

PATENTE DE INVENCION

Ref: Case No. L-54537.



336 995

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para preparar aceros de elevada resistencia elástica".

*Solicitante:* UNITED STATES STEEL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 525 William Penn Place, Pittsburgh, Estado de Pensilvania, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con acero resistente a la fragilización por radiación de neutrones. Más particularmente, la invención se relaciona con aceros de elevada resistencia elástica adecuados para su uso en recipientes a presión para reactores nucleares, de-

336995



bido a su resistencia a la fragilización por radiación de neutrones.

5. Durante muchos años, se ha reconocido que los neutrones dotados de elevada energía (neutrones rápidos) tienen la capacidad de desplazar átomos dentro de un sólido y causar así serios defectos tecnológicos en materiales estructurales irradiados. El efecto de la radiación de neutrones sobre las propiedades mecánicas de los materiales estructurales ha sido investigado profusamente y se ha observado que una intensa exposición a neutrones dotados de elevada energía causa un gran incremento en las resistencias elástica y de tracción de aceros ferríticos normalmente usados en la construcción de recipientes a presión para reactores. Sin embargo, desgraciadamente el incremento de resistencia va acompañado por una severa reducción de ductilidad y solidez, evidenciado por un incremento en la temperatura de transición de fractura dúctil a quebradiza en todos los aceros ferríticos comúnmente usados.
110. Como el riesgo de un catastrófico fallo por fragilidad de un reactor nuclear ha de mantenerse tan bajo como sea posible para reducir al mínimo los peligros de radiación, se han realizado considerables esfuerzos para reducir el riesgo de fractura por fragilidad. Se ha reducido el riesgo de fractura de recipientes reactores fragilizados por neutrones, pero a un elevado costo, imponiendo lentos procedimientos de arranque y detención, reduciendo las presiones de funcionamiento y efectuando un extenso ensayo de supervisión de daños por radiación.
15. Un considerable ensayo sobre irradiación de mate-
- 20.
- 25.
- 30.

336995



5. riales estructurales ha indicado que todos los aceros ferríticos se comportan como una sola clase de materiales y que existe una relación entre el grado de exposición a neutrones rápidos y la resultante pérdida nociva de resistencia al choque. Esta opinión ha prevalecido durante algún tiempo y se ha considerado generalmente que el incremento en la temperatura de transición de fractura es independiente de elementos aleadores dentro de la clase general de aceros ferríticos usados para la construcción de recipientes. Como resultado de ello, no se han conocido hasta ahora satisfactorios aceros resis-  
10. tentes a la radiación.

La presente invención se relaciona con un acero adecuado para la construcción de recipientes a presión para reactores nucleares, que muestra una resistencia  
15. mejorada a la fragilización inducida por radiación y que además muestra una solidez y resistencia al choque superiores a las de los aceros para recipientes a presión corrientemente usados. De acuerdo con la invención, se pro-  
20. porciona un acero de aleación de elevada resistencia elástica y de tracción que contiene límites controlados de elementos intersticiales no metálicos. La composición del acero puede contener, en peso, del 0,06 al 0,15 % de carbono, del 0,15 al 1,75 % de manganeso, del 0,1 al  
25. 1,0 % de silicio, del 2,5 al 9,0 % de níquel, hasta un 2,0 % de molibdeno, hasta un 1,5 % de cromo, hasta un 0,15 % de cada uno de los elementos fósforo y azufre, hasta un 0,1 % de aluminio y no más del 0,006 % de nitrógeno y 0,004 % de oxígeno. La composición preferida  
30. es del 0,06 al 0,15 % de carbono, del 0,15 al 0,40 % de

- 336995



5. manganeso, del 0,1 al 1,0 % de silicio, del 4 al 8 % de níquel, del 0,5 al 0,9 % de cromo, del 0,25 al 1,25 % de molibdeno, hasta el 0,015% de cada uno de los elementos fósforo y azufre, hasta un 0,08 % de aluminio y no más del 0,006 % de nitrógeno y 0,004 % de oxígeno. El acero óptimo contiene del 0,06 al 0,1 % de carbono, del 0,15 al 0,35 % de manganeso, hasta el 0,010 % de cada uno de los elementos fósforo y azufre, del 0,2 al 0,35 % de silicio, del 4 al 8 % de níquel, del 0,5 al 0,9 % de cromo, del 0,25 al 1,25 % de molibdeno, hasta el 0,08 % de aluminio y no más del 0,004 % de nitrógeno y 0,002 % de oxígeno.

