencia de corriente se observa que para la muestra de 0% de deformación figura 4.27a) y 15% figura 4.27b) la densidad espectral disminuye a las 24 horas de inmersión. Por otro lado, las piezas de 22.5% figura 4.27c) y 32.5% figura 4.27d) la densidad espectral de potencia es casi igual a los 20 minutos y 24 horas de inmersión. Sin embargo, en la muestra de 50% de deformación, figura 4.27e), se observa que la densidad aumenta ligeramente.

Además considerando el Índice de Localización tomado de los parámetros estadísticos presentados en la tabla 4.6, se observa que la pieza que presentó un índice de localización que correspondería a corrosión uniforme fue de 15% a 20 minutos de inmersión. Por otra parte, las piezas que presentaron corrosión mixta son las de 0% a 20 minutos, 15% a 24 h, 32.5% a 24 h y 50% a 24 h de acuerdo con su índice de localización. Finalmente las piezas con índices de localización correspondientes a corrosión localizada fueron las de 0% a 24 h, 22.5% de deformación a 20 minutos y 24 h de inmersión, 32.5% a 20 minutos de inmersión y 50% de deformación a 20 minutos de inmersión.

En relación con el parámetro R_{PEN} se observa, en la figura 4.28, que después de las 24 horas de inmersión los valores de esta disminuyen, pero generalmente se mantienen en valores aun considerablemente elevados. Considerando el promedio de la velocidad de corrosión de 4.56×10^{-3} mm/año, se estima que en 60 años (que es lo que puede durar un reactor BWR con la licencia renovada) de operaciones de un reactor nuclear, un componente como es la envolvente del núcleo de reactor puede perder 0.27mm de espesor, lo cual no representa un riesgo ni requiere un cambio de este componente, ya que la cantidad máxima que

puede perder un componente es de 30% de espesor si la envolvente es de 3 cm de espesor. (Swiss Federal Nuclear Safety Inspectorate ENSI, 2012)

Con respecto a la gráfica de PSD, figura 4.29, esta muestra que la amplitud máxima a bajas frecuencias (es decir, eventos que ocurren sólo 1 o 2 veces en los 1024 segundos), podría corresponder a eventos de corrosión localizada. En esta figura se logra identificar que las amplitudes máximas se presentan a los 20 minutos para las piezas de 0 y 15% de deformación. En el caso de las piezas de 22.5 y 32.5% estas amplitudes son prácticamente iguales a los 20 min y 24 h de inmersión; y en las muestras de 50% de deformación, la amplitud máxima aumenta después de las 24 h de inmersión.

Vale la pena mencionar que al inicio de la inmersión se presenta mayor velocidad de corrosión en los porcentajes de deformación bajos que a las 24 h, mientras que la velocidad de corrosión disminuye a las 24 h en los porcentajes de deformación mayores ya que se estabiliza la capa pasiva. Aunque en la muestra con mayor deformación se observa que la capa pasiva se empieza a romper en forma localizada después de las 24 h por lo que se incrementa la velocidad de corrosión.

En particular, en las figuras 4.30 y 4.31, de la pieza sin deformación, se observa que el tipo de corrosión es uniforme. A pesar de que en la superficie se detectan partículas que contienen azufre en pequeña proporción, estas no promueven la corrosión localizada.

Asimismo, se logra distinguir mayor ataque en los surcos producidos por el acabado en lija 600. También se exponen partículas dentro de los surcos o huecos, con contenidos de carbono (C) altos, con composiciones diferentes a la de la superficie 18Cr y 8Ni, que pueden corresponder a carburos con estequiometrias aproximadas de MC, $M_{51}C_{46}$, en el caso de la figura 4.30a, y de $M_{52}C_{42}$ para la figura 4.31b.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

El número de ferrita es un parámetro útil para identificar la fase martensítica en el acero inoxidable 304L. A propósito, el valor de este parámetro aumenta con la deformación del material, pero no linealmente, sino siguiendo la cinética de la transformación austenita-martensita.

La micro-dureza Vickers permitió conocer la influencia del trabajo en frío sobre esta propiedad, al reconocer la heterogeneidad del acero así como para inferir la deformación en frío de casos reportados en la literatura, con adecuada correlación por lo que es una técnica prometedora para herramientas de inspección.

El análisis metalográfico con ayuda del EDS, facilitaron la identificación de fases como la ferrita delta.

La técnica EBSD permitió distinguir la textura de los granos de las muestras deformadas, así como la diferencia en las desorientaciones en las placas mayormente deformadas. Ya que esta técnica tiene un intervalo de aplicación en zonas pequeñas y no refleja la deformación total de la muestra, por lo cual no fue posible asociar ningún parámetro a la deformación macroscópica total. Sin embargo, esta técnica permitió conocer las fases γ , α' y carburo (Cr_{23}C_6), y corroborar que el FN seguía la transformación de fase.

En resumen, los grados de deformación presentados no promovieron la formación de carburos en los límites de grano y es por ello que no son piezas sensibilizadas o fueron ligeramente sensibilizadas, salvo las muestras a 0 y 50% de deformación; sin embargo estas provenían de probetas maquinadas previamente, por lo que pudieron estar sometidas a calentamiento por maquinado.

Asimismo, la información arrojada de las pruebas de ruido electroquímico indica que las piezas con mayor deformación pueden presentar un proceso de corrosión

localizado a tiempos cortos de inmersión. No obstante después de 24h se formó la capa pasiva sobre la superficie del material.

Por lo tanto, es posible concluir que en la mayoría de los casos la deformación en frío de un acero 304L presenta una transformación de fase y formación de carburos Cr_{23}C_6 a deformaciones superiores, así como el aumento en la velocidad de corrosión a las 24 h (en las piezas con 50% de deformación) donde ocurrió un ligero sensibilizado.

BIBLIOGRAFÍA

(s.f.). Recuperado el 14 de Noviembre de 2015, de <http://uk.aveva.com/EN/home-668/how-does-a-pwr-work-description-and-explanation--aveva-uk.html>

AK Steel. (s.f.). *AK Steel*. Recuperado el 12 de Abril de 2017, de http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/austenitic/304_304l_data_bulletin.pdf

Andersen, P. L., Young, L. M., Catlin, W. R., & Horn, R. M. (2002). Stress corrosion crack growth rate behavior of various grades of cold worked stainless steel in high temperature water. *Corrosion* (2511).

Andresen, P. L., Angeliu, T. M., Catlin, W. R., Young, L. M., & Horn, R. M. (2000). Effect of deformation on SCC of unsensitized stainless steel. *Corrosion* (203).

Apraiz Barreiro, J. (1982). *Aceros especiales y otras aleaciones*. Madrid: Dossat A. A.

Arganis Juárez, C. R. (2010). *Evaluación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ambientes de reactores nucleares tipo BWR*. Tesis de doctorado, UNAM, Facultad de Química, México D. F.

Arganis Juárez, C. R., & Malo T., J. M. (2003). Effect of strain and the degree of sensitization in TGSCC susceptibility of stainless steel in high temperature water. *EPD Congress*.

Arganis Juárez, C. R., Malo, J. M., & Uruchurtu, J. (2007). Electrochemical noise measurements of stainless steel in high temperature water. *Nuclear Engineering and Design*, 2283-2291.

