

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

“Prof. Jorge A. Sabato”

Estudio de la Transformación Inversa de la Martensita
Inducida por Deformación en Aceros Inoxidables
Austeníticos

por Lic. Jorge Luis Salgado Lara

Director

Dr. Javier Fava

Codirectora

Mag. Lic. Cristina Spinosa

Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2019

RESUMEN

La fase austenita- γ en los aceros inoxidable austeníticos es metaestable. Cuando es deformada en frío puede transformarse parcialmente a martensita- α' ; la cantidad de α' que se forme depende de la composición química del acero, de la temperatura del proceso y de la deformación aplicada. A partir de tratamientos térmicos con temperaturas por encima de A_s , la estructura austenítica puede ser recuperada.

Se estudió la reversión de la martensita inducida por deformación a austenita en aceros inoxidable austeníticos AISI 304, 316L y 347. Las muestras utilizadas habían sido laminadas en frío a -70 °C con una reducción del 63% en trabajos previos a esta tesis. Para tales condiciones, resultó una cantidad máxima de martensita- α' en cada una de ellas. Posterior al laminado fueron realizados tratamientos térmicos de recuperación de la fase γ , entre 200 y 1000 °C de 1 hora de duración. Así, se obtuvieron muestras con distintos contenidos de martensita- α' que fueron las caracterizadas en este trabajo. La formación de martensita- α' y su reversión a γ proporcionan una combinación de buenas propiedades mecánicas, como la conformabilidad y la resistencia. Es importante conocer las temperaturas de reversión de la α' y las cantidades resultantes de cada fase (γ y α'), así como también caracterizar sus morfologías. Para estudiar estos aspectos se aplicaron técnicas de las ciencias de materiales y métodos electromagnéticos no destructivos.

Mediciones de saturación magnética permitieron cuantificar la martensita- α' y realizar dos curvas de calibración para evaluar el contenido de la fase α' : una a partir de mediciones con ferritoscopia y otra en función de las permeabilidades magnéticas. Con la técnica de calorimetría diferencial de barrido se determinaron las temperaturas de inicio y finalización de la reversión $\alpha' \rightarrow \gamma$, resultando las mismas en los rangos 410-450 °C y 545-630 °C, respectivamente. Se concluyó que la reversión ocurrió por superposición de los mecanismos difusional y de corte. Al analizar la evolución de la microestructura a medida que se incrementaba la temperatura del tratamiento térmico, las metalografías mostraron martensita- α' en muestras tratadas térmicamente a temperaturas menores a las de reversión. Se observó un aumento de la microdureza en las muestras tratadas a temperaturas entre 200 °C y 400 °C, donde alcanza su valor máximo debido a la formación de una pequeña cantidad adicional de martensita; luego, para tratamientos térmicos superiores a los 400 °C se observó una disminución en la microdureza.

Palabras Clave: aceros inoxidable, martensita- α' , reversión, austenita- γ , corrientes inducidas, calorimetría diferencial de barrido.

ABSTRACT

The γ -austenite phase in austenitic stainless steels is metastable. When it is cold worked can be partially transformed to α' -martensite; the amount of α' formed depends on the chemical composition of the steel, the temperature of the process and the deformation applied. Heat treatments with temperatures above A_s allow recovering the austenitic structure.

It was studied the reversion of the deformation-induced martensite to austenite in austenitic stainless steels AISI 304, 316L and 347. In previous works to this thesis, the studied samples had been cold rolled at -70 °C with a reduction of 63%; in order to induce $\gamma \rightarrow \alpha'$ transformation, producing a maximum proportion of martensite for the steels under study. After lamination, the cold rolled specimens were individually submitted to heat treatments for the partial recovery of γ phase. These recovery heat treatments consisted of one hour soaking at temperatures between 200 and 1000 °C. In this way, samples with different martensite content were obtained; which were studied here. The formation of α' -martensite and its reversion to γ provide a combination of good mechanical properties, such as conformability and strength. It is important to know the reversion ($\alpha' \rightarrow \gamma$) temperatures and the resulting amounts of each phase, as well as characterize their morphology. Materials science techniques and non-destructive electromagnetic methods were applied in this study.

Magnetic saturation measurements allowed to quantify the α' -martensite and to set up two calibration curves for the assessment of α' %m/m: one through the feritscope readings and another one through permeabilities measurements. With differential scanning calorimetry the starting and final temperatures of the $\alpha' \rightarrow \gamma$ reversion were obtained, these were in the ranges 410-450 °C and 545-630 °C, respectively. It was concluded that the reversion happened by superposition of diffusional and shear mechanisms. When analyzing the evolution of the microstructure as the temperature of the heat treatments increased, metallographies showed α' -martensite in thermally treated samples at temperatures lower than those of reversion. An increase in microhardness was observed in the samples treated at temperatures between 200 °C and 400 °C, here it reaches its maximum value due to the formation of a small additional amount of martensite; last, for heat treatments higher than 400 °C, a decrease in microhardness was observed.

Keywords: stainless steels, α' -martensite, reversion, γ -austenite, eddy current, differential scanning calorimetry.

Contenido

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	MUESTRAS ESTUDIADAS Y ASPECTOS TEÓRICOS	4
2.1	Muestras estudiadas.....	4
2.2	Aspectos generales.....	6
2.3	Aspectos básicos sobre la termodinámica de la formación de la martensita inducida por deformación	7
2.4	Aspectos básicos de un ensayo de corrientes inducidas	8
3	TRABAJO EXPERIMENTAL	10
3.1	Saturación magnética	10
3.2	Ferritoscopio	12
3.3	Conductividad eléctrica	14
3.4	Permeabilidad magnética	17
3.5	Calorimetría diferencial de barrido	19
3.6	Metalografía.....	21
3.7	Microdureza Vickers	23
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
4.1	Saturación magnética	25
4.2	Ferritoscopio	28
4.3	Conductividad eléctrica	31
4.4	Permeabilidad magnética	33
4.5	Calorimetría diferencial de barrido	36
4.6	Metalografía.....	51
4.7	Microdureza Vickers	58
5	CONCLUSIONES.....	61
6	TRABAJO A FUTURO	63
7	AGRADECIMIENTOS.....	64
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

Capítulo 1

1 INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable normalmente son clasificados en cinco familias. Las primeras cuatro llevan el nombre de sus microestructuras cristalográficas características a temperatura ambiente: ferrítica, martensítica, austenítica y dúplex (ferrita-austenita). Las aleaciones endurecibles por precipitación (quinta familia), llevan el nombre del tratamiento térmico utilizado en lugar de la microestructura.