15. Se ha observado que el control del contenido en oxígeno y nitrógeno es extremadamente importante en relación con la fragilización por radiación de neutrones. La cantidad de los elementos intersticiales no metálicos afecta a la formación de la pre-radiación deseada y a la red de dislocaciones uniformemente espaciada. Para ilustrar este factor, se preparó una serie de muestras de
20. composiciones de acero relacionadas y se ensayó bajo irradiación por neutrones rápidos. Los resultados de los ensayos sobre muesca en V Charpy de las composiciones descritas en la Tabla I se exponen en la Tabla II. Los contenidos en nitrógeno y oxígeno de los Aceros A, B y C no
25. difirieron materialmente y estos aceros mostraron un incremento notablemente mayor en la temperatura de transición de la muesca en V Charpy tras la radiación que el acero D, que presentaba límites restringidos sobre nitrógeno y oxígeno de acuerdo con la invención.

30.



T A B L A I

Composición química de aceros a exponer a  
radiación neutrónica.

Composición química, porcentajes. Ace-  
ros de elevado contenido en nitrógeno  
y oxígeno.

<u>Ace</u> <u>ro.</u>	<u>C</u>	<u>Mn</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Si</u>	<u>Ni</u>	<u>Cr</u>	<u>Mo</u>	<u>Al</u>	<u>N</u>	<u>O</u>
A	0,16	0,23	0,012	0,010	0,21	3,93	0,77	0,97	0,02	0,009	0,0055
B	0,13	0,24	0,011	0,012	0,22	5,02	0,78	0,97	0,02	0,008	0,0060
C	0,16	0,24	0,010	0,009	0,22	7,72	0,78	0,99	0,03	0,008	0,0059
<u>Acero de bajo contenido en nitrógeno y oxígeno</u>											
D	0,12	0,27	0,008	0,008	0,21	7,38	0,81	0,97	0,03	0,006	0,0020

T A B L A II

Resultados ensayos muesca V Charpy sobre  
aceros expuestos a radiación neutrónica  
a 15,6°C.

Aceros elevado contenido nitró-  
geno-oxígeno.

<u>Acero</u>	<u>Temperatura transi- ción °C muesca V Charpy 4 kg x m pre-irradiación.</u>	<u>Flujo neutrónico inte- grado n/cm<sup>2</sup> (1 Mev), Calculado.</u>	<u>Incremento, causa- do por irradiación, en temperatura transición muesca V Charpy.</u>
A	- 93	1 x 10 <sup>19</sup>	Incremento de 112 grados
B	- 90	1 x 10 <sup>19</sup>	Incremento de 117 grados
C	-134	1 x 10 <sup>19</sup>	Incremento de 123 grados
<u>Acero bajo contenido nitrógeno- -oxígeno</u>			
D	-	1 x 10 <sup>19</sup>	Incremento de grados

336995



- Si el nitrógeno y oxígeno y otros elementos intersticiales no metálicos se limitan debidamente, pueden incluirse otros aditivos en el acero para que realicen sus funciones deseables. Así, por ejemplo, hasta un 0,08 % ó más de elementos formadores de carburos o nitruros, tales como columbio, vanadio, titanio, zirconio, uranio, tántalo y boro, no afectaría a la capacidad de la microestructura para resistir la fragilización y sería además beneficioso para permitir una gama más amplia de temperaturas de tratamiento térmico y de templado en la práctica comercial para la consecución de la mínima solidez requerida.
5. un 0,08 % ó más de elementos formadores de carburos o nitruros, tales como columbio, vanadio, titanio, zirconio, uranio, tántalo y boro, no afectaría a la capacidad de la microestructura para resistir la fragilización y sería además beneficioso para permitir una gama más amplia de temperaturas de tratamiento térmico y de templado en la práctica comercial para la consecución de la mínima solidez requerida.
10. de la mínima solidez requerida.

- Para ilustrar adicionalmente la composición de acero perfeccionada de acuerdo con la invención, se preparó una serie de muestras dentro de los siguientes límites de composición:
15. límites de composición:

<u>C</u>	<u>Mn</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Si</u>	<u>Ni</u>	<u>Cr</u>	<u>Mo</u>	<u>Al</u>	<u>N</u>	<u>O</u>
<u>0,10</u>	<u>0,20</u>	0,010	0,010	<u>0,20</u>	<u>7,00</u>	<u>0,70</u>	<u>0,90</u>	<u>0,03</u>	0,004	0,004
0,15	0,35	Máx.	Máx.	0,35	8,00	0,95	1,10	0,05	Máx.	Máx.

