

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 545**

51 Int. Cl.:

C23C 8/02 (2006.01)
C23C 8/38 (2006.01)
C23C 8/26 (2006.01)
C23C 8/22 (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01)
C21D 9/08 (2006.01)
G21C 3/07 (2006.01)
G21C 21/18 (2006.01)
G21C 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2012 PCT/EP2012/069254**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO13045655**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2012 E 12769396 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 2761048**

54 Título: **Procedimiento para producir una pieza de acero inoxidable resistente al desgaste y a la corrosión para un reactor nuclear, pieza y grupo de control correspondientes**

30 Prioridad:

30.09.2011 FR 1158858

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2020

73 Titular/es:

**FRAMATOME (100.0%)
1 Place Jean Millier, Tour Areva
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

HERTZ, DOMINIQUE

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 743 545 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir una pieza de acero inoxidable resistente al desgaste y a la corrosión para un reactor nuclear, pieza y grupo de control correspondientes

5

[0001] La presente invención se refiere a la producción de piezas de acero inoxidable cuya resistencia al desgaste y a la corrosión se mejora mediante el tratamiento de curado por difusión de una o más especies atómicas.

[0002] La invención se aplica en particular a la realización de varillas absorbentes de neutrones para su uso en reactores de agua ligera (LWR - Light Water Reactor), incluyendo de agua a presión (PWR - Pressurized Water Reactor).

[0003] Las varillas absorbentes de neutrones habitualmente se agrupan en grupos de control. Entre estos grupos, algunos se desplazan con frecuencia en funcionamiento en guías sobre las que se frotan. Estos grupos también vibran bajo el efecto del flujo de agua. Sus varillas pueden desgastarse y perder parte de su capacidad de absorción de neutrones, la esencia misma de la seguridad del reactor. Las vainas y tapones de las varillas absorbentes de neutrones están particularmente sujetos a este riesgo de desgaste.

[0004] La frecuencia y la amplitud de los desplazamientos de algunas de estas varillas absorbentes, especialmente cuando el reactor se utiliza en la supervisión de la carga, la frecuencia y la amplitud de las vibraciones de algunas de estas varillas absorbentes, especialmente para los grupos que están en posición fija, son tales que es necesario controlar con frecuencia y reemplazar prematuramente un determinado número de grupos teniendo en cuenta el desgaste resultante de la fricción.

[0005] Para combatir este desgaste, se ha propuesto curar por nitruración la superficie exterior de las vainas. Por lo tanto, los documentos FR-2 604 188, EP-446 083, EP-537 062 y EP-801 142 describen las etapas de nitruración por plasma.

[0006] Tales etapas de nitruración permiten proteger eficazmente contra el desgaste de las vainas de las varillas absorbentes.

[0007] Sin embargo, se descubrió que algunas superficies nitruradas de este modo tenían una resistencia a la corrosión insuficiente y que podría aparecer óxido después de la fabricación, durante el transporte, durante el almacenamiento o al poner en funcionamiento los grupos de control.

35

[0008] El artículo de J. Olfe et al.: "Verschleißschutz und korrosionsbeständigkeit von austenitischem Stahl durch Plasmadiffusionsbehandlung" describe un procedimiento para nitrurar un acero inoxidable austenítico.

[0009] Uno de los objetivos de la invención es superar esta desventaja proporcionando un procedimiento que permita producir piezas que tengan buena resistencia al desgaste, así como buena resistencia a la corrosión.

[0010] Para este propósito, la invención se refiere a un procedimiento para producir una pieza de acero inoxidable resistente al desgaste y a la corrosión para un reactor nuclear según la reivindicación 1.

[0011] Según otras características opcionales, el procedimiento tiene una o más de las características de las reivindicaciones 2 a 12.

[0012] La invención también se refiere a una pieza según la reivindicación 13.

[0013] La invención se refiere además a un grupo de control según la reivindicación 14.

[0014] Otros aspectos y ventajas de la invención aparecerán tras la lectura la siguiente descripción, dada únicamente a modo de ejemplo y con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

55 - la figura 1 es una vista esquemática parcial t en sección que ilustra una varilla absorbente de un grupo de control según la invención,
 - la figura 2 muestra las curvas de intensidad/potencial para las vainas en AISI 316L antes y después de la nitruración,
 - las figuras 3 a 5 muestran curvas resultantes de pruebas potencioestáticas realizadas en vainas nitruradas, correspondiendo las figuras 3 a 5 a diferentes composiciones de acero austenítico y diversas condiciones de
 60 nitruración,
 - la figura 6 presenta curvas de intensidad/potencial para vainas resultantes de piezas en bruto soldadas y no soldadas antes de la nitruración,
 - la figura 7 es una vista análoga a la figura 6 para las vainas de piezas en bruto soldadas y no soldadas después de la nitruración.

65

[0015] En la figura 1 se distingue una parte de un conjunto de combustible nuclear 1 y una parte de un grupo de control 3 de la reactividad del núcleo de un reactor nuclear en el que se carga el conjunto 1.

[0016] Convencionalmente, el conjunto 1 comprende una red de varillas de combustible nuclear (no mostradas) 5 y un esqueleto 5 para soportar y mantener esta red. El esqueleto 5 comprende una boquilla inferior 7, una boquilla superior 9 y tubos guía 11 que conectan la boquilla inferior 7 y la boquilla superior 9. Un único tubo guía 11 se muestra en la figura 1.

[0017] El grupo de control 3 incluye varillas absorbentes de neutrones 13, solo uno de las cuales es visible en la figura 1, y una araña 15 que asegura el soporte y la sujeción de las varillas absorbentes 13 de manera que estén paralelas entre sí y posicionadas lateralmente siguiendo la misma red que los tubos guía 11 del conjunto 1 que corona el grupo de control 3.

[0018] La araña 15 comprende una perilla 17 para conectar el grupo de control 3 a un mecanismo de desplazamiento (no mostrado) y aletas 19 integrales con la perilla 17 y en cada una de las cuales están fijadas una o más varillas absorbentes 13.

[0019] La varilla 13 mostrada en la figura 1 incluye una vaina 21 que contiene al menos un material absorbente de neutrones, por ejemplo, en forma de una pila de pastillas 23 en carburo de boro B_4C . La vaina 21 es un tubo, por ejemplo, de 3,8 m de largo, 9,70 mm de diámetro exterior y 0,5 mm de espesor. La vaina 21 está cerrada por un tapón superior 25 y un tapón inferior 27. El extremo inferior del tapón inferior 27 converge, por ejemplo, hacia abajo.

[0020] Convencionalmente, para regular la reactividad del reactor, el grupo de control 3 se insertará o se extraerá del núcleo del reactor, de modo que las varillas absorbentes 13 se desplacen en el interior de los correspondientes tubos guía 11, así como a lo largo de las guías (no mostradas) colocadas en las partes internas superiores del reactor.

[0021] La vaina 21 está hecha, por ejemplo, de acero inoxidable austenítico de tipo AISI 304 o AISI 316, generalmente bajo en carbono AISI 304L o AISI 316L. El tapón 27 está hecho, por ejemplo, de un acero inoxidable austenítico AISI 308, generalmente bajo en carbono AISI 308L. Las composiciones (en % en peso después del colado) de estos aceros se detallan en la tabla 1:

Tabla 1

	AISI 316L Norma DIN 1.4311		AISI 304L Norma DIN 1.4311		AISI 308L Norma DIN 1.4303	
Elemento	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Carbono		0,03		0,03		0,03
Manganeso		2,00		2,00	-	2,00
Fósforo		0,05		0,05		0,05
Azufre		0,03		0,03		0,03
Silicio		1,00		1,00		1,00
Cobalto		0,04		0,04		0,12
Níquel	10,00	14,00	8,50	11,50	10,00	12,00
Cromo	16,50	18,50	17,00	19,00	19,00	21,00
Molibdeno	2,00	2,50				

35 siendo el resto hierro e impurezas resultantes de la elaboración.