Los aceros inoxidable austeníticos son adecuados para el servicio a temperaturas elevadas o criogénicas. La combinación de una buena resistencia a la corrosión, soldabilidad y propiedades mecánicas tales como ductilidad, conformabilidad y tenacidad, incluso a temperaturas criogénicas, además de una importante capacidad de endurecimiento por trabajo en frío; los convierte en el grado más comúnmente usado. Además, constituyen el mayor grupo de aceros inoxidable en términos de aplicación y variedad de aleaciones.

Los aceros de grado austenítico contienen entre 16 a 28% de cromo, aleante que le brinda buena resistencia a la corrosión y que es un estabilizador de la ferrita y martensita. Ambas fases tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc: *body centered cubic*) y son ferromagnéticas. La concentración suficiente de elementos estabilizadores de la austenita- γ , como níquel, manganeso, nitrógeno y carbono, expanden el campo de esta fase y la preservan a temperatura ambiente. Dicha fase no es magnética y tiene una estructura cúbica centrada en las caras (fcc: *face centered cubic*). Como en otros aceros, esta austenita estable o metaestable puede endurecerse por trabajo en frío, a través del incremento de densidad de dislocaciones. Pero, además, cuando estos aceros son deformados en frío ocurre una transformación de fase inducida por la deformación: de austenita- γ a martensita- α' . El grado de esta transformación martensítica depende de la composición del material, de la temperatura del proceso y de la deformación aplicada.

Por otro lado, mediante tratamientos térmicos (TTs) la fase austenita puede ser recuperada. El grado de la reversión está relacionado con la temperatura del tratamiento térmico (TT) por encima de la temperatura A_s (temperatura a la cual comienza la transformación de martensita a austenita en un proceso de calentamiento). Teóricamente, se obtiene un 100 % de austenita cuando la temperatura del TT iguala a A_f (temperatura de finalización de la austenización); el resultado depende, también, del tiempo del TT y por supuesto del acero.

El caso particular de la transformación de reversión de la martensita ha recibido renovado interés debido a la posibilidad de controlar la microestructura para obtener un tamaño de grano ultrafino en aceros inoxidable austeníticos [1, 2]; o para producir áreas localizadas de austenita en una estructura martensítica con el fin de lograr buena conformabilidad manteniendo una alta

resistencia mecánica [3]. Por lo tanto, es de interés conocer el rango de temperaturas en el que ocurre la transformación de reversión, así como caracterizar la morfología, la cristalografía y la cantidad de las diferentes fases presentes.

Con el propósito de estudiar en esta tesis algunos aspectos de la transformación inversa de la martensita inducida por deformación (TIMID), se decidió trabajar con tres conjuntos de muestras de aceros inoxidable austeníticos: AISI 304, 316L y 347. La División de Investigación Aplicada con Métodos Electromagnéticos No Destructivos (IAMEND), Departamento Ensayos No Destructivos y Estructurales (ENDE), Centro Atómico Constituyentes (CAC), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), donde se desarrolló esta tesis, contaba con tales series de muestras, las cuales tenían la siguiente preparación, [4]: en primer lugar, todas las planchuelas se sometieron a un TT de austenización de una hora a 1050 °C, en vacío con enfriamiento en aire; luego fueron laminadas en frío (-70 °C, 63% de reducción total); posteriormente se realizaron varios tratamientos de reversión isotérmicos individuales entre 200 y 1000 °C de 1 hora de duración. Como resultado de los distintos TT de reversión se obtuvieron los tres conjuntos de muestras con distintos contenidos de martensita que se estudiaron en este trabajo.

Los principales aspectos a considerar y a caracterizar fueron: la determinación de la cantidad de martensita; las temperaturas de inicio y finalización de la TIMID; los mecanismos por los cuales ocurre la reversión; la energía de transformación de la TIMID; la energía de activación de la TIMID; la variación de la microdureza con la temperatura de los TT de reversión y la microestructura.

Para la evaluación de la concentración de martensita, se emplearon técnicas no destructivas que aplican el método de corrientes inducidas (CI) y mediciones de saturación magnética. Debido a que la martensita- α' es ferromagnética y la austenita- γ es no-ferromagnética fue posible determinar la cantidad de martensita- α' a través de ensayos que dependan de esta propiedad. Una completa revisión de los métodos usados para determinar el contenido de martensita- α' en aceros inoxidable austeníticos se presenta en [5], a través del estudio de dos aceros inoxidable: AISI 304 y AISI 301LN que fueron deformados en ensayos de tracción o laminados a temperatura ambiente. En [5] se analizan diferentes curvas de calibración entre las lecturas de un medidor comercial de ferrita- δ (ferritoscopio) y los contenidos de martensita- α' obtenidos por diferentes métodos. Como una de sus conclusiones establecen la validez de una relación lineal entre las lecturas del ferritoscopio y el contenido de martensita- α' . Dicha relación lineal indica que las lecturas del ferritoscopio, dadas en ferrita- δ (% m/m) deben ser multiplicadas por el factor 1.7 para obtener las correspondientes concentraciones de martensita- α' (% m/m); además postulan que esa relación es válida hasta lecturas de 55% en el ferritoscopio (93% de α' (% m/m)). Los resultados de [5] son, incluso, tomados como referencia por el fabricante del ferritoscopio comercial Fischer® Feritscope FMP30 [6], equipo que funciona con el principio de corrientes inducidas y que posee la División IAMEND. Se agregaron puntos experimentales a dos curvas de calibración presentadas con anterioridad en [7-9] por miembros de la División IAMEND; una de esas curvas relaciona la concentración de martensita con las lecturas del medidor comercial de ferrita- δ y permite extender el rango de validez del equipo para lecturas mayores al

55% de ferrita- δ . La segunda curva relaciona la concentración de martensita con las permeabilidades magnéticas, éstas fueron medidas con un método desarrollado por miembros de la división IAMEND que es explicado en [9] y que se basa en una técnica inversa de corrientes inducidas.