ASM International. (1991). *Atlas of time-temperature diagrams for irons and steels*. (G. F. Vander Voort, Ed.) USA.

ASTM. (s.f.). A 262 - 98. *Standard practices for Detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steel*.

ASTM. (s.f.). A 799/A799M – 04. *Standard practice for steel castings, stainless, instrument calibration, for estimating ferrite content*.

ASTM. (s.f.). E 92 - 82. *Standard test method for Vickers hardness of metallic materials*.

ASTM. (s.f.). G108-94. *Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI type 304 and 304L stainless steels*.

BLG Production Ltd. (2010-2015). CrossCourt4. HR EBSD Based Strain Measurement Software. *User Guide for the CrossCourt 4 Strain Measurement Tool*.

British Library Cataloguing in Publication Data. (2002). *Corrosion of austenitic stainless steels. Mechanism, mitigation and monitoring*. Pangbourne: Woodhead Publishing Limited.

British Library Cataloguing-in-Publication Data. (2008). *Metallurgy and mechanics of welding: processes and industrial applications*. (R. Blondeau, Ed.) London: iSTE, WILEY.

Chávez Gómez, L. E. (2007). *Medición de la velocidad de corrosión mediante la técnica de ruido electroquímico en aceros inoxidable 304 y 316L*. Tesis de maestría, IPN, CICATA-IPN, Altamira, Tamahulipas.

Coello, J., Miguel, V., Calatayud, A., Ferrer, C., & Martínez, A. (2009). Caracterización mediante la técnica EBSD de la deformación de chapa de acero inoxidable AISI 304 DDQ bajo tensiones multiaxiales típicas de la embutición. *Revista de Metalurgia*, 45 (5), 351-364.

Cottis, R., & Turgoose, S. (1999). *Electrochemical impedance and noise*. (B. C. Syrett, Ed.) Houston.

Dieter, G. E. (1961). *Mechanical Metallurgy*. New York: McGraw- Hill.

Dingley, D. J. (2000). The development of automated diffraction in scanning and transmission electron microscopy. En A. J. Schwartz, M. Kumar, & B. L. Adams (Edits.), *Electron backscatter diffraction in materials science* (págs. 1-18). Utah.

Dingley, D. (2011). *Strain measurement using XC_EBSD: Polycrystals. Tutorial #2*.

Ehrnsten, U. A. (2001). Intergranular Cracking of AISI 316NG Stainless Steel in BWR Environment. *Tenth International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, (pág. 10). Harvey's Resort & Casino Lake Tahoe, South Lake Tahoe, Nevada, USA.

Farrar, J. C. (2004). *The alloy tree. A guide to low-alloy steels, stainless steel and nickel-base alloys*. Cambridge: Woodhead publishing limited.

Ford, F. P. (2007). Technical and management challenges associated with structural materials degradation in nuclear reactors in the future. *13. International conference on environmental degradation of materials in nuclear power systems* (pág. 49). Ontario: Canadian Nuclear Society.

Gachuz Mendez, M. E. (1991). *Transformación martensítica inducida por deformación en acero 304*. Tesis de Ingeniería Química Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM, Ingeniería Metalúrgica, México D.F.

García, C., Martín, F., De Tiedra, P., Heredero, J. A., & Aparicio, M. L. (2001). Effects of prior cold work and sensitization heat treatment on chloride stress corrosion cracking in type 304 stainless steel. *Corrosion Science*, 1519-1539.

George, G., & Hasan, S. (2002). Introduction to austenitic stainless steel. En H. S. Khatak, & R. Baldev (Edits.), *Corrosion of austenitic stainless steel. Mechanism, mitigation and monitoring*. (págs. 1-36). India: British Library Cataloguing in Publications Data.

- Giriga, S., Kamachi Mudali, U., Raju, V. R., & Raj, B. (2005). Electrochemical noise technique for corrosion assessment- a review. *Corrosion Reviews* , 23 (2-3), 107-170.
- Gómez Duran, M., & Digby D., M. (2006). Stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in thiosulfate solution: II Dynamics of Fracture. *Corrosion Science.* , 48 (7), 1608-1622.
- Hecker, S. S., Stout, M. G., Staudhammer, K. P., & Smith, J. L. (1982). Effects of strain state and strain rate on deformation-induced transformation in 304 stainless steel: PartI. Magnetic measurements and mechanical behavior. *Metallurgical Transactions A* , 13A, 619-626.
- Huang, J. Y., Yung, T. Y., Huang, J. S., & Kuo, R. C. (2013). Effect of heat treatment and chromium content on the environmentally assisted cracking behavior of the dissimilar welds in simulated BWR coolant environments. *Corrosion Science* , 386-399.
- Jeyaprabha, C., Muralidharan, S., Venkatachari, G., & Raghavan, M. (2001). Applications of electrochemical noise measurements in corrosion studies: a review. *Corrosion Reviews* , 19 (3-4), 301-313.
- K. de, A., Speer, J. G., Matlock, D. K., Murdock, D. C., Mataya, M. C., & Comstock, R. J. (2006). Deformation-induced phase transformation and strain hardening in type 304 austenitic stainless steel. *Metallurgical and materials transactions A* , 37A, 1875-1886.
- Kamachi, U., & Pujar, M. G. (2002). Pitting corrosion of austenitic stainless steel and their weldments. En H. S. Khatak, & R. Baldev (Edits.), *Corrosion of austenitic stainless steels. Mechanism, mitigation and monitoring.* (págs. 74-105). India: British Library Cataloguing in Publication Data.
- Maitland, T., & Sitzman, S. (2007). Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples. (W. Zhou, & Z. L. Wang, Edits.) *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications.* , XIV, 41-75.
- Majidi, A. P., & Streicher, M. A. (1984). The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steel. *Corrosion NACE* , 584-593.
- Mansfeld, F., & Sun, Z. (1999). Localization Index. Obtained from electrochemical noise analysis. *Corrosion Science* , 55 (10), 915-918.
- Mesa Grajales, D. H. (2010). Principios y aplicaciones de la técnica de difracción de electrones retro-proyectados (EBSD, Electron Back-Scattering Diffraction). *Informador Técnico* , 74, 64-74.
- Milad, M., Zreiba, N., Elhalouani, F., & Baradai, C. (2008). The effect pf cold work on structure and properties of AISI 304 stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology* , 203, 80-85.