[0022] Más generalmente, la vaina 21 está hecha de acero inoxidable austenítico con, preferiblemente, un contenido de carbono inferior o igual al 0,03 % en peso. También puede estar hecho de otros tipos de acero inoxidable, preferiblemente bajo en carbono.

[0023] También preferiblemente, la vaina 21 está producida a partir de una pieza en bruto tubular desprovista de soldadura. También se puede producir a partir de una pieza en bruto soldada por laminación, por ejemplo, si los tratamientos térmicos han permitido redissolver los precipitados, en particular de carburos y nitruros de cromo y molibdeno, que es el caso del tratamiento de hipertemple descrito más adelante.

[0024] La vaina 21 se ha obtenido, por ejemplo, a partir de un procedimiento de producción que comprende las

siguientes etapas:

- proporcionar una pieza en bruto tubular de acero inoxidable austenítico que ha experimentado opcionalmente un hipertemple, es decir, en el sentido de la presente descripción, un tratamiento que comprende:

- 5 • un calentamiento de la pieza en bruto tubular a una temperatura y durante un tiempo suficiente para disolver los precipitados, en particular los carburos y nitruros de cromo y molibdeno, después
- un temple de la pieza en bruto tubular a una velocidad que permite mantener a temperatura ambiente la estructura austenítica en el estado metaestable y libre de precipitados,

10 - formar la pieza en bruto, comprendiendo esta etapa las subetapas de:

- si la pieza en bruto tubular no se ha sometido a hipertemple, implementar dicho hipertemple,
- realizar uno o más ciclos de estirado o laminado en frío, cada uno seguido de un hipertemple,
- 15 • estiramiento final,

- acabado, esta etapa final puede incluir las subetapas de:

- enderezado,
- 20 • pulido sobre bandas abrasivas y rueda,
- controles, y/o
- decapado/pasivación.

[0025] Con respecto a los hipertemples descritos anteriormente, el calentamiento se asegura preferiblemente a una temperatura estrictamente superior a 1020 °C, preferiblemente superior a 1040 °C, preferiblemente inferior a 1100 °C, y más preferiblemente inferior a 1080 °C.

[0026] La duración del calentamiento es, por ejemplo, entre 1 minuto y 30 segundos para una pieza en bruto de pequeño espesor (del orden de mm) y 30 minutos para una pieza en bruto de mayor espesor (del orden de cm), y preferiblemente entre 3 y 10 minutos. La duración del calentamiento, en particular para los últimos tratamientos térmicos, no debe ser demasiado importante para limitar la ampliación de los granos, una ampliación que podría ser perjudicial para las propiedades del componente terminado.

[0027] El temple se asegura preferiblemente para evitar el mantenimiento del acero a una temperatura de 450 a 800 °C, el ámbito de precipitación de nitruros y carburos de cromo. Si la carga del horno es baja, por ejemplo, de algunas piezas en bruto no agrupadas, un temple con gas, preferiblemente neutro o no oxidante, es suficiente para garantizar el enfriamiento sin precipitación. La velocidad crítica de temple depende del contenido de carbono del acero: es aún mayor cuando el contenido de carbono es alto. Por lo tanto, para un contenido en peso del 0,03 % de carbono, la temperatura descenderá durante el templado de la temperatura de inicio del temple hasta una temperatura inferior a 850 °C, preferiblemente en menos de 3 minutos, y de la temperatura de inicio del temple a una temperatura inferior a 450 °C, preferiblemente en menos de un cuarto de hora, para una pieza en bruto de pequeño espesor (del orden de un milímetro) y una hora para una pieza en bruto de mayor espesor (del orden de cm)

[0028] La tabla 2 muestra dos ejemplos de secuencia de etapas de conformado y acabado de una pieza en bruto tubular de acero inoxidable austenítico sin soldadura para producir una vaina 21. Al final de estas diferentes operaciones, la vaina 21 obtenida se someterá, después del solado al tapón inferior 27, al curado de su superficie exterior (29) por difusión de una o más especies atómicas. Este tratamiento de curado se describirá más adelante.

Tabla 2

Operación	Condiciones	
	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Provisión de piezas en bruto de acero inoxidable austenítico	Diámetro exterior de 21,30 mm, espesor de 1,60 mm	Diámetro exterior de 16 mm, espesor de 1 mm
Laminado en frío	Laminado hasta un diámetro exterior de 12,7 mm y un diámetro interior de 11,40 mm	/
Hipertemple	Calentamiento a 1050 ± 50 °C bajo una atmósfera de H ₂ durante 1 min 30 s a 5 min, Temple que permite enfriar de 900 a 450 °C en menos de 5 min	/

ES 2 743 545 T3

(continuación)

Estirado en frío	Estirado hasta un diámetro exterior de 10,57 mm y un diámetro interior de 9,60 mm	Estirado hasta un diámetro exterior de 13,35 mm y un diámetro interior de 12 mm
Hipertemple	Calentamiento a 1050 ± 50 °C bajo una atmósfera de H ₂ durante 1 min 30 s a 5 min, Temple que permite enfriar de 900 a 450 °C en menos de 5 min	Calentamiento a 1060 ± 50 °C bajo una atmósfera de H ₂ durante 1 min 30 s a 5 min, Temple que permite enfriar de 900 a 450 °C en menos de 5 min
Estirado en frío	Estirado hasta un diámetro exterior de 9,65 mm y un diámetro interior de 8,75 mm	Estirado hasta un diámetro exterior de 11,35 mm y un diámetro interior de 10,45 mm
Hipertemple	/	Calentamiento a 1060 ± 50 °C bajo una atmósfera de H ₂ durante 1 min 30 s a 5 min, Temple que permite enfriar de 900 a 450 °C en menos de 5 min
Estirado en frío	/	Estirado hasta un diámetro exterior de 9,7 mm y un diámetro interior de 8,70 mm
Enderezado	Sí	Sí
Bruñido	Sí	Sí
Control	Sí	Sí
Corte a medida	Sí	Sí
Decapado - pasivación	/	Sí
Bruñido final	Sí	Sí

[0029] El tapón inferior 27 puede fabricarse a partir de un procedimiento que comprende, por ejemplo, las siguientes etapas:

- 5 - proporcionar de una pieza en bruto cilíndrica de acero inoxidable austenítico obtenida por laminación en caliente,
- hipertemplar con un calentamiento a una temperatura adaptada a la naturaleza masiva de la pieza, generalmente entre 1050 y 1150 °C,
- enderezamiento,
- rectificación sin centro,
- 10 - conformado por mecanizado,
- acabado.

[0030] El tapón inferior 27 está montado en el extremo de la vaina 21 correspondiente y soldada, por ejemplo, mediante soldadura TIG (gas inerte de tungsteno) en una atmósfera protectora para evitar la oxidación.

- 15 **[0031]** La vaina 21 y su tapón inferior 27 se someten entonces a una etapa de curado de sus respectivas superficies exteriores 29 y 31 por difusión de una o más especies atómicas.