Es importante conocer las temperaturas de inicio y de finalización de la reversión, ya que teniendo en cuenta sus valores es posible diseñar TTs de recocido con el fin de controlar la microestructura de las muestras y de esta manera obtener las propiedades mecánicas deseadas en los aceros.

Las mediciones de α' (% m/m) a través de saturación magnética, permeabilidad magnética o ferritoscopio sobre el conjunto de muestras con distintas temperaturas de TTs, permiten observar la evolución del contenido de martensita a medida que aumenta la temperatura del TT. Tal observación está limitada por el carácter discreto de las temperaturas de los TTs. Por lo tanto, no es práctico establecer con precisión el inicio y el fin de la reversión de la martensita- α' a austenita- γ mediante este tipo de mediciones. En cambio, sería posible determinarlos con mediciones de saturación magnética, permeabilidad magnética o ferritoscopio si éstas se realizaran in-situ a medida que la temperatura del TT aumenta. También es posible estudiar el inicio y la finalización de la reversión a partir de ensayos de dilatometría o calorimetría diferencial de barrido (CDB), siendo este último método el elegido en este trabajo para determinar sus temperaturas correspondientes.

Se realizaron ensayos de CDB con velocidades de calentamiento de 4, 10, 20 y 40 °C/min para poder determinar las temperaturas de inicio y finalización de la TIMID, la energía de transformación de la TIMID y la energía de activación de la TIMID. Estos estudios también permitieron sacar conclusiones sobre los mecanismos involucrados en la reversión (difusional y/o de corte).

Además, para completar la caracterización se realizaron metalografías para observar su microestructura y mediciones de microdureza con el fin de relacionar su variación de acuerdo con el incremento de la temperatura del tratamiento isotérmico.

Capítulo 2

2 MUESTRAS ESTUDIADAS Y ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Muestras estudiadas

Para el estudio llevado a cabo se utilizaron tres conjuntos de planchuelas de aceros inoxidable austeníticos AISI 304, AISI 316L y AISI 347, con los cuales ya contaba la División IAMEND. Sus composiciones químicas se muestran en la Tabla 1 y fueron determinadas por el laboratorio certificado del Departamento de Metalurgia de la empresa ABS Nor.

AISI	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb
304	balance	0.04	0.68	1.67	0.022	0.005	18.8	9.2	0.08	-
316L	balance	0.02	0.39	1.50	0.023	0.010	17.9	12.3	2.48	<0.01
347	balance	0.03	0.52	1.55	0.018	0.003	17.9	9.3	0.22	0.60

Tabla 1: Composición química de los aceros en estudio.

Las planchuelas contaban con la siguiente preparación, [4]: todas habían sido sometidas a un TT de austenización de una hora a 1050 °C en vacío y con enfriamiento en aire. Luego fueron laminadas a -70 °C, con una reducción total resultante del 63%. Como se mencionó, la deformación en frío produce, en estos aceros, la transformación de parte de la austenita (fase γ , no ferromagnética) en martensita inducida por deformación (fase α' , ferromagnética). Por último, las muestras laminadas (65 x 30 x 2.3 mm³) fueron sometidas individualmente a TTs de recuperación parcial de la fase γ . Estos TTs consistieron en calentar diferentes muestras a temperaturas entre 200 y 1000 °C, durante una hora, ver Tabla 2. Así, la fase austenítica fue parcialmente recuperada; obteniéndose tres series de muestras con distintos contenidos de martensita. Los TTs de recuperación fueron hechos en un horno de tipo tubular, en vacío y con enfriamiento en aire.

Las fases presentes en las muestras resultantes habían sido determinadas previamente a este trabajo mediante difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Philips X'Pert PW3710 usando radiación CuK_α , del Departamento de Materiales, CAC, CNEA. En todas las muestras analizadas se identificaron picos de martensita- α' (bcc), austenita- γ (fcc) y picos de muy baja intensidad que podrían ser atribuidos a carburos de niobio. No se detectó la presencia de martensita- ϵ ; esta fase tiene una estructura hexagonal compacta (hcp: *hexagonal compact packing*) y es paramagnética. En la Figura 1 se muestra un difractograma correspondiente a la muestra M0 del acero AISI 347.

AISI 304		AISI 316L		AISI 347	
Muestra	Temp. TT(°C)	Muestra	Temp. TT(°C)	Muestra	Temp. TT(°C)
M1	200	M1	200	M1	200
M2	300	M2	300	M2	300
M3	350	M3	400	M3	400
M4	400	M4	500	M4	500
M5	500	M5	600	M5	600
M6	600	M6	700	M6	700
M7	700	M7	800	M7	800
M8	800	M8	850	M8	850
M9	850	M9	900	M9	900
M10	900	M10	950	M11	1000
M11	950	-	-	-	-
M13	450	-	-	-	-

Tabla 2: Temperaturas de tratamientos térmicos para las muestras de los aceros en estudio.