- Nakane, M. (2017). R&D for low cycle fatigue -Assessment of remaining fatigue lives of the component subjected very large seismic-. *EM on Fatigue Assessment in Light Water Reactors for Long Term Operation: Good Practices and Lessons Learned*. Toluca, México.
- Nakano, J., Nemoto, Y., Tsukada, T., & Uchimoto, T. (2010). SCC Susceptibility of cold-worked stainless steel with minor element additions. *Journal of Nuclear Materials* , 883-886.
- Olson, G. B., & Cohen, M. (1975). Kinetics of strain-induced martensitic nucleation. *Metallurgical Transactions A* , 791-795.
- Parvathavarthini, N. (2002). Sensitization and testing for intergranular corrosion. En H. S. Khatak, & R. Baldev (Edits.), *Corrosion of austenitic stainless steel. Mechanism, mitigation and monitoring*. (págs. 117-138). India: British Library Cataloguing in Publication Data.
- Rajan, K. (2000). Representations of texture in orientation space. En A. J. Schwartz, M. Kumar, & B. L. Adams (Edits.), *Electron backscatter diffraction in materials science* (págs. 31-38). New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers.
- Randle, V. (2000). Theoretical framework for electron backscatter diffraction. En M. Kumar, & B. L. Adams (Edits.), *Electron backscatter Diffraction in materials science*. (págs. 19-30). New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers.
- Schwartz, A. J., Kumar, M., & Adams, B. L. (2000). *Electron backscatter diffraction in materials science*. New York: Kluwer Academic / Plenum Publisher.
- Steffens Robert, S. M. (8 de November de 2004). Recuperado el 8 de Octubre de 2017, de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema_Siedewasserreaktor.svg
- Suzuki, S., Takamori, K., Kumagai, K., Sakashita, A., Yamashita, N., Shitara, C., y otros. (2009). Stress corrosion cracking in low carbon stainless steel components in BWRs. *E-Journal of Advanced Maintenance* , 1, 1-29.
- Swis Federal Nuclear Safety Inspectorate ENSI. (23 de Octubre de 2012). *Schweizerische Eidgenossenschaft*. Recuperado el 8 de Octubre de 2017, de <https://www.ensi.ch/en/2012/10/23/the-core-shroud-does-not-perform-a-barrier-function/>
- T. Pinard, P. (2011). *EBSD-Image*. Recuperado el 02 de 06 de 2017, de Binning: <http://www.ebsd-image.org/documentation/reference/ops/pattern/post/binning.html>
- Torres Mendoza, V. (2004). *Aplicación de la técnica de ruido electroquímico en atmósferas naturales*. Tesis de Maestría en Ingeniería , Facultad de Química, UNAM, México D.F.
- Tseng, C. C., Thompson, S. W., Mataya, M. C., & Krauss, G. (1994). Fracture and the formation of sigma phase M₂₃C₆, and austenite from delta ferrite in an AISI 304L stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A* , 25A, 1147-1158.

Wade, K., Gonzalo, D., & Bastian, D. (2010). Localized deformation as a key precursor to initiation of intergranular stress corrosion cracking of austenitic stainless steel employed in nuclear plants. *Journal of Nuclear Materials* , 138-151.

Watanabe, Y., & Kondo, T. (1998). Current and potential fluctuations characteristics in IGSCC processes of stainless steel. *NACE International* (376), No. CONF-980316-.

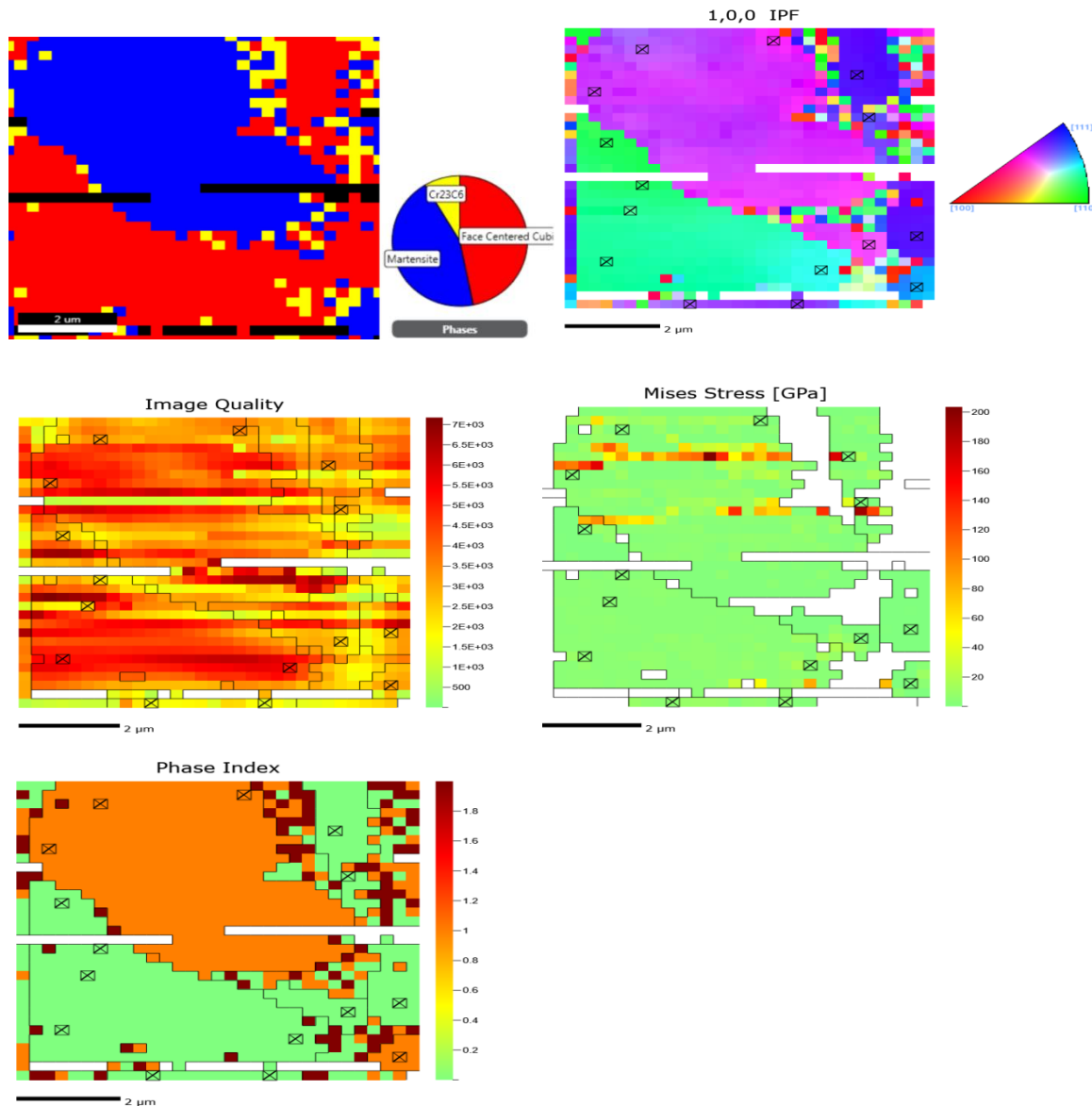
Wells, D. B., Stewart, J., Davidson, R., Scott, P. M., & Williams, D. E. (1992). The mechanism of intergranular stress corrosion cracking of sensitized austenitic stainless steel in dilute tiosulphate solution. *Corrosion Science* , 33 (1), 39-71.

Yamashita, H., Ooki, S., Tanaka, Y., Takamori, K., Asano, K., & Suzuki, S. (2008). SSC growth behavior of BWR core shroud materials. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* , 85 (9), 582-592.

APÉNDICE 1

En este apartado se presenta la información obtenida mediante el uso del software CrossCourt para una placa de acero inoxidable 304L con 15%, 32.5% y 50% de deformación.