- [0032]** Puede tratarse de una etapa de nitruración, tal como las descritas en los documentos FR-2 604 188, EP-446 083, EP-537 062 y EP-801 142.

[0033] Preferiblemente, se trata de una etapa de carbonitruración o nitrocarburation, por ejemplo, tal como se describe en el documento EP-801 142.

- 25 **[0034]** Por lo tanto, es posible, por ejemplo, someter la vaina 21 y su tapón inferior 27 a una atmósfera gaseosa que contiene nitrógeno, hidrógeno e hidrocarburo, activado por plasma, a una temperatura de tratamiento de entre 340 °C y 450 °C, y preferiblemente entre 400 y 420 °C.

- 30 **[0035]** Las capas de la vaina 21 y el tapón 27 adyacentes a sus superficies exteriores 29 y 31 respectivas están cargadas de carbono y nitrógeno tal manera que se forme, en el acero de estas capas superficiales, cuyo espesor puede ser entre 10 y 60 µm, una solución sólida de carbono y nitrógeno.

- 35 **[0036]** Más generalmente, pueden utilizarse otras etapas de curado de las superficies exteriores 29 y 31, por difusión de una o más especies atómicas, que las descritas anteriormente: nitruración gaseosa, cementación iónica, etc.

[0037] Las capas superficiales formadas de este modo en las vainas 21 y los tapones 27 proporcionan una mayor resistencia contra el desgaste.

5 **[0038]** El Solicitante también ha establecido que las vainas 21 y los tapones inferiores 27 obtenidos por los procedimientos descritos anteriormente tienen, después de la etapa de curado, buena resistencia a la corrosión, y en particular una mejor resistencia a la corrosión que la de las vainas y tapones obtenidos por los procedimientos del estado de la técnica.

10 **[0039]** Gracias a la implementación de uno o más hipertemples, tales como los descritos anteriormente, se reduce la desmixificación de austenita cargada de nitrógeno de la capa superficial de nitruro de cromo y en fase de metal pobre en cromo durante la etapa de nitruración.

[0040] Tal desmixificación se puede traducir mediante la fórmula:

15

$$\gamma_N \rightarrow \gamma_{N-x} + \alpha + \text{CrN}$$

en la que γ_N representa la austenita cargada con nitrógeno

20 γ_{N-x} representa austenita menos cargada de nitrógeno α representa ferrita y CrN nitruro de cromo.

[0041] Por lo tanto, se reducen los riesgos de corrosión de las superficies exteriores 29 de las vainas 21 y las superficies exteriores 31 de los tapones inferiores 27 durante su uso.

25 **[0042]** Además, un bajo contenido de carbono permite reducir la presencia de gránulos de carburo, gránulos que podrían inducir la formación de carbonitruros durante la etapa de nitruración y también causar la desmixificación de la austenita en la capa superficial. Por lo tanto, esta característica también contribuye a reducir la sensibilidad y la corrosión.

30 **[0043]** El hipertemple o hipertemples pueden tener lugar antes de la provisión de la pieza en bruto y/o durante la etapa de conformado o acabado.

[0044] Además, como se explica más adelante, la ausencia de soldadura en las piezas en bruto tubulares también reduce la sensibilidad a la corrosión de las vainas 21.

35

[0045] La figura 2 muestra las curvas de intensidad/potencial, o curvas de polarización, en solución de ácido bórico (2000 ppm de B en la forma H_3BO_3 y 1000 ppm de SO_4^{2-}) purgada, a 70 °C, para las vainas 21 en AISI 316L obtenidas como se describe previamente antes de la nitruración (curva 32) y después de la nitruración (curva 33).

40 **[0046]** La corriente de corrosión se representa en el eje de abscisas y se expresa en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, y el potencial en el eje de ordenadas en mV con respecto al electrodo de calomelano saturado (mV/ECS). Como se puede ver, la sensibilidad a la corrosión de las vainas 21 es baja antes de la nitruración, mientras que puede ser 8 veces mayor para las vainas nitruradas 21.

45 **[0047]** Al colocarse en el pico de actividad de los aceros inoxidables austeníticos no nitrurados, es posible seguir la evolución de la corriente de corrosión durante una prueba potencioestática, así como la de la cantidad de corriente, estando esta cantidad de corriente relacionada con la cantidad de materia corroible según la ley de Faraday.

[0048] Dada la composición de los aceros utilizados (AISI 304L y AISI 316L) y las respectivas valencias de los elementos corrosivos de hierro y níquel, situándose en el pico de actividad (-490 mV/ECS para estos aceros), 2,4 a 2,7 C/cm² corresponden a aproximadamente 1 μm de espesor corroible.

50 **[0049]** Las figuras 3 a 5 permiten comparar los resultados de pruebas potencioestáticas en diferentes vainas nitruradas, de las cuales una nitrurada una temperatura demasiado alta. En estas figuras, la curva discontinua representa la corriente de corrosión I en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y la curva de línea continua, la cantidad de corriente de corrosión Q en C/cm².

[0050] Por lo tanto, para cada una de estas tres pruebas, se pone en el pico actividad (-490 mV/ECS) y en una solución de ácido bórico (2000 ppm de B en la forma H_3BO_3 y 1000 ppm de SO_4^{2-}) purgada, a 70 °C.

60

[0051] Las figuras 3 y 4 ilustran respectivamente las vainas 21 hechas de acero AISI 304L. Estas dos vainas se distinguen porque la de la figura 4 se ha nitrurado a una temperatura demasiado alta. La figura 5 se refiere a una vaina 21 obtenida de acero AISI 316L y nitrurada adecuadamente. Las cantidades de corriente de corrosión Q medidas son respectivamente 2,37 C/cm², 10,03 C/cm² y 1,53 C/cm², dado que la cantidad de corriente de corrosión de un

65 acero inoxidable austenítico no nitrurado es 0,00 C/cm².

(continuación)

[0052] Los resultados de estas pruebas potencioestáticas están en buen acuerdo con las micrografías: la sensibilidad a la corrosión de una capa de nitruro, señalada por una corriente alta, también se revela por el ataque visible en las secciones metalográficas.

[0053] Por lo tanto, se puede proponer un criterio de aceptación de la sensibilidad a la corrosión sobre la base de la cantidad de corriente de corrosión Q medida durante las pruebas potencioestáticas. El valor retenido es 3 C/cm^2 , los valores Q medidos deben ser inferiores para que la pieza analizada tenga una resistencia a la corrosión satisfactoria.

[0054] Según las curvas de las figuras 3 y 5, las vainas 21 en AISI 304L y AISI 316L tienen, por lo tanto, una sensibilidad a la corrosión después de la nitruración inferior a 3 C/cm^2 .

[0055] Sin embargo, se descubrió que algunos tapones 27 en AISI 308L, que no se habían obtenido mediante un procedimiento como el descrito anteriormente, y que se habían soldado al fondo de estas vainas 21 y se habían nitrurado al mismo tiempo, podían presentar una mayor sensibilidad a la corrosión (hasta 12 C/cm^2) a pesar del contenido de cromo y, por lo tanto, una mayor inoxidabilidad teórica.

[0056] La figura 6 muestra las curvas de intensidad/potencial en la solución de ácido bórico mencionada anteriormente para una vaina 21 hecha de AISI 316 obtenida a partir de una pieza en bruto, que contiene el 0,046 % en peso de carbono, con soldadura (curva 34), y una vaina 21 en AISI 316L obtenida a partir de una pieza en bruto que contiene el 0,02 % en peso de carbono, sin soldadura (curva 35).