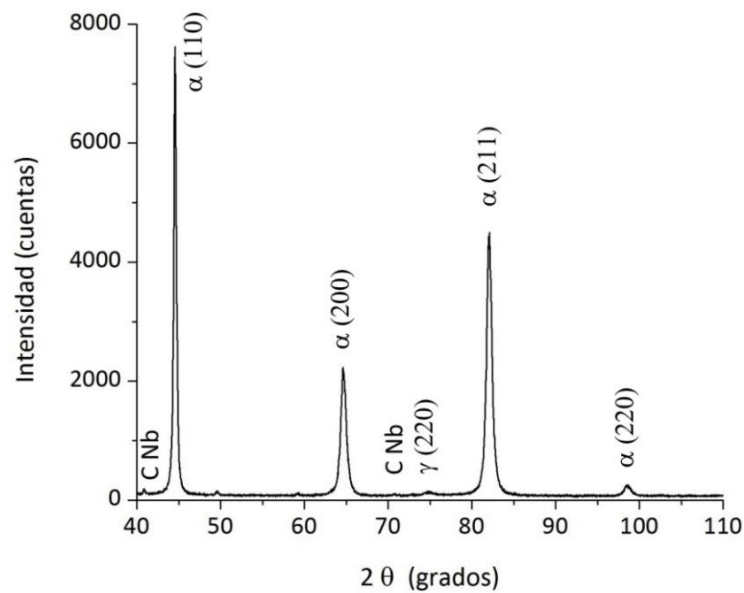


Figura 1: Diffractograma correspondiente a la muestra M0 del acero AISI 347.

Para esta tesis fue necesario estimar las velocidades de calentamiento durante los TTs de recuperación en el intervalo de temperaturas en el cual ocurre la reversión de la martensita- α' a austenita- γ el cual es entre 425-625 °C aproximadamente, [10-14]. Para medir las velocidades de calentamiento, se realizaron dos TTs: se introdujo una muestra de prueba colocada dentro de un tubo de cuarzo en un horno precalentando a 550 °C, se repitió el mismo proceso con otra muestra utilizando una temperatura de 900 °C. Con una termocupla tipo K conectada a un medidor Novus Smart Meter se midió la temperatura en función del tiempo durante el calentamiento y luego se

calcularon y promediaron las velocidades de calentamiento en intervalos de temperatura que contenían el rango de interés. Se determinó que la muestra sometida al TT de 900 °C experimentó una velocidad de calentamiento de ~1100 °C/min; para calcular este valor se promediaron las velocidades de calentamiento en los intervalos 400-500 °C y 500-600 °C. Para el TT de 550 °C se determinó una velocidad de calentamiento de ~75 °C/min; para llegar a este valor se promediaron las velocidades que experimentó la muestra entre 400-450 °C, 450-500 °C y 500-550 °C. De esta manera, se estimó que las velocidades de calentamiento de las muestras al atravesar el rango de temperaturas donde ocurre la reversión estudiada, aumentaban a medida que se incrementaban las temperaturas de los TT. Se tiene así, un amplio rango de velocidades de calentamiento para las muestras de la Tabla 2: desde 0 °C/min para las muestras que fueron sometidas a TT a temperaturas menores a 425 °C/min, hasta ~1100 °C/min para muestras sometidas a TT de 900 °C, e incluso se esperaría una velocidad mayor para las muestras sometidas a TT de 950 o 1000 °C.

2.2 Aspectos generales

La deformación plástica, además de la introducción de defectos en los cristales puede causar la aparición de martensita inducida por deformación (MID) en los aceros inoxidables austeníticos, según la composición química del acero y las variables de procesamiento [10, 11, 15, 16]. La MID tiene una importante influencia sobre el endurecimiento por deformación y sobre la conformabilidad.

En los aceros inoxidables austeníticos, pueden aparecer dos tipos de martensita: α' (bcc, ferromagnética) y ε (hcp, paramagnética). Para niveles de deformación bajos, la cantidad de martensita- ε es predominante en relación con la martensita- α' . La fracción de volumen máximo de martensita- ε depende en gran medida de la temperatura de deformación y por lo general aparece para deformaciones en tensión inferiores a 15% [16], o deformaciones de laminado en frío entre 5-10% [17]; ambos casos reportados para un acero AISI 304. La martensita- ε se transforma completamente a martensita- α' cuando se aplican deformaciones muy altas [16]. La cantidad de martensita- α' crece continuamente con el grado de deformación; la martensita- ε pasa por un máximo y disminuye posteriormente, lo que sugiere la siguiente secuencia de transformación: $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$, [11]. Aunque otros autores afirman que la transformación también se puede dar de manera directa: $\gamma \rightarrow \alpha'$, [16].

2.3 Aspectos básicos sobre la termodinámica de la formación de la martensita inducida por deformación

Esta tesis está enfocada en estudiar la TIMID, para esto es necesario conocer también algunos aspectos generales sobre la termodinámica de la formación de la martensita inducida por deformación, por lo cual se abordarán brevemente los mismos.

Los aceros inoxidables austeníticos son susceptibles a la formación de martensita cuando éstos son sometidos a tratamientos criogénicos por debajo de cierta temperatura llamada M_s , en dicha temperatura la fuerza impulsora alcanza el valor crítico de $\Delta G_{M_s}^{\gamma \rightarrow \alpha'}$, el cual es el mínimo requerido para que suceda la transformación martensítica espontánea. Sin embargo, si una adecuada fuerza impulsora mecánica U' es aplicada sobre la austenita, la transformación martensítica puede ocurrir a una temperatura T_1 , más alta que M_s ; ya que: $\Delta G_{T_1}^{\gamma \rightarrow \alpha'} + U' = \Delta G_{M_s}^{\gamma \rightarrow \alpha'}$. Cuando en la transformación está involucrada una fuerza impulsora mecánica, la misma se clasifica en dos tipos: transformación martensítica asistida por esfuerzos y transformación martensítica inducida por deformación. La primera involucra deformaciones elásticas y se produce a temperaturas bajas (por encima de la M_s); la segunda tiene lugar en el caso de deformaciones plásticas y a temperaturas más altas, por ejemplo temperatura ambiente [18]; en esta última la formación de dislocaciones funciona como sitios de fácil nucleación para la martensita.