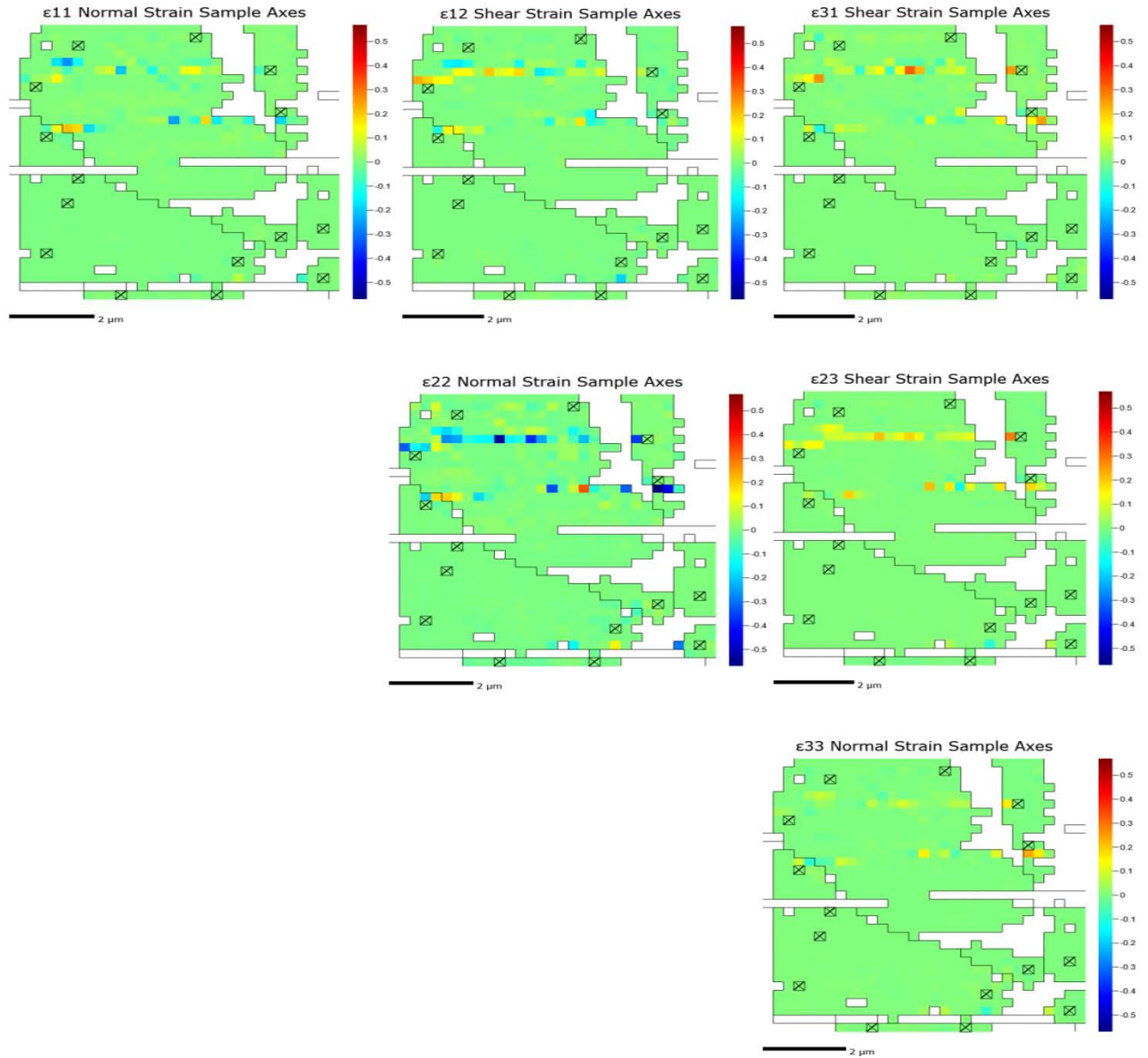
Se presenta la distribución de fases sobre la superficie analizada, la figura de polo inversa (Inverse Pole Figure, IPF), la imagen de calidad (ImageQuality, IQ), el esfuerzo de Mises (Mises Stress) y el índice de fases (PhaseIndex, PI), para una placa de acero inoxidable 304L con 15% de deformación.



El esfuerzo de Mises tiene un máximo de 203.44 GPa, en promedio 10.30 GPa y mínimo 0 GPa. En el índice de fases el color verde representa a la austenita, el naranja a la martensita y el café a los carburos de cromo M₂₃C₆.

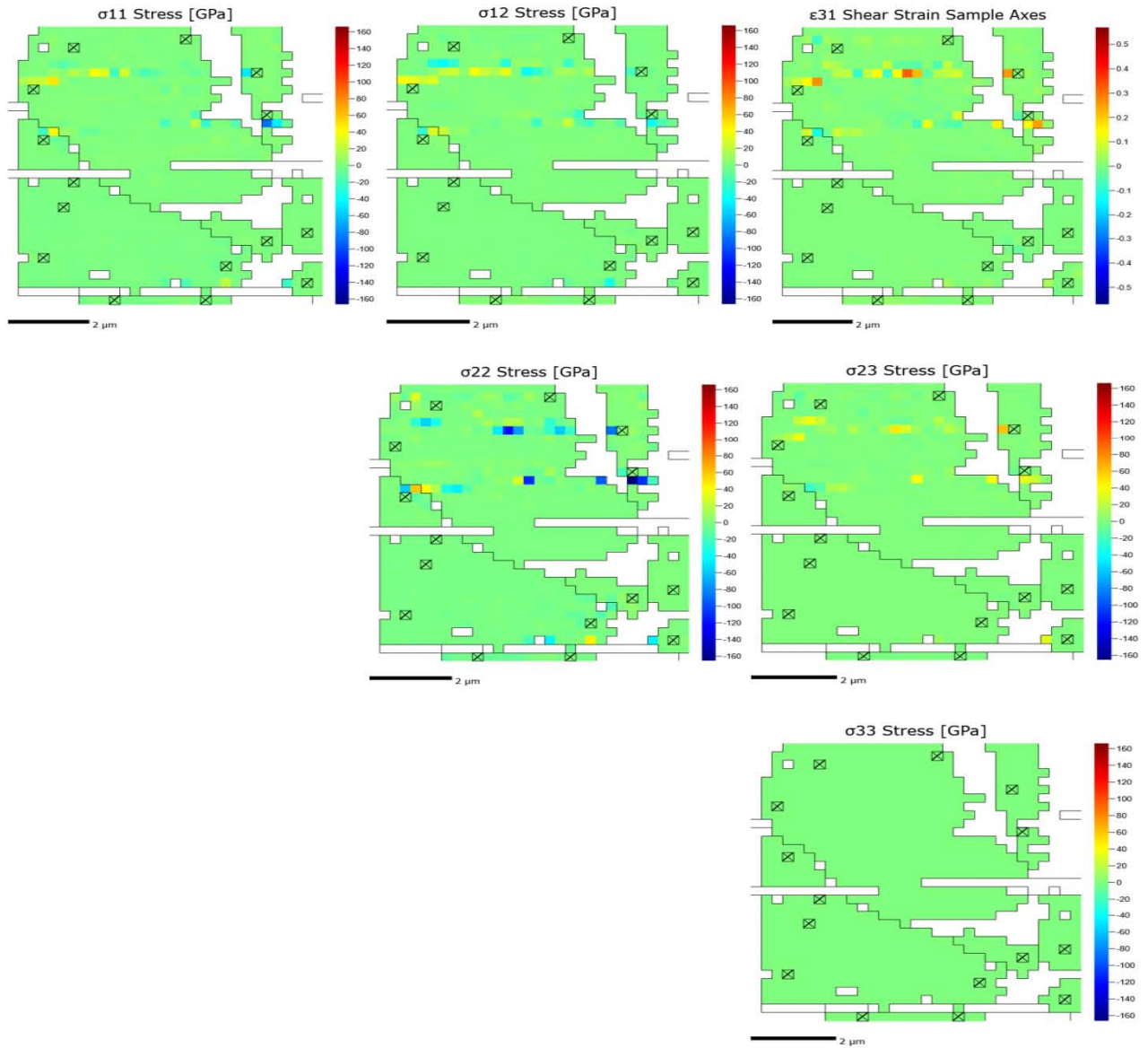
Matriz de deformaciones

Placa de acero 304L con 15% de deformación.