[0057] Como se puede ver, antes de la nitruración, la sensibilidad a la corrosión de las vainas 21 es similar, ya sea que se obtengan de piezas en bruto con o sin soldadura, a pesar de la diferencia en el contenido de carbono de los aceros.

[0058] La figura 7 permite comparar las curvas de intensidad/potencial después de nitruración en las mismas condiciones de las mismas vainas 21 a partir de piezas en bruto con soldadura (curva 37) y sin soldadura (curva 39).

[0059] Como puede verse, la intensidad de la corriente es aproximadamente 50 veces superior al nivel del pico de corrosión 41 y aproximadamente 25 veces superior al nivel de la placa de pasivación 43 para la curva 37 con respecto a la curva 39.

[0060] Por lo tanto, el uso de vainas 21 de piezas en bruto tubulares sin soldadura y bajo contenido de carbono, permite disminuir significativamente la sensibilidad a la corrosión después de la nitruración de las vainas 21.

[0061] Una posible explicación es que la falta de control de la temperatura en el calentamiento y enfriamiento durante la soldadura de las piezas en bruto causa sensibilización no solo de la zona soldada y la zona afectada térmicamente, sino también de todo el conjunto de la pieza en bruto en el caso de una pieza en bruto tubular. Esta sensibilización podría revelarse durante la nitruración posterior, mediante la desmixificación de la austenita.

[0062] Además, la tabla 3 a continuación permite comparar la sensibilidad a la corrosión después de la nitruración de las vainas 21 obtenidas a partir de piezas en bruto soldadas y sin soldadura, con realización (casos 1, 3 y 4) o no (caso 2) antes de nitrurar un tratamiento de hipertemple tal como se ha descrito anteriormente, permitiendo este hipertemple la disolución de los precipitados y la eliminación de las tensiones residuales resultantes del conformado.

Tabla 3

Caso	Pieza en bruto soldada	Duración y temperatura de calentamiento del hipertemple	Contenido en peso en C en %	Sensibilidad a la corrosión después de la nitruración Q en C/cm^2
1	no	3 min a 1040°C	0,02	2,9
2	sí	2 a 4 min a 996°C	0,046	>35
3	sí	2 a 4 min a 996°C , después 3 min a 1040°C	0,046	~11
4	sí	2 a 4 min a 996°C , después 20 min a 1080°C	0,046	5,2

[0063] Por lo tanto, se encuentra que el uso de piezas en bruto no soldadas con bajo contenido de carbono, por un lado, y la implementación de un hipertemple exhaustivo que permite la desaparición de precipitados, por otro

lado, permiten reducir significativamente e independientemente la sensibilidad a la corrosión.

[0064] Incluso después de un hipertemple exhaustivo, la sensibilidad a la corrosión permanece afectada por el contenido de carbono relativamente alto (casos 2 y 3).

5

[0065] Si se prefiere el uso de piezas en bruto tubulares no soldadas, también es posible utilizar piezas en bruto soldadas laminadas sujetas a someterlas después de la soldadura a un tratamiento de hipertemple exhaustivo tal como se describe anteriormente, lo que permitirá una disolución de los precipitados.

10 **[0066]** Más generalmente, se ha descubierto, sorprendentemente, que los tratamientos de acabado, después de la etapa de estirado final del conformado, tal como las operaciones de rectificado, cepillado, bruñido o pulido, podrían tener un impacto sobre la resistencia a la corrosión de las vainas nitruradas 21.

15 **[0067]** Por lo tanto, la tabla 4 a continuación compara la sensibilidad a la corrosión de las vainas nitruradas 21 que tienen diversas condiciones de superficie obtenidas mediante la implementación o no de operaciones de bruñido o pulido antes de la etapa de nitruración y después de la etapa de conformado. La dureza y la rugosidad se midieron en las superficies exteriores 29 de las vainas 21 después de la nitruración.

Tabla 4

	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Bruñido	Sí	No	No
Pulido	Sí	Sí	No
Rugosidad aritmética Ra	0,19-0,21	0,31-0,64	0,29-0,44
Dureza HV50	1,038	1,038	1,107
Dureza HV100	1,097	1,048	1,105
Espesor en μm (capas endurecidas)	18	17,8	17,3
Q en C/cm^2	1,65	1,04	0,5

20

[0068] El endurecimiento superficial introducido por los tratamientos mecánicos de acabado aumenta la sensibilidad a la corrosión después de la nitruración (pérdida de al menos $0,5 \text{ C}/\text{m}^2$ tanto para el bruñido como para el pulido).

25 **[0069]** Preferiblemente, se utilizarán piezas que no hayan sido sometidas a dichas etapas mecánicas de acabado antes de la etapa de curado para formar las vainas 21, los tapones 27 y, más generalmente, cualquier otra pieza que pueda utilizarse en un reactor nuclear y que deba tener una buena resistencia al desgaste y a la corrosión.

30 **[0070]** La presencia de dichos tratamientos mecánicos de acabado puede explicar la sensibilidad a la corrosión observada en algunos tapones inferiores 27 durante las pruebas potencioestáticas de las figuras 3 a 5.

35 **[0071]** En lo que respecta a los tapones 27 y, más generalmente, a cualquier otra pieza mecanizada que pueda usarse en un reactor nuclear y que deba tener una buena resistencia al desgaste y a la corrosión, tales como pasadores, tuercas y tornillos, etc., no siempre es posible controlar la operación de mecanizado para evitar la formación de una capa superficial endurecida que conducirá, durante un tratamiento de curado posterior, a una degradación de la sensibilidad a la corrosión.

[0072] La tabla 5 a continuación proporciona las profundidades endurecidas para diferentes modos de producción de superficies (de L.E. Samuels y G.G Wallwork, J. Iron Steel Inst. 186 (1957) 211).

40

Tabla 5
Espesor de las capas de metal deformadas (en mm)

Tratamiento mecánico	
Bruñido con papel SiCN°	220
	400

6
2,5

	600	2,2
Bruñido con papel Emery	1/0	5
	2/0	4
	3/0	4
	4/0	4
Pasta abrasiva con alúmina		1,5
Fresado		45
Rectificación con muela		35

[0073] En cualquier caso, los tratamientos que intervienen después de la etapa de conformado y antes de la etapa de nitruración de las piezas permiten evitar esta degradación al eliminar el endurecimiento de las capas superficiales. A continuación se dan cuatro ejemplos de tales tratamientos. Estos tratamientos posiblemente pueden combinarse.

[0074] Un primer tratamiento comprende un hipertemple en las condiciones definidas anteriormente. Este hipertemple permite redissolver los carburos y nitruros, formados, por ejemplo, durante el mecanizado, así como los microprecipitados de la fase martensítica, que son solo algunos gránulos de la desmixtura de la austenita durante la nitruración. El hipertemple también permite eliminar las tensiones mecánicas superficiales que también favorecen esta desmixtura de la austenita durante la etapa de curado. Sin embargo, este tratamiento no es aplicable si se quiere mantener las piezas en un estado endurecido en la masa, garantía de las propiedades mecánicas superiores, pero no es, a modo de ejemplo, el caso de los tapones 27.