- La carga de acero fué fundida en un lingote de forma de plancha de 63,5 por 170,1 cm. que fué recalentado y laminado en una plancha de 2,54 cm de grosor. La plancha fue laminada con una relación de laminación transversal de 1:1 y se enfrió lentamente. Se dió un tratamiento térmico final, que consistió en austenitizar a 843°C durante 1 hora, templándose con agua a 551 - 579°C durante 1 hora. El acero resultante tenía una resistencia a la tracción de 11.600 kg/cm<sup>2</sup>, una re-
20. una resistencia a la tracción de 11.600 kg/cm<sup>2</sup>, una re-
25. una resistencia a la tracción de 11.600 kg/cm<sup>2</sup>, una re-

336995



sistencia elástica de 10.550 kg/cm<sup>2</sup> y una buena resistencia al choque, determinada mediante un ensayo de muesca V Charpy con absorción de energía de 6,8 kg x m. a -62°C y mediante una temperatura NDT de caída de peso de -140°C.

5.

Una comparación con muestras de aceros normalmente usados en la construcción de recipientes a presión demuestra la resistencia mejorada a la fragilización por radiación de nuestras composiciones de acero.

10.

El análisis de una serie de muestras irradiadas en un reactor de ensayo bajo las mismas condiciones, para proporcionar una comparación válida para evaluar su resistencia a la fragilización por radiación, se muestra en la Tabla III.

T A B L A III

Aceros corrientes

	<u>C</u>	<u>Mn</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Si</u>	<u>Ni</u>	<u>Cr</u>	<u>Mo</u>	<u>Al</u>	<u>N</u>
ASTM A302B	0,24	1,34	0,011	0,023	0,23	0,18	0,11	0,51	0,04	0,008
ASTM A212B	0,26	0,80	0,012	0,036	0,22	0,28	0,12	0,03	0,06	0,007
ASTM A350-LF3	0,14	0,52	0,031	0,032	0,25	3,28	0,04	0,05	⊘	⊘
ASTM A353	0,09	0,44	0,009	0,014	0,21	8,85	0,04	0,02	0,01	⊘
3Ni-Cr-Mo	0,16	0,35	0,014	0,015	0,32	2,85	1,90	0,50	0,002	0,009
4Ni-Cr-Mo	0,17	0,38	0,013	0,023	0,29	3,65	1,88	0,51	0,002	0,010

⊘ No determinado.



336995

- La microestructura de la composición de acero se muestra en la figura 1 y consiste en martensita templada y altamente aleada, de bajo contenido en carbono, que incluye dislocaciones uniformemente dispersas y confinadas. La microfotografía de la figura 1 es una micrografía electrónica de transmisión de la composición de acero D (véase la siguiente Tabla) (ampliación de 90.000 veces) y muestra las pequeñas dislocaciones de elevada densidad y uniformemente dispersas. Esta microestructura impide que los defectos intersticiales y de vacío estructurales causados por la radiación emigren y se acumulen lo suficiente para estropear la solidez o tenacidad. Así, las redes uniformemente dispersas de nuestro acero se supone actúan como pequeños sumideros o trampas para los defectos producidos por la irradiación, de manera que no se forman fácilmente los defectos de un tamaño crítico. Las figuras 2 y 3 son microfotografías electrónicas de transmisión (amplificación de 90000 veces) de muestras de ASTM A302B y ASTM A212B (composiciones indicadas en la Tabla III), que muestran la distribución diseminada de dislocaciones típicas de los aceros convencionales para recipientes reactores. Estas estructuras pueden ser contrastadas con las dislocaciones bien dispersas mostradas en la figura 1, que es típica del acero según la invención. Como quiera que el tipo de dispersión deseada de dislocaciones requerido para una resistencia a la fragilización por irradiación puede obtenerse con acero de amplios límites respecto a los elementos metálicos ordinariamente especificados en las composiciones de acero, las proporciones de man-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 9 -  
336995



5. ganeso, silicio, níquel y cromo son relativamente amplias, pero los límites sobre los elementos intersticiales no metálicos carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre son muy críticamente controlados. En particular, es importante observar restricciones críticas sobre los contenidos en nitrógeno y oxígeno de los aceros.