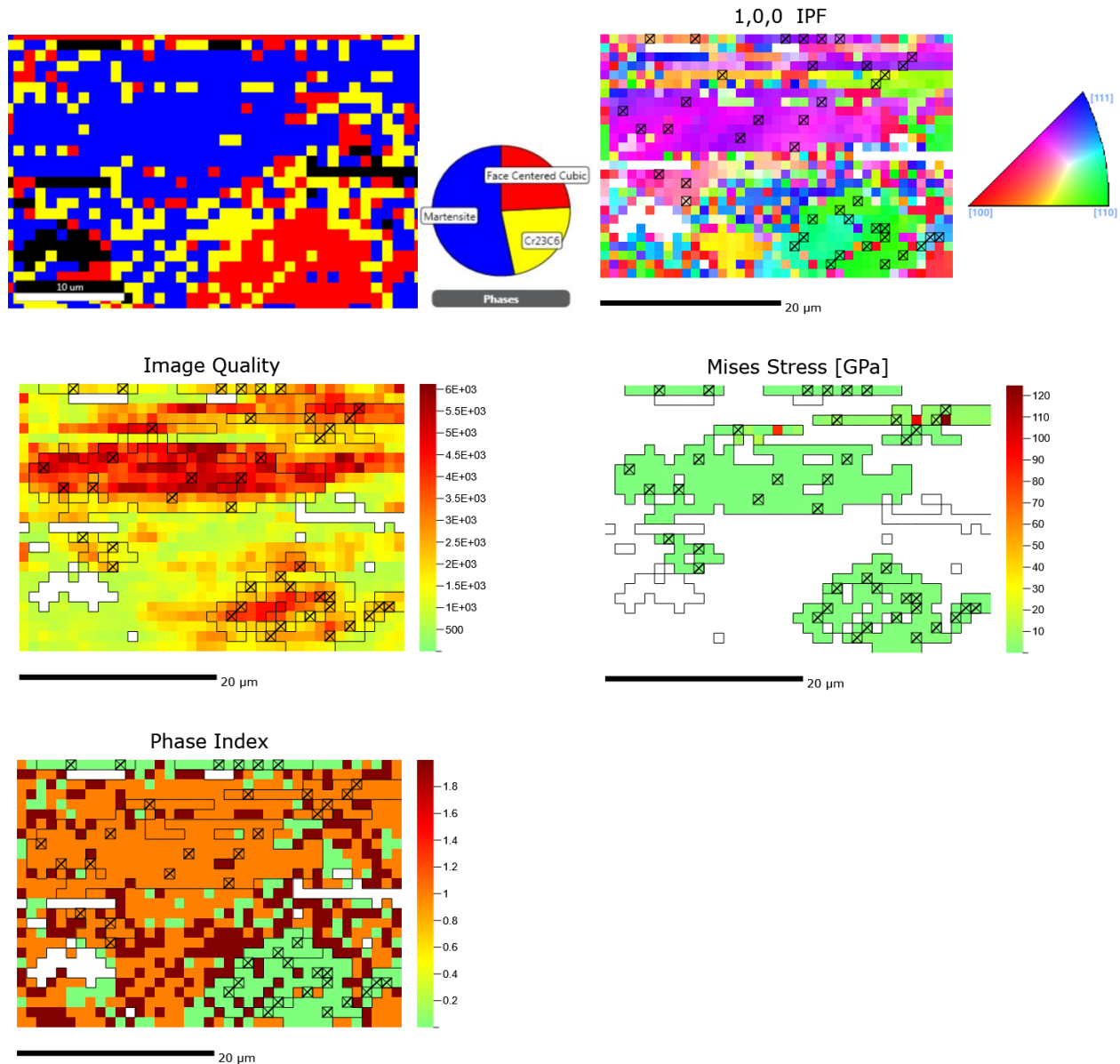


Matriz de esfuerzos

Placa de acero inoxidable 304L con 15% de deformación.



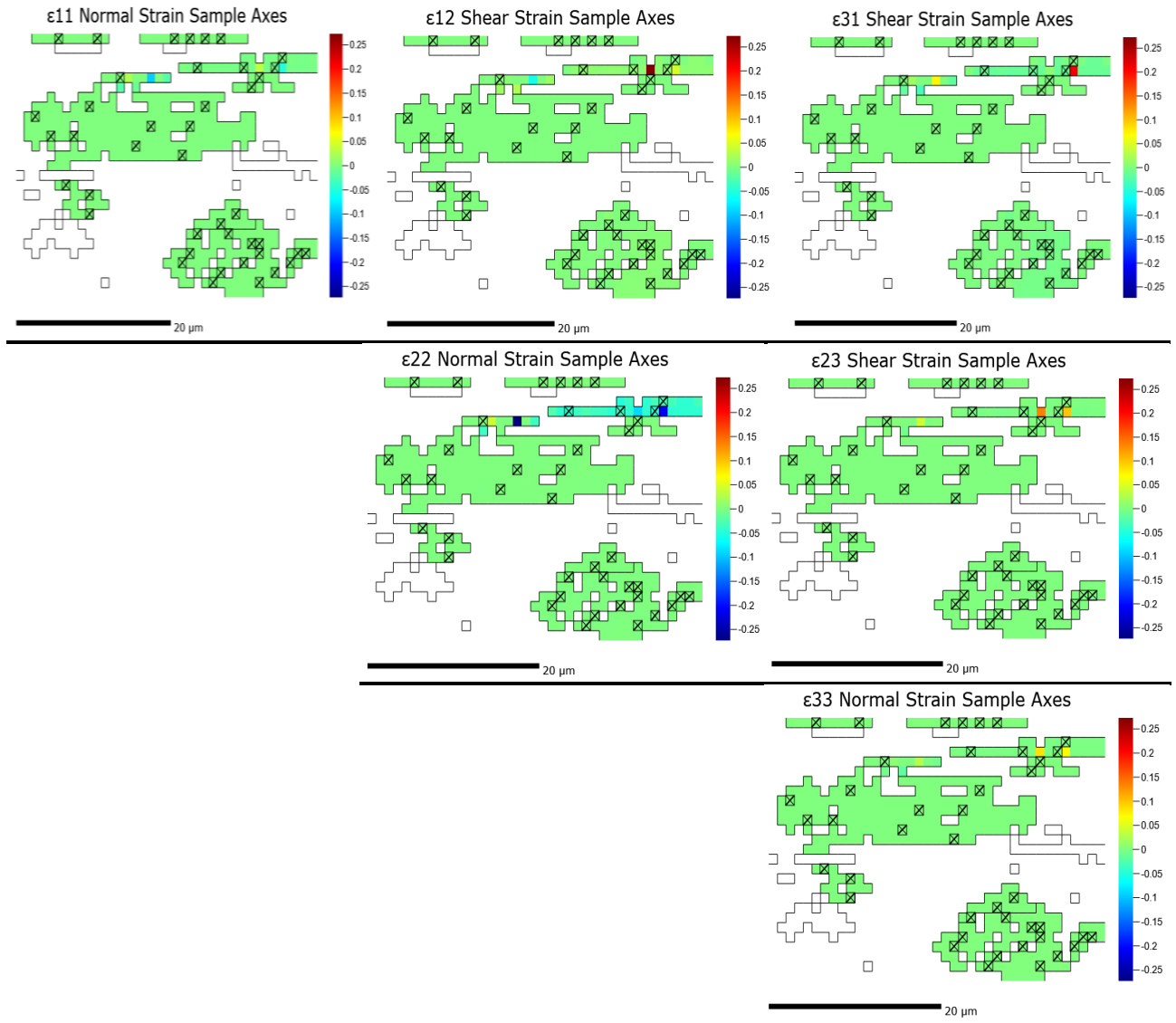
Se presenta la distribución de fases sobre la superficie analizada, la figura de polo inversa (Inverse Pole Figure, IPF), la imagen de calidad (ImageQuality, IQ), el esfuerzo de Mises (Mises Stress) y el índice de fases (Phase Index, PI), para una placa de acero inoxidable 304L con 32.5% de deformación.