[0075] Un segundo tratamiento comprende un decapado químico, por ejemplo, a base de ácido nítrico o fluor nítrico, agua regia, etc. El decapado también puede ser electroquímico utilizando un baño, una pasta o un gel ácido durante 15 a 120 minutos, o más rápido con asistencia electroquímica. El decapado permite, por ejemplo, disolver las capas superficiales agotadas en cromo metálico de 0,5 a 5 μm . Por lo tanto, la sensibilización a la corrosión durante la etapa de curado puede ser limitada o incluso eliminada. Este tratamiento sigue siendo compatible con el mantenimiento de las propiedades mecánicas proporcionadas por el endurecimiento de la masa.

[0076] Un tercer tratamiento comprende el decapado con plasma de radiofrecuencia durante 2 a 4 horas a 250 °C en una atmósfera de Ar-H₂. El decapado permite pulverizar las capas superficiales agotadas en cromo metálico, por ejemplo, de más de 0,5 a 5 μm , y así reducir la sensibilidad a la corrosión después de la nitruración. Tal tratamiento se aplicó antes de la nitruración, por ejemplo, en pasadores mecanizados en AISI 316L. La profundidad difusa alcanzada durante una nitrocarbura de 80 horas a 400 °C +/- 20 °C supera los 20 μm . Sin embargo, es preferible evitar continuar el decapado con plasma de radiofrecuencia más allá de las 8 horas porque la superficie podría estar demasiado activada y podría precipitar nitrógeno CrN tan pronto como llegue durante la fase de nitruración. Por lo tanto, la sensibilidad a la corrosión medida por la prueba potencioestática aumenta de 3E-08 C/cm² durante 2 horas de decapado, a más de 10 C/cm² más allá de 8 horas de decapado.

[0077] Un cuarto tratamiento comprende un triboacabado utilizando sucesivamente abrasivos cada vez más finos. La profundidad eliminada, sin causar sobrecalentamiento y, por lo tanto, tensiones superficiales de tracción, ni alterar las capas subyacentes, puede alcanzar los 10 μm en unas pocas horas, generalmente menos de 3 horas, lo que es suficiente para eliminar el espesor más alterado durante el mecanizado. La sensibilidad a la corrosión no se ve afectada por el tratamiento de curado posterior. El triboacabado se puede implementar haciendo vibrar abrasivos en contacto con las piezas, estando las piezas y los abrasivos colocados en un recinto vibratorio.

[0078] Los tratamientos para eliminar el endurecimiento de las capas superficiales se utilizarán preferiblemente para las piezas cuyo conformado implica la eliminación de material con el riesgo de calentamiento localizado y temporal y la creación de tensiones superficiales de tracción, tal como mecanizado.

[0079] Para las piezas obtenidas mediante un conformado sin eliminación de material, como las vainas, se preferirá implementar tratamientos de acabado que permitan evitar la aparición de endurecimiento y, en particular, tensiones superficiales de tracción en la superficie externa.

[0080] Más generalmente, las características descritas anteriormente se pueden usar independientemente entre sí otra y se pueden aplicar, por ejemplo, en el caso de un grupo de control 3, solo a algunas de las varillas 13.

[0081] Por lo tanto, es posible usar, por ejemplo, un bajo contenido de carbono, independientemente de un hipertemple e independientemente de la ausencia de etapas de acabado.

[0082] Del mismo modo, se pueden aplicar algunas características anteriores a las piezas en bruto tubulares con soldadura.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una pieza de acero inoxidable resistente al desgaste y a la corrosión (21, 27) para un reactor nuclear, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
5
 - proporcionar de una pieza en bruto de acero inoxidable,
 - conformar la pieza en bruto,
 - acabar la pieza en bruto para formar la pieza de acero inoxidable (21, 27), permitiendo la etapa de acabado:
- 10
 - evitar la aparición de endurecimiento por deformación plástica en la superficie exterior (29, 31) de la parte (21, 27), o
 - eliminar el endurecimiento por deformación plástica en la superficie exterior (29, 31) de la pieza (21, 27), permitiendo la etapa de acabado retirar las capas superficiales en la superficie exterior (29, 31) de la pieza (21, 27), comprendiendo la etapa de acabado al menos un triboacabado de la superficie exterior (29, 31) de la pieza de
- 15
 - curado de la superficie exterior (29, 31) de la pieza (21, 27) por difusión de una o más especies atómicas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la pieza en bruto es de acero inoxidable austenítico, y en el que la pieza en bruto se somete antes de la etapa de provisión o durante la etapa de conformado o de acabado, al menos a un hipertemple con las subetapas de:
20
 - calentar la pieza en bruto a una temperatura y durante un tiempo suficientes para disolver los precipitados que puedan estar presentes,
- 25
 - templar la pieza en bruto a una velocidad que permita mantener a temperatura ambiente la estructura austenítica en el estado metaestable y libre de precipitados.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la subetapa de calentamiento se realiza a una temperatura de entre 1020 °C y 1150 °C.
- 30
 - 4. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, en el que la subetapa de calentamiento se realiza durante un periodo de entre 1 minuto, 30 segundos y 30 minutos, preferiblemente entre 3 y 10 minutos.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que, durante la subetapa de temple, la pieza en bruto se enfría desde la temperatura de inicio de temple hasta menos de 850 °C en menos de 3 minutos, y hasta menos de 450 °C en menos de una hora.
- 35
 - 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que dicho hipertemple no se sigue durante la etapa de conformado o durante la etapa de acabado de una rectificación, cepillado, bruñido o pulido.
- 40
 - 7. Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la etapa de acabado permite eliminar el endurecimiento por deformación plástica en la superficie exterior (29, 31) de la pieza (21, 27).
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho hipertemple tiene lugar durante la etapa de
- 45
 - acabado.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de acabado comprende un decapado de la superficie exterior (29, 31) de la pieza de acero inoxidable (21, 27).
- 50
 - 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el acero inoxidable es acero inoxidable austenítico con un contenido de carbono inferior o igual al 0,03 % en peso.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de curado de la superficie exterior (29, 31) de la pieza (21, 27) comprende nitruración por plasma, por ejemplo, carbonitruración o
- 55
 - nitrocarburación.
12. Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la etapa de curado de la superficie exterior (29, 31) de la pieza (21, 27) comprende carburación o cementación.
- 60
 - 13. Pieza de acero inoxidable (21, 27) obtenida por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, siendo la pieza una vaina (21) o un tapón (27) para cerrar una vaina (21).
14. Grupo de control (3) para un reactor nuclear de agua a presión que incluye una araña (15) y varillas absorbentes (13) transportadas por la araña, comprendiendo las varillas absorbentes (13) las vainas (21) que encierran
- 65
 - al menos un material (23) que absorbe los neutrones, y los tapones (25, 27) para cerrar las vainas (21), **caracterizado**

porque las vainas (21) y/o los tapones (27) de al menos algunas de las varillas absorbentes (13) son piezas según la reivindicación 13.