La temperatura es crucial en la transformación inducida por deformación, así como lo es para la transformación espontánea. La transformación se ve reforzada por las bajas temperaturas, como se demuestra en la Figura 2, tomada de [19], en la cual se observa el aumento de la cantidad de martensita en función de la deformación mediante tracción, además se observa como aumenta la cantidad de martensita a medida que disminuye la temperatura.

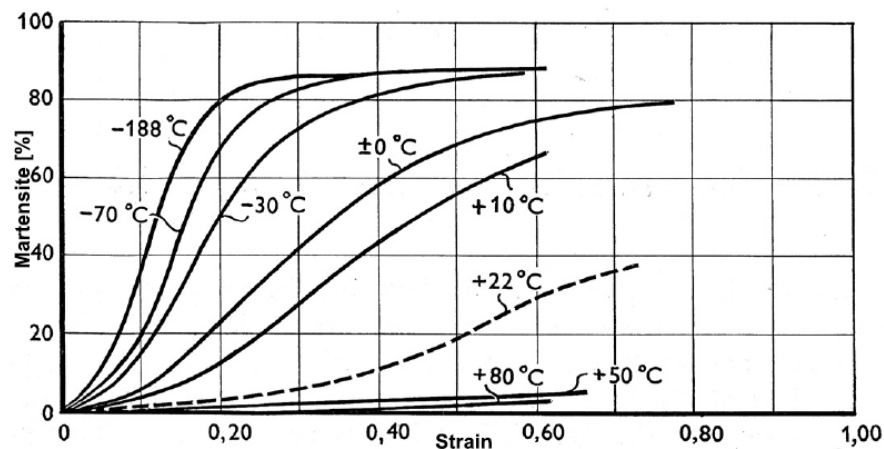


Figura 2: Aumento de la MID en aceros inoxidables austeníticos metaestables debido a las bajas temperaturas, tomada de [19].

Dado que la transformación ocurre por encima de M_s , la estabilidad de estos aceros se clasifica por otros parámetros (temperaturas). Una de ellas es la M_d , que es la temperatura límite por encima de la cual no habrá transformación martensítica inducida por deformación debida a la aplicación de deformaciones plásticas.

Sin embargo, es difícil medir esta temperatura y por lo tanto, Angel [19] estableció otro parámetro, $M_d(30/50)$. Éste corresponde a la temperatura para la cual un 50% de martensita se forma aplicando un 30% de tensión verdadera en un ensayo de tracción. $M_d(30/50)$ es una buena medida de la estabilidad de los aceros inoxidables metaestables y está determinada por la composición química como se establece en la fórmula empírica de Angel:

$$M_d(30/50)(^{\circ}\text{C}) = 413 - 13.7(\%Cr) - 9.5(\%Ni) - 8.1(\%Mn) - 18.5(\%Mo) - 9.2(\%Si) - 462(\%[C + N]) \quad (1)$$

En la Ecuación (1) las fracciones elementales están expresadas en % m/m y la ecuación básicamente indica que a mayor proporción de aleantes éstos mejoran la estabilidad de la austenita. La $M_d(30/50)$ para los aceros en estudio resultó ser de:

	AISI 304	AISI 316L	AISI 347
$M_d(30/50)(^{\circ}\text{C})$	28	-20	44

Tabla 3: $M_d(30/50)$ para los tres aceros.

Debido a que el acero AISI 347 tiene la mayor $M_d(30/50)$ de los tres aceros, éste es el que tiene mayor tendencia a formar martensita cuando es sometido a deformación a una temperatura inferior a M_d y el AISI 316L es el que tiene menor tendencia a formar martensita ya que su $M_d(30/50)$ es la más baja de los tres aceros en estudio.

2.4 Aspectos básicos de un ensayo de corrientes inducidas

Para la caracterización del conjunto de muestras de los tres aceros inoxidables, se implementarán diversas técnicas y/o métodos, entre ellas el ferritoscopio y la medición de la permeabilidad magnética relativa. El funcionamiento de un ferritoscopio se basa en la técnica de inducción magnética, la cual es una técnica del método de CI; mientras que para la determinación de la permeabilidad magnética relativa se aplicará un método inverso de CI. Por ello es oportuno realizar una breve discusión de algunos aspectos básicos de un ensayo de CI.

La idea más simplificada de un ensayo de CI se muestra en la Figura 3: una corriente alterna de frecuencia f alimenta una bobina generando un campo magnético primario, el cual, al interactuar con el material conductor a inspeccionar, provoca las corrientes inducidas. Esas corrientes producen un campo secundario que es concatenado por la bobina. Aquí la misma bobina actúa como de emisora y receptora; y es la simplificación más básica que se utiliza para estudiar la interacción entre el campo electromagnético de la bobina y el material. Con este modelo se pueden conocer los campos y las CI dentro del conductor y la impedancia Z de la bobina, que es una de las magnitudes más importantes en los ensayos de CI. Todas estas magnitudes dependen de la frecuencia de ensayo (f); de las características electromagnéticas del material (permeabilidad magnética (μ) y conductividad eléctrica (σ)); de las geometrías del componente y de la bobina; del espacio existente entre la bobina de inspección y la pieza bajo prueba (separación denominada lift-off, ver Figura 3); también dependen del estado de la superficie del componente (rugosidad, presencia de óxidos, etc.) y de la microestructura del material.