El esfuerzo de Mises tiene un máximo de 124.68 GPa, en promedio 1.6 GPa y mínimo 0 GPa. En el índice de fases el color verde representa a la austenita, el naranja a la martensita y el café a los carburos de cromo M₂₃C₆.

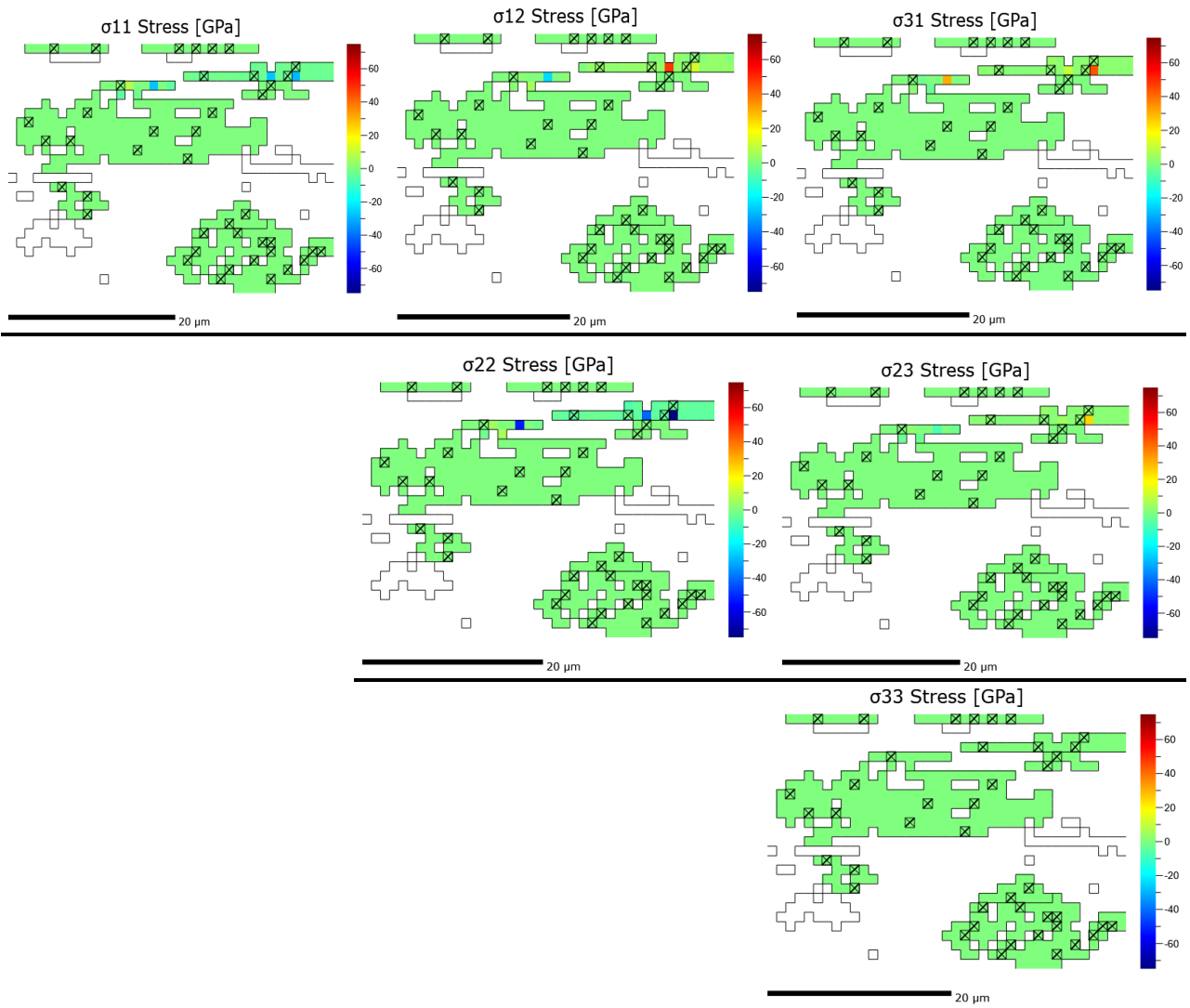
Matriz de deformaciones

Placa de acero 304L con 32.5% de deformación.