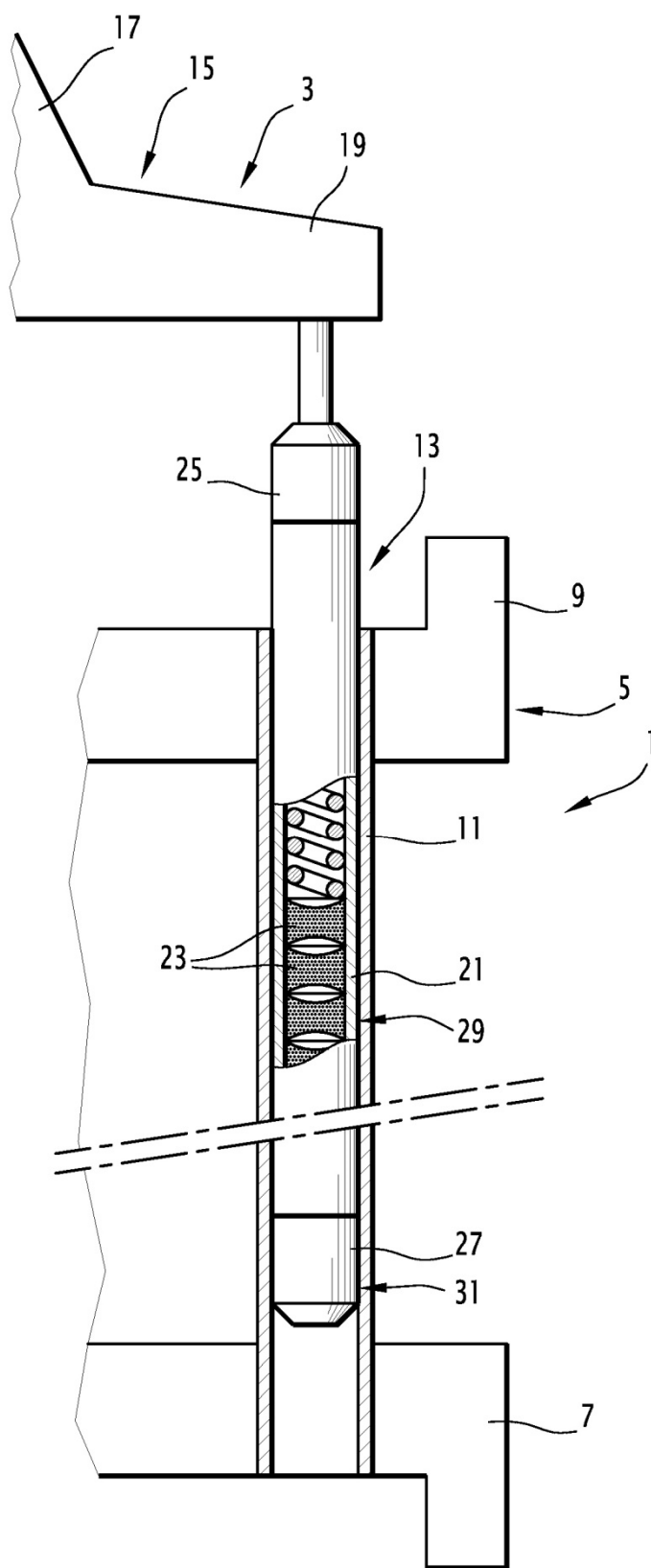


FIG.1

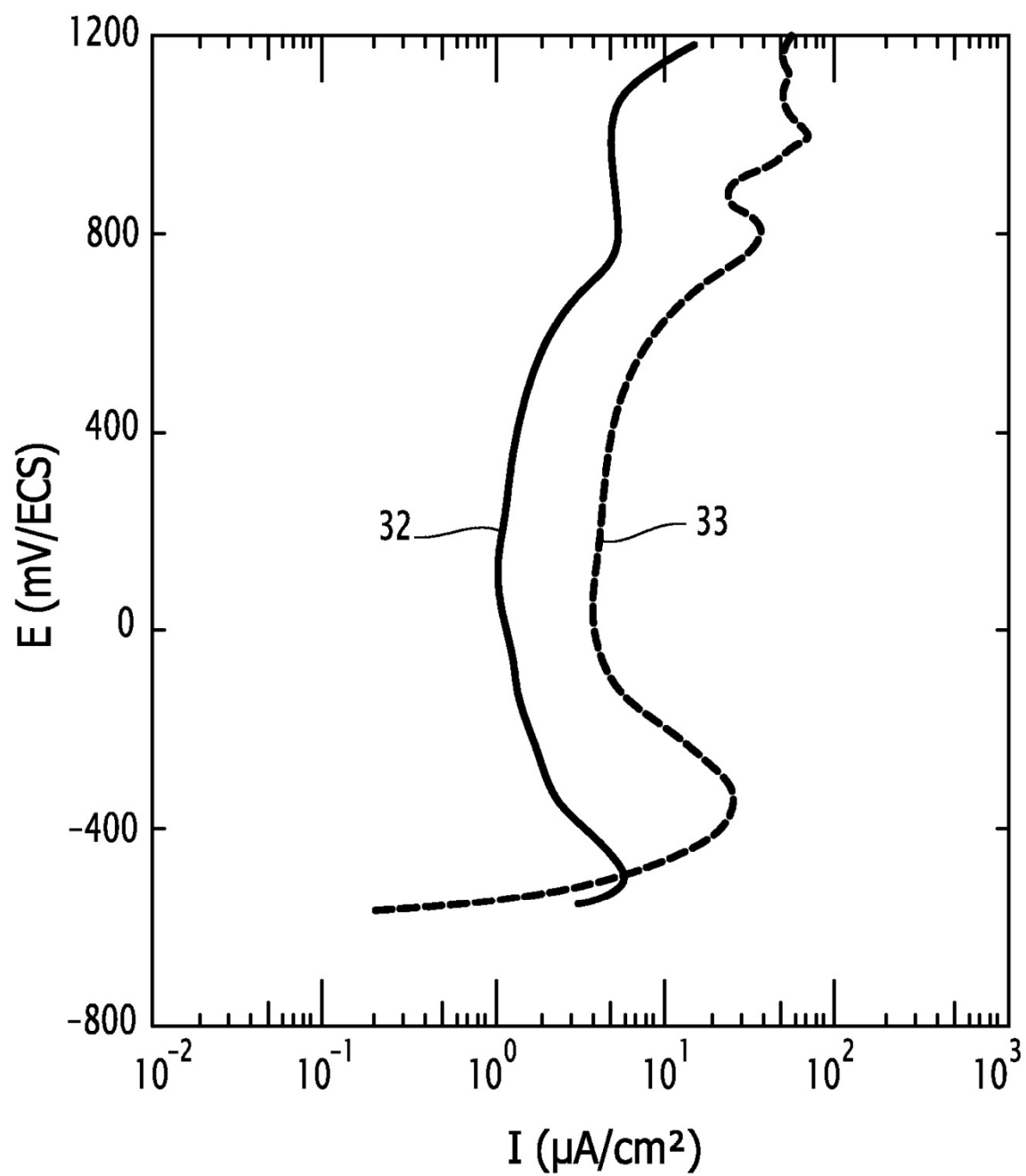


FIG.2