10. Los datos de las Tablas IV y V muestran los resultados de los ensayos de muesca V Charpy antes y después de la irradiación de muestras enumeradas en la Tabla III. Los datos de dichas tablas muestran claramente que la radiación neutrónica fragiliza los grados ordinarios de aceros de recipientes a presión para reactores por lo menos en un 600 % más que el nuevo acero basado en la temperatura de transición incrementada de muesca V Charpy de 4 kg x m. que es un parámetro ampliamente usado para evaluar la fragilización inducida por radiación. Los ensayos, cuyos resultados se muestran en la Tabla IV, fueron realizados a 115,6°C y los ensayos cuyos resultados se indican en la Tabla V se efectuaron a 288°C. Estos últimos se consideran más significativos, puesto que la temperatura superior es más representativa de las condiciones existentes en un reactor nuclear en funcionamiento. Los datos de ambas Tablas IV y V para los aceros de reactores convencionales a las respectivas temperaturas de radiación se consideran compatibles en el sentido de que es normal que ocurra cierta reducción de fragilización a las temperaturas superiores de radiación.

15.

20.

25.

336995

T A B L A I V



Resultados ensayos muesca V Charpy tras radiación neutrónica a 175,6°C, sobre acero corriente usado y sobre el nuevo acero para recipiente a presión de reactores

Acero corriente

Acero	Temperatura °C transición 4 kg x m. muesca V Charpy pre-radiación.	Flujo neutrónico integrado, n/cm <sup>2</sup> (> 1 Mev), Calculado.	Incremento, causado por irradiación, en temperatura °C transición 4 kg x m. muesca V Charpy.
ASTM A302B	- 17,8	1 x 10 <sup>19</sup>	Incremento 145 grados
ASTM A212B	- 34,4	1 x 10 <sup>19</sup>	Incremento 137 grados
ASTM A350-LF3	- 62	1 x 10 <sup>19</sup>	Incremento 145 grados
ASTM A353	- 223	1 x 10 <sup>19</sup>	Incremento 137 grados
3Ni-Cr-Mo	- 73	1 x 10 <sup>19</sup>	Incremento 114 grados
4Ni-Cr-Mo	- 73	1 x 10 <sup>19</sup>	Incremento 117 grados
D	- 140	1 x 10 <sup>19</sup>	Incremento 72 grados

T A B L A V

Resultados ensayos muesca V Charpy tras radiación neutrónica a 288°C sobre acero corriente usado y sobre el nuevo acero para recipiente a presión de reactores.

Aceros corrientes

Acero	Temperatura transición °C/4 kg x m. muesca V Charpy pre-radiación	Flujo neutrónico integrado n/cm <sup>2</sup> (> 1 Mev)	Incremento, causado por irradiación, en temperatura transición °C. 4 kg x m. muesca V Charpy
ASTM A302B	- 17,8	3,8 x 10 <sup>19</sup>	Incremento 88,9 grados
ASTM A212B	- 34,4	3,8 x 10 <sup>19</sup>	Incremento 102,7 grados
ASTM A350-LF3	- 62	3,8 x 10 <sup>19</sup>	-
ASTM A353	- 223	3,8 x 10 <sup>19</sup>	Incremento 97 grados
3Ni-Cr-Mo	- 73	3,8 x 10 <sup>19</sup>	-
4Ni-Cr-Mo	- 73	3,8 x 10 <sup>19</sup>	Incremento 50 grados
D	- 140	3,8 x 10 <sup>19</sup>	Incremento 8,2 grados

336995



- Un ejemplo de las ventajas proporcionadas por el acero según la invención se muestra aplicando los datos de las Tablas IV y V al caso de un típico recipiente para reactor construido con el material ASTM A302B corrientemente usado, para su comparación con uno de diámetro similar de un recipiente a presión construido con nuestro acero. Usando acero A302B para un típico recipiente de reactor de 203 milímetros de grosor en una zona en la que el flujo neutrónico aumenta la temperatura de transición a 4 kg x m. en 89° desde una temperatura inicial de 0 a 71°C, se requiere una restricción operante de un período de calentamiento de 8 horas. Esto reduce al mínimo las tensiones transitorias de calentamiento a temperaturas a las que el recipiente está por debajo de la temperatura de transición y sujeto a fractura por fragilidad. Asimismo, después de una radiación adicional, es necesario un ajuste muy riguroso de la presión durante el calentamiento por encima de 100°C para evitar destellos de vapor de agua que reducen la densidad del moderador acuoso junto al combustible nuclear. Tal incremento en la temperatura de transición y la correspondiente restricción operante requerirían una interrupción económicamente prematura del reactor nuclear.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- En contraste, un recipiente de diámetro similar de nuestro acero tendría sólo 100 mm. de grosor para la misma presión de trabajo y después de la misma magnitud de servicio espermentaría un incremento de transición de sólo 8,2° desde una temperatura inicial muy baja de -140 a -131°C. Esto no requeriría ninguna restricción