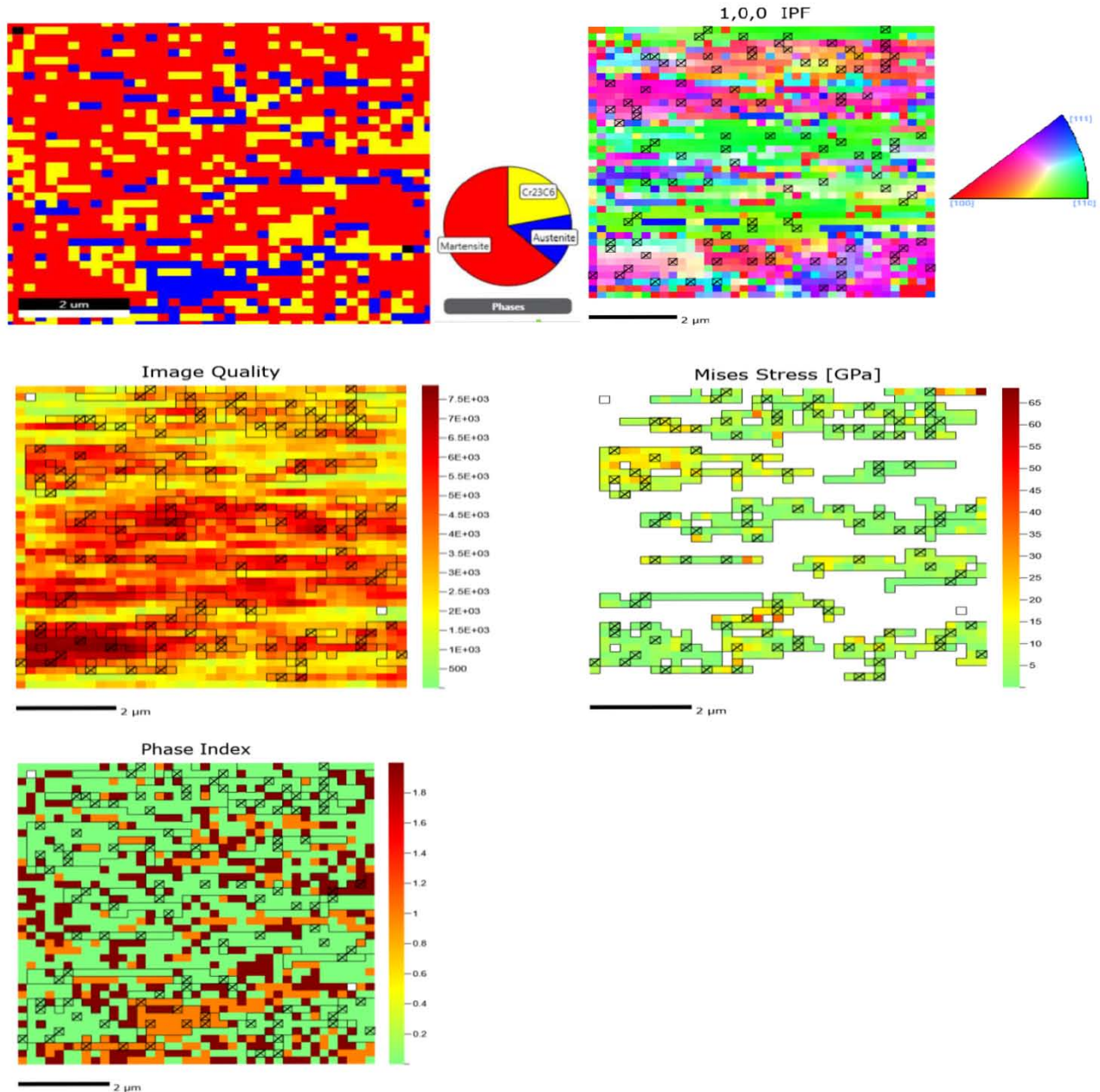


Matriz de esfuerzos

Placa de acero inoxidable 304L con 32.5% de deformación.



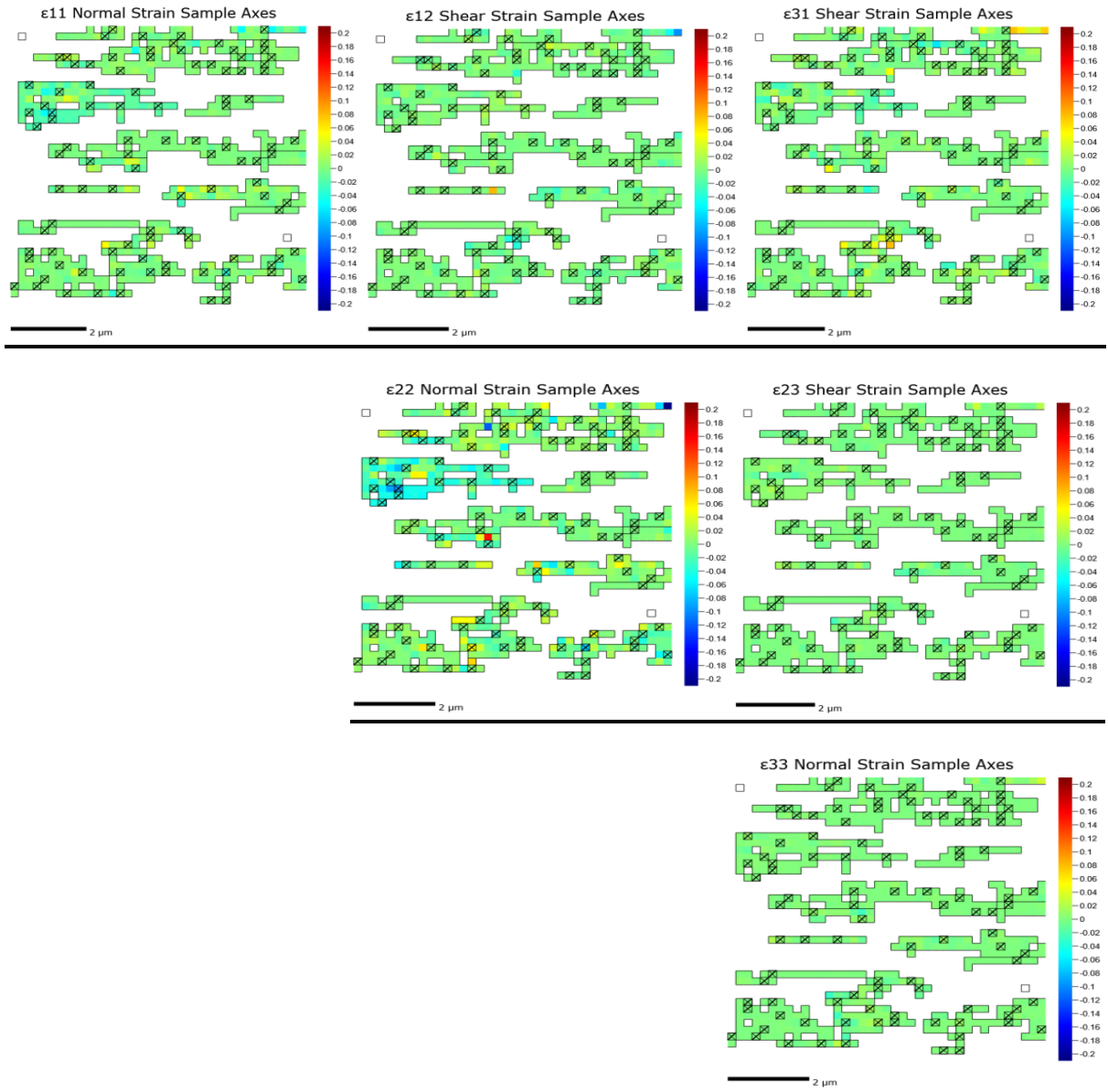
Se presenta la distribución de fases sobre la superficie analizada, la figura de polo inversa (Inverse Pole Figure, IPF), la imagen de calidad (ImageQuality, IQ), el esfuerzo de Mises (Mises Stress) y el índice de fases (Phase Index, PI), para una placa de acero inoxidable 304L con 50% de deformación.



El esfuerzo de Mises tiene un máximo de 68.4GPa, en promedio 6.36 GPa y mínimo 0 GPa. En el índice de fases el color verde representa a la martensita, el naranja a la austenita y el café a los carburos de cromo $M_{23}C_6$.