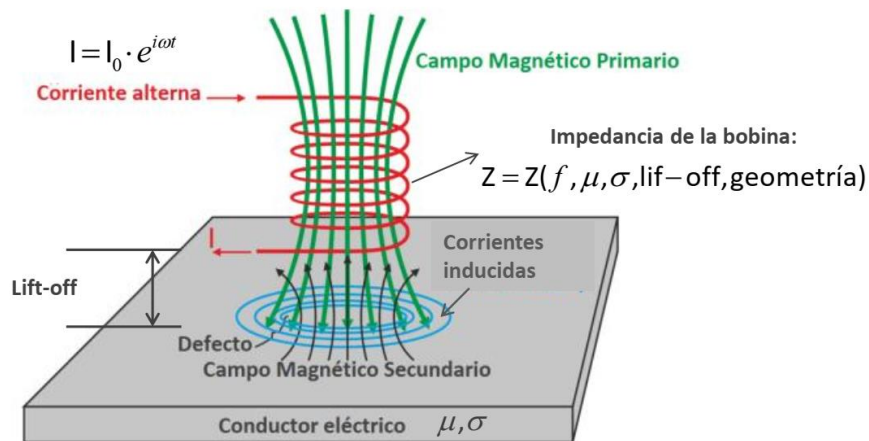


Figura 3: Esquema de una bobina de CI sobre un conductor.

Capítulo 3

3 TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1 Saturación magnética

La martensita- α' producto de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha'$ es ferromagnética y puede ser detectada fácilmente por mediciones magnéticas. Cualquier medición del tipo “magnética” lo que hace es cuantificar la respuesta de la fase magnética (ferromagnética en nuestro caso) ante la aplicación de un campo externo. Una manera de “contar” los momentos magnéticos presentes en una muestra es a través de mediciones de saturación magnética; mediante los cuales se puede calcular la fracción de fase magnética, si se supone que en la muestra sólo una de las fases es ferromagnética. Este tipo de mediciones también permiten eliminar el efecto de la variación de la permeabilidad con el estado de tensiones de la muestra [5, 20] y la dependencia con la frecuencia que tienen las aleaciones ferromagnéticas ante un campo externo alterno [9]. De los datos que se pueden extraer de los ensayos de saturación, el valor que permite calcular la cantidad de fase magnética es la magnetización específica de saturación (o momento magnético de saturación por unidad de masa).

En la división IAMEND, ya se contaba con resultados de saturación magnética para algunas de las muestras que se estudiaron [7]. Dichas mediciones fueron realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante modelo Versalab marca Quantum Design perteneciente al Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas, Departamento de Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, CAC, CNEA a temperatura ambiente y un campo magnético máximo de 30 kOe; observándose que a un campo de 20 kOe ya se lograba la saturación en todas las muestras.

Para esta tesis se completaron las mediciones de saturación magnética para las muestras del acero AISI 347 (M2, M7, M8 y M11) y para las muestras del acero AISI 304 (M8 y M13). En esta ocasión las mediciones se realizaron en un magnetómetro de muestra vibrante Lake Shore 7400, del Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, FCEyN, UBA. Las mediciones fueron a temperatura ambiente y con un campo magnético máximo de 20 kOe; en estas condiciones se logró la saturación en todas las muestras. Para el ensayo de saturación magnética se utilizaron muestras obtenidas a partir de las planchuelas de acero descritas en la Sección 2.1.

Para poder calcular el % m/m de martensita- α' de las muestras conociendo su magnetización específica de saturación es necesario conocer también la magnetización específica de saturación que le correspondería a una muestra que tuviese 100% de martensita- α' y la composición porcentual del acero. No hay un valor acordado para la magnetización de saturación de 100% de martensita para aceros inoxidables austeníticos, debido a que no es posible obtener

un 100% de martensita por deformación. A continuación se presenta una breve discusión sobre los valores para la magnetización específica de saturación para el acero AISI 304 usados en [14, 15, 20] y se explicará de qué manera se obtuvieron estos valores.

Para calcular la magnetización específica de saturación de un acero AISI 304 con 100 % de martensita en [14] utilizan dos valores reportados por otros autores y luego los promedian. El primer valor que utilizan es el reportado en [19] donde hicieron un ajuste de datos experimentales de porcentaje de martensita medida por difracción de rayos X en función de la magnetización específica de saturación; con el ajuste obtenido determinaron un valor de 160 emu/g para un 100% de martensita. El segundo valor que utilizan es el reportado en [21] donde produjeron una película delgada de fase bcc por pulverización de un objetivo de acero AISI 304, y se midió una magnetización específica de saturación de 130 emu / g. Con estos dos valores en [14] calculan un promedio y les resulta una magnetización específica de saturación de 145 emu/g con una incerteza de $\pm 10\%$.

Para calcular la magnetización específica de saturación en un acero AISI 304 en [20] utilizan la magnetización específica de saturación de los elementos ferromagnéticos (Fe y Ni) y anti-ferromagnéticos (Cr) presentes y reportada en [22]. Éstas son: para el hierro magnético 222 emu/g, para el níquel y el cromo en una matriz de hierro, 133 emu/g y de 0 a -75.2 emu/g respectivamente. Con estos momentos magnéticos por unidad de masa y la composición de cada acero en [20] calculan la magnetización específica de saturación (m.e.s.) correspondiente a tener una fase 100% magnética, en nuestro caso toda fase martensita- α' . Éste cálculo se puede expresar en la siguiente fórmula:

$$m.e.s._{aleacion}(emu / g) = \sum_{i=1}^n (m.e.s._i \cdot N_i) \quad (2)$$

Donde $m.e.s._i$ es la magnetización específica de saturación de un elemento, N_i es la fracción de masa del elemento en la aleación y n es la cantidad total de elementos ferromagnéticos y/o anti-ferromagnéticos.

Para calcular la cantidad de fase magnética presente en [15] utilizan mediciones de saturación magnética y el valor de m.e.s. de 160.4 emu/g (reportado en [23]) para un acero AISI 304 con un 100% de martensita.