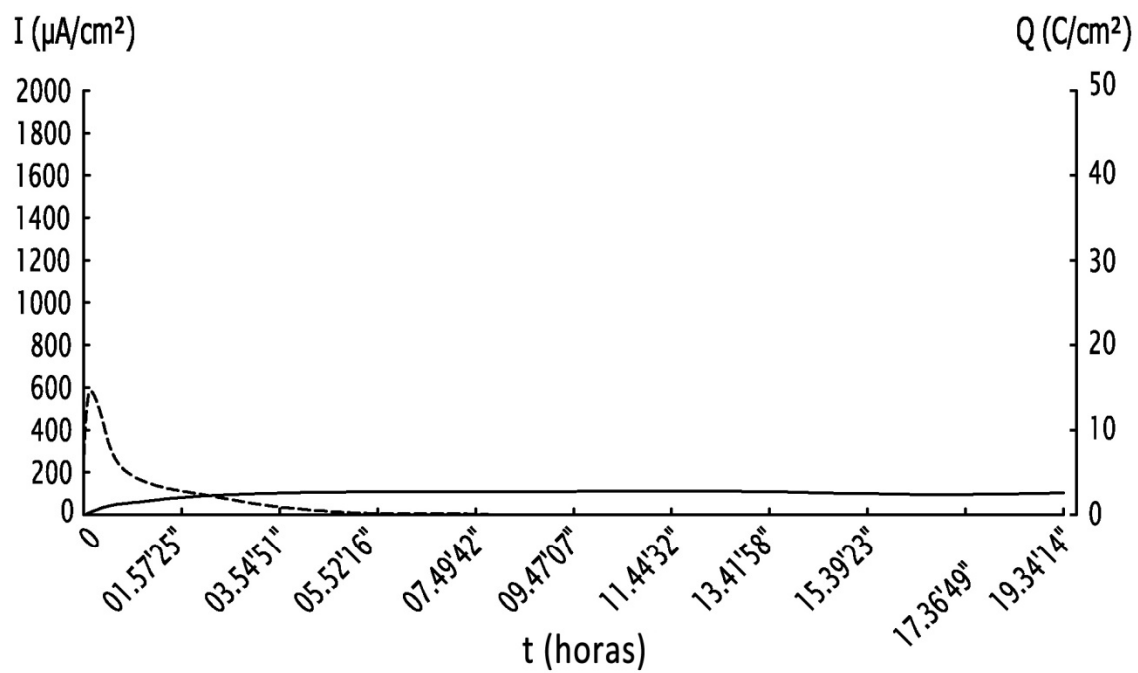


FIG.3

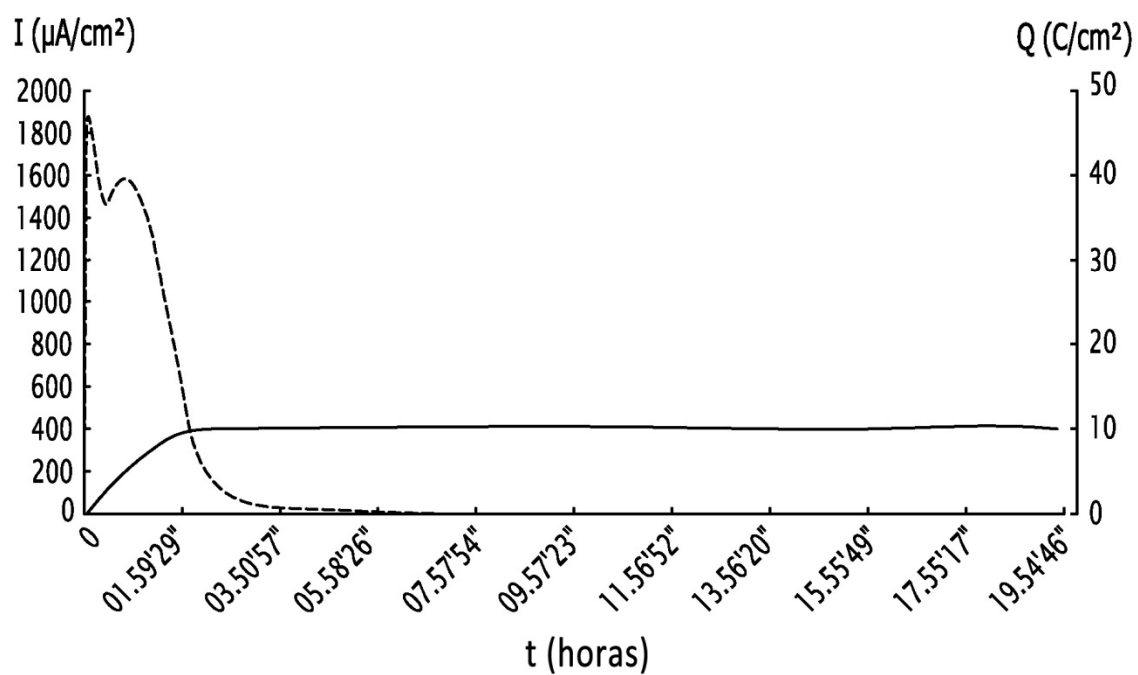


FIG.4

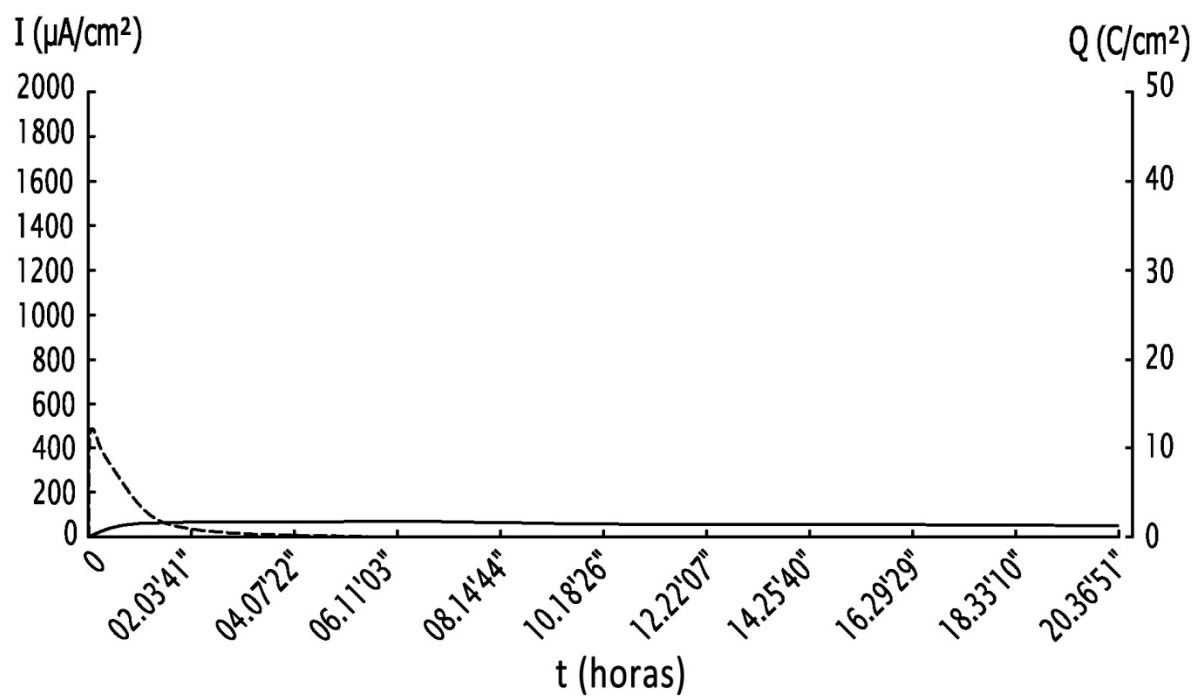