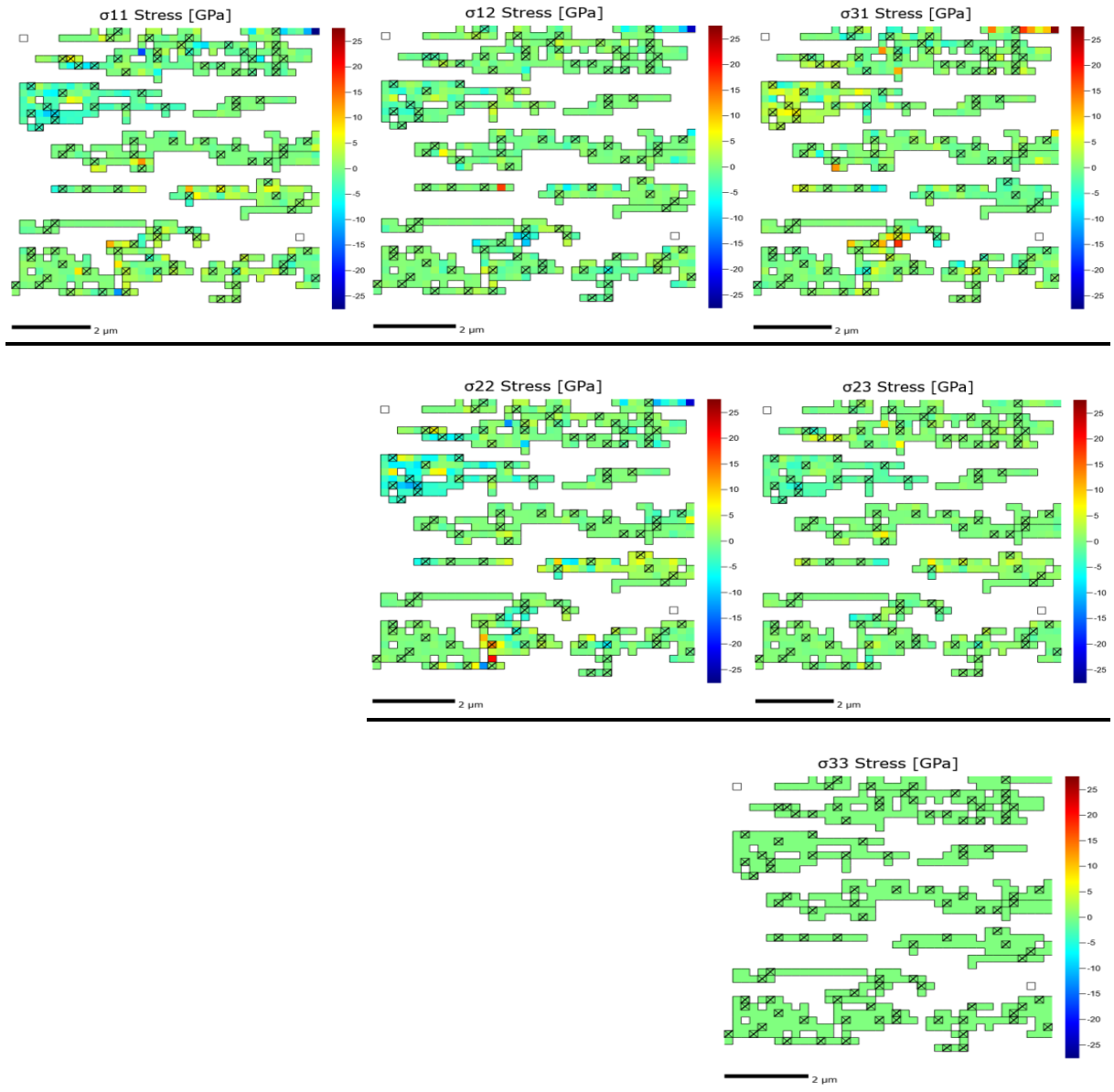
Matriz de deformaciones

Placa de acero 304L con 50% de deformación.



Matriz de esfuerzos

Placa de acero inoxidable 304L con 50% de deformación.



APÉNDICE 2

En este apéndice se muestra la tabla de fórmulas y referencias.

Tabla I. Ecuaciones con sus respectivas referencias.

Nombre	Fórmula	Referencia
Temperatura de inicio de transformación martensítica	$M_s(^{\circ}\text{C}) = 1302 - 42(\% \text{Cr}) - 61(\% \text{Ni}) - 33(\% \text{Mn}) - 28(\% \text{Si}) - 1667(\% \text{C} + \% \text{N})$	(George & Hasan, 2002)
Temperatura de transformación martensítica por deformación.	$M_d(^{\circ}\text{C}) = 413 - 462(\% \text{C} + \% \text{N}) - 0.2(\% \text{Si}) - 8.1(\% \text{Mn}) - 13.7(\% \text{Cr}) - 0.5(\% \text{Ni}) - 18.5(\% \text{Mo})$	
Fracción de volumen de α'	$f_{\alpha'} = 1 - e^{\{-\beta[1 - e^{(-\alpha\epsilon)}]^n\}}$	(Olson & Cohen, 1975)
Probabilidad de formar un embrión.	$\beta = \frac{\overline{v^{\alpha}} K}{(\overline{v}^{sb})^n} p$	
Calibración Número de Ferrita	$\text{FN} = a + b(\text{lectura del dial})$	ASTM A799M-04
Valor de dureza Vickers	$\text{HV} = 1854.4 * \frac{P}{d^2}$	ASTM; E92-82
Matriz de los sistemas ordenados	$C_c = g \cdot C_s$	(Randle, 2000)
Matriz de orientación.	$g = \begin{pmatrix} \cos \alpha_1 & \cos \beta_1 & \cos \gamma_1 \\ \cos \alpha_2 & \cos \beta_2 & \cos \gamma_2 \\ \cos \alpha_3 & \cos \beta_3 & \cos \gamma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix}$	(Randle, 2000)
Matriz de desorientación	$M_{12} = g_1^{-1} g_2$	(Randle, 2000)

Nombre	Fórmula	Referencia
Media	$\bar{X}_n = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n X_t$	(Torres Mendoza, 2004)
Varianza	$S^2 = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (X_t - \bar{X}_n)^2$	
Desviación estándar	$\sigma = \sqrt{S^2}$	
Raíz cuadrática media	$\text{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n X_t^2}$	
Skrew	<p>skew</p> $= \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \left\{ \frac{((X_t - \bar{X}_n) - \bar{X}_n)}{\sqrt{(X_t - \bar{X}_n)^2}} \right\}^3$	
Kurtosis	<p>kurtosis</p> $= \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \left\{ \frac{((X_t - \bar{X}_n) - \bar{X}_n)}{\sqrt{(X_t - \bar{X}_n)^2}} \right\}^4 - 3$	
Coeficiente de variación	Coeficiente de Variación = $\frac{\sigma}{\bar{X}_n}$	
Resistencia a la Polarización por Ruido electroquímico	$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i}$	
Índice de localización	$LI = \frac{\sigma_i}{I_{\text{rms}}}$	