En esta tesis se decidió utilizar el método presentado en [20] para calcular la m.e.s. debido a que permite trabajar con aceros de distinta composición química. A continuación se presenta un ejemplo del cálculo de la m.e.s. para un 100% de martensita en un acero AISI 304 utilizando la Ecuación (2), la composición química de dicho acero mostrada en la Tabla 1 y los momentos magnéticos de los elementos reportados en [22]:

Primero se calcula una m.e.s. mínima considerando el valor de m.e.s. mínimo para el Cr, las incertezas que aportan el Fe y Ni se consideran despreciables en comparación a la del Cr:

$$\begin{aligned}
m.e.s._{mínima}(emu / g) &= \sum_{i=1}^3 (m.e.s._i \cdot N_i) \\
&= m.e.s._{Fe} \cdot N_{Fe} + m.e.s._{Ni} \cdot N_{Ni} + m.e.s._{Cr} \cdot N_{Cr} \\
&= (222 \cdot 0.695) + (133 \cdot 0.092) + (-75.2 \cdot 0.188) \\
&= 152 \text{ emu / g}
\end{aligned} \tag{3}$$

Seguidamente se calcula una m.e.s. máxima considerando el valor de magnetización máxima para el Cr:

$$\begin{aligned}
m.e.s._{máxima}(emu / g) &= \sum_{i=1}^3 (m.e.s._i \cdot N_i) \\
&= m.e.s._{Fe} \cdot N_{Fe} + m.e.s._{Ni} \cdot N_{Ni} + m.e.s._{Cr} \cdot N_{Cr} \\
&= (222 \cdot 0.695) + (133 \cdot 0.092) + (0 \cdot 0.188) \\
&= 167 \text{ emu / g}
\end{aligned} \tag{4}$$

Con los valores de m.e.s. mínima y m.e.s. máxima se calcula un promedio y se obtiene la m.e.s. media. Estos tres valores son presentados en la Tabla 4 para el acero AISI 304. Para los aceros AISI 316L y 347 se siguió el mismo procedimiento y los resultados se muestran también en la Tabla 4.

	AISI 304			AISI 316L			AISI 347		
% α'	m.e.s. Max. (emu/g)	m.e.s. Min. (emu/g)	m.e.s. Media (emu/g)	m.e.s. Max. (emu/g)	m.e.s. Min. (emu/g)	m.e.s. Media (emu/g)	m.e.s. Max. (emu/g)	m.e.s. Min. (emu/g)	m.e.s. Media (emu/g)
100	167	152	160	161	148	155	167	154	161

Tabla 4: Magnetización específica de saturación para un 100% de fase martensita- α' .

3.2 Ferritoscopio

La utilización del ferritoscopio es una sencilla técnica no destructiva in-situ, la cual fue diseñada originalmente para determinar la cantidad de ferrita- δ en soldaduras de aceros inoxidable austeníticos. En el laboratorio se cuenta con un ferritoscopio Feritscope FMP30, marca Fischer®, Figura 4. Además de la aplicación para medir ferrita- δ , el Feritscope FMP30 permite evaluar el contenido de martensita- α' , también en aceros inoxidable austeníticos. Para esto el fabricante propone modificar la calibración correspondiente a la ferrita- δ a través de un factor de conversión propuesto en [5].



Figura 4: Ferritoscopio FMP30, Fischer®.

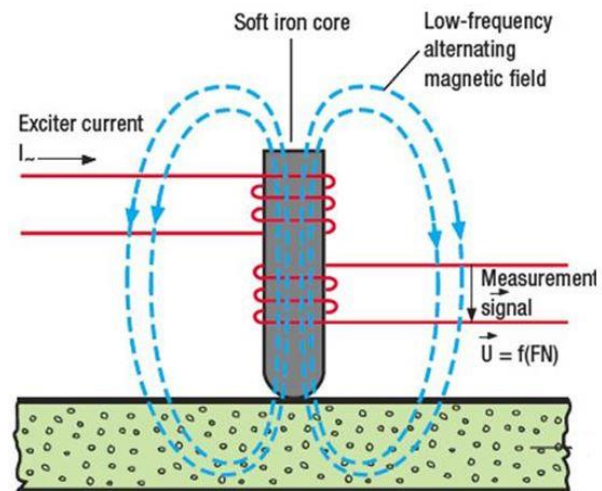


Figura 5: Principio de funcionamiento.

El funcionamiento de un ferritoscopio se basa en la técnica de inducción magnética (la cual es una técnica del método de CI), con una bobina emisora (o excitadora) y una bobina receptora: la bobina de excitación, alimentada por una corriente sinusoidal, genera un campo magnético primario variable que interactúa con la muestra magnética conductora produciendo corrientes inducidas en la misma. Estas corrientes inducidas crean otro campo magnético variable (inducido); así, en la zona de las bobinas el campo magnético total es la superposición del campo primario y del inducido. Las variaciones en el campo magnético generado por las corrientes en el material, inducen un voltaje en otra bobina secundaria o receptora, Figura 5. Ese voltaje, que es la señal registrada por el equipo, está relacionado con las características electromagnéticas del material; es decir con la conductividad eléctrica y la permeabilidad magnética. En esta aplicación de CI se supone, correctamente, que la variación sobre el voltaje inducido producido por cambios en la permeabilidad es mucho mayor a la variación que introduciría algún cambio en la conductividad. Además, en una aleación con una sola fase ferromagnética, la medición de la permeabilidad se puede utilizar para cuantificar dicha fase, [9]. Sí se hace interactuar la sonda con un conjunto de muestras patrones con contenidos de fase magnética conocidos; el voltaje inducido es cuantificado por la bobina secundaria. De esta manera se pueden construir curvas de calibración que relacionen estos voltajes con el contenido de fase magnética. Así, con los patrones adecuados, las fases magnéticas de la estructura pueden ser cuantificadas: ferrita- α , ferrita- δ y martensita- α' . Como el ferritoscopio se usa normalmente para la determinación de la concentración de ferrita- δ , entonces los patrones certificados que acompañan al equipo son los correspondientes para esa fase. Por lo tanto, sus lecturas, que indican ferrita- δ (% m/m), deben ser convertidas a α' (% m/m) utilizando otra curva de calibración. Diferentes curvas de calibración han sido determinadas utilizando distintas técnicas; una buena comparación de esas técnicas empleadas para medir la concentración de la martensita inducida por deformación en aceros inoxidable austeníticos fue publicada por J. Talonen y col. [5]. De acuerdo a ese trabajo hay una relación lineal entre las lecturas del ferritoscopio en ferrita- δ (% m/m) y el α' (% m/m), en la cual a las lecturas del ferritoscopio, dadas en ferrita- δ (% m/m), se las debe multiplicar por 1.7 para