FIG.5

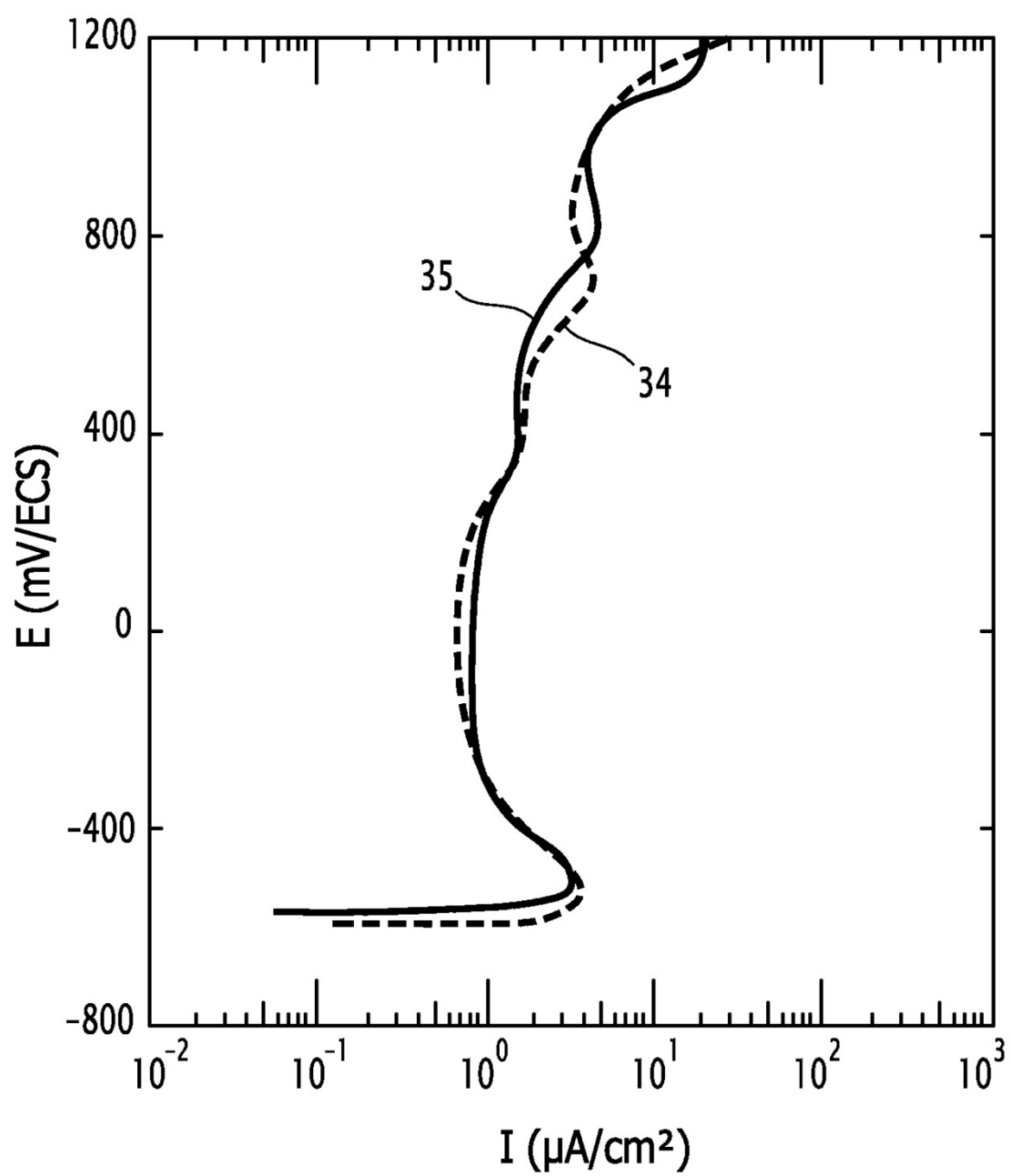


FIG.6

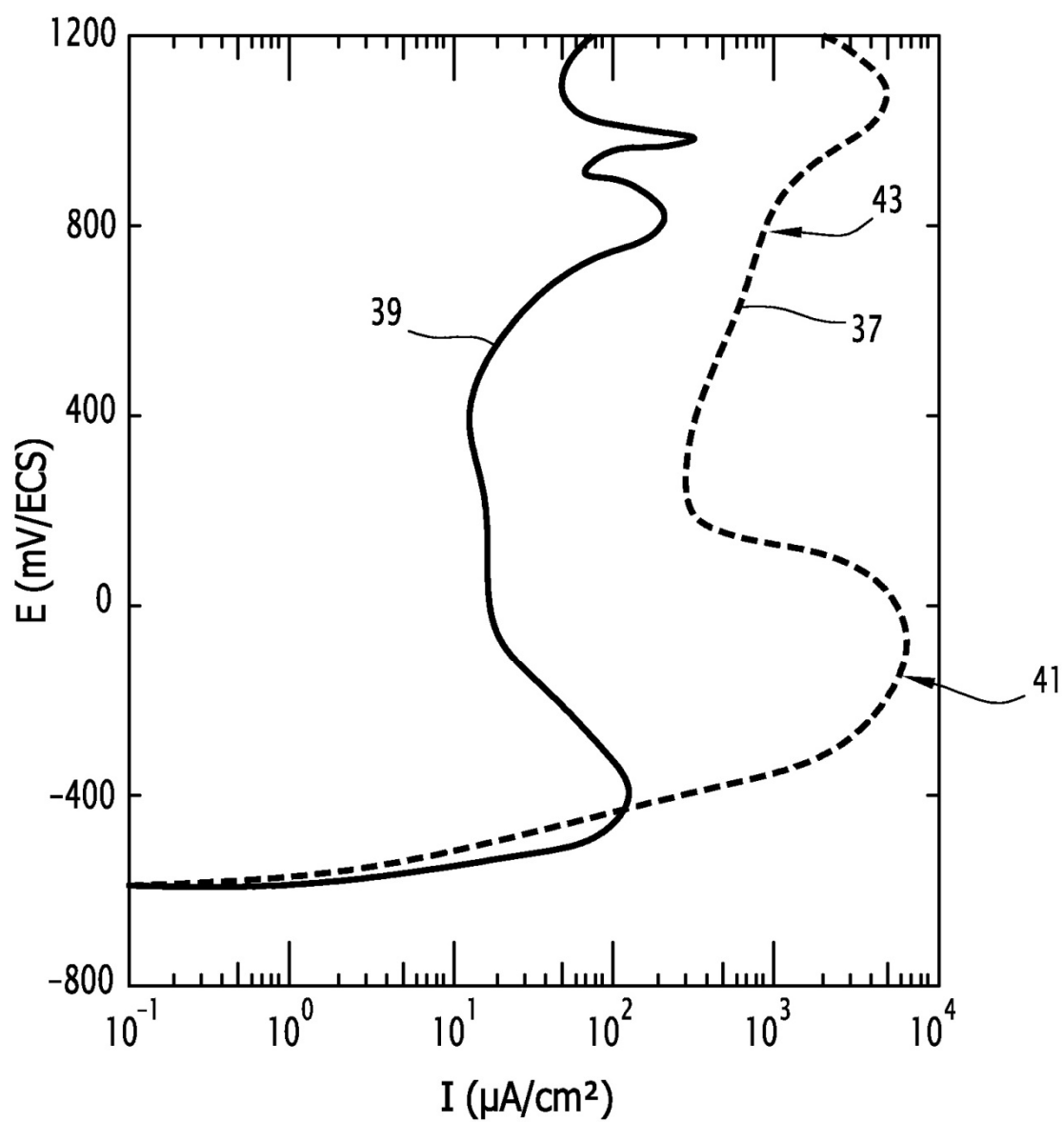


FIG. 7