3369951

- operante en absoluto, debido a fragilización por radiación neutrónica. Por consiguiente, este recipiente de reactor podría ser económicamente mantenido en servicio durante muchos años. Aunque el uso de nuestro
5. acero es beneficioso por las citadas razones, más importante incluso es su posibilidad de empleo en reactores de propulsión militares, en los que la posibilidad de poner inmediatamente en marcha el reactor es una necesidad táctica y en los que el beneficio de unos
10. reactores de peso más ligero es una ventaja desde el punto de vista de la capacidad de maniobra.

- Se ve por lo que antecede que las composiciones de acero según la invención son excepcionalmente adecuadas para resistir la fragilización durante su exposición a radiación neutrónica. Esto se supone debido
15. a la microestructura del acero. El uso de este acero es adicionalmente beneficioso, puesto que su mayor solidez permite tensiones superiores de trabajo y por consiguiente pueden construirse recipientes de peso más ligero. Esto a su vez permite la construcción de plantas ma
20. yores que las hasta ahora posibles, reduciendo así más el costo de la energía eléctrica producida por energía atómica, debido a la mayor eficiencia neutrónica.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
30. También se hace constar que el invento corresponde a



- una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 21 de febrero de 1966, No. 529.008; acogién dose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACEROS DE ELEVADA RESISTENCIA ELASTICA"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1a.- "Procedimiento para preparar aceros de elevada resistencia elástica", resistentes a la fragilización por radiación neutrónica, caracterizado porque se funden esencialmente de un 0,06 a un 0,15 % preferentemente un 0,06 a un 0,1 % de carbono, de un 0,15 a un 1,75 % preferentemente de 0,15 a un 0,35 % de manganeso, de un 0,1 a 1,0 % preferentemente de un 0,2 a un 0,35 % de silicio, de un 2,5 a 9,0 % preferentemente de un 4 a un 8 % de níquel, hasta un 2,0 % preferentemente de un 0,25 a un 1,25 % de molibdeno, hasta un 1,5 % preferentemente de un 0,5 a un 0,9 % de cromo, hasta un 0,015 % preferentemente hasta un 0,01 % de cada uno de los elementos fósforo y azufre, hasta un 0,1% preferentemente hasta un 0,08 % de aluminio, no más del 0,006 % preferentemente no más del 0,004 % de nitrógeno, no más del 0,004 % preferentemente no más del 0,002 % de oxígeno y el resto sustancialmente hierro.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- 14 - 18  
336995



2ª.- "Procedimiento para preparar aceros de elevada resistencia elástica", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

5. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

18 FEB. 1937

UNITED STATES STEEL CORPORATION

J. GÓMEZ ARESO Y MODER  
c.p. Fernando F. Hernández Ruiz

336995



18 FEB. 1967

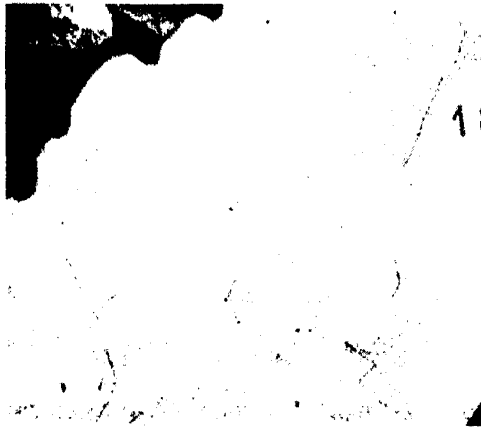


FIG. 3



FIG. 2.

ESCALA  
V. 100 X



FIG. 1

*[Handwritten signature]*

Madrid 8 FEB. 1967  
J. GOMEZ ALEJO Y MODEI  
c/ Alameda de Hércules 81