obtener las correspondientes concentraciones de martensita- α' (% m/m) . Esto es lo que proponen los fabricantes del ferritoscopio que se tiene en el laboratorio [6]. Según [5], esa relación lineal es válida hasta lecturas de 55% de ferrita- δ en el ferritoscopio (93% de α'). Sin embargo, se encontró una discrepancia entre el límite superior de validez de la curva de calibración lineal propuesta en [5] y los resultados de [8, 24]; estos últimos indican que la relación lineal propuesta en [5] sólo es válida para lecturas de hasta 30% de ferrita- δ en el ferritoscopio (51% de % α'). Además en [8, 24] se presenta una curva de calibración, de tipo exponencial, para la evaluación de α' (% m/m) en muestras de aceros inoxidable deformados en frío. Esta curva correlaciona el contenido de martensita- α' de las muestras con las lecturas de ferrita- δ y permite una extensión del rango de validez hasta lecturas de 80% de ferrita- δ .

En esta tesis se completó y se actualizó la curva de calibración presentada en [8] entre las lecturas del ferritoscopio y el contenido de martensita- α' , medido a través de saturación magnética. La curva presentada en [8] tiene 21 puntos, en esta tesis se agregaran 6 puntos que corresponden a las muestras M2, M7, M8 y M11 del acero AISI 347 y a las muestras M8 y M13 del acero AISI 304.

3.3 Conductividad eléctrica

En el ámbito de los ensayos no destructivos (END), es bien conocida la determinación de la conductividad eléctrica con equipos convencionales de CI; éste es un método comparativo en el cual el valor de la conductividad incógnita debe estar comprendido entre los valores de las conductividades de los patrones que se utilizan en el ensayo. Existen otros equipos comerciales de CI que proporcionan directamente el valor numérico de la conductividad en su pantalla; pero sólo son aplicables en materiales no-ferromagnéticos. La determinación de la conductividad eléctrica de materiales ferromagnéticos aplicando el método de CI suele ser difícil, cuando no imposible en el caso que también varíe la permeabilidad magnética.

Para medir las conductividades eléctricas necesarias para calcular la permeabilidad magnética relativa a través del método inverso de CI, que se presentará en la Sección 3.4, en este trabajo se utilizó el método de Van der Pauw [25], ya que éste permite medir la conductividad eléctrica tanto en materiales no-ferromagnéticos como ferromagnéticos. El método de Van der Pauw es un método de cuatro puntos que se aplica en muestras de caras paralelas, con contorno arbitrario y sin agujeros en su interior, los contactos deben estar ubicados en la periferia como se muestra en la Figura 6, por dos de ellos se hace circular una corriente I y por los otros dos se mide la diferencia de potencial V , [25].

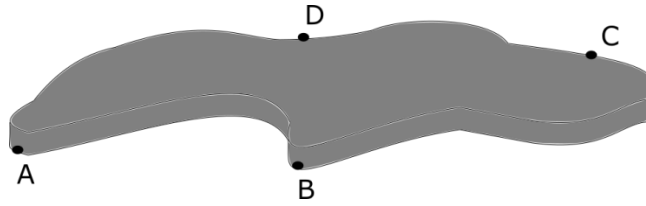


Figura 6: Esquema de los contactos sobre una muestra.

Es necesario definir la resistencia: $R_{ab,cd} = V_{DC} / I_{AB}$, como la diferencia de potencial entre los contactos D y C dividida por la corriente que entra por A y sale por el contacto B , como se muestra en la Figura 7. También es necesario definir la resistencia: $R_{bc,ad} = V_{AD} / I_{BC}$, como la diferencia de potencial entre los contactos A y D dividida por la corriente que entra por B y sale por C , ver Figura 8.

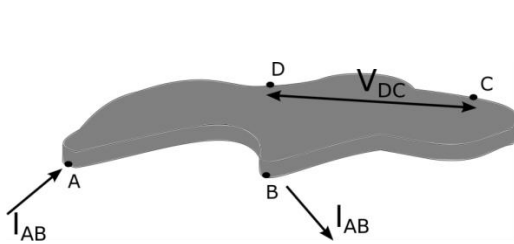


Figura 7: Corriente I_{AB} , voltaje V_{DC} .

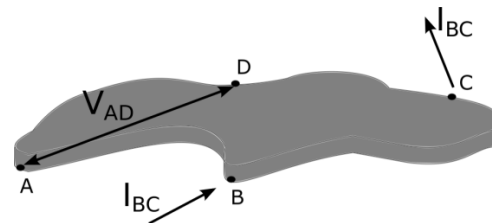


Figura 8: Corriente I_{BC} , voltaje V_{AD} .

En [25] se demuestra que bajo las condiciones expuestas anteriormente se cumple la Ecuación (5):

$$\exp\left(\frac{-\pi \cdot R_{ab,cd} \cdot d}{\rho}\right) + \exp\left(\frac{-\pi \cdot R_{bc,ad} \cdot d}{\rho}\right) = 1 \quad (5)$$

Donde ρ es la resistividad del material (la conductividad es: $\sigma = 1/\rho$); siendo d el espesor de la muestra. Luego de medir las corrientes I y los potenciales V se calculan las resistencias $R_{ab,cd}$ y $R_{bc,ad}$ y, conociendo el espesor de la muestra, con (5) se obtiene la resistividad de la muestra. En [26] se resuelve (5) a través de una función de Matlab, la cual se aplicó para las determinaciones de este trabajo.

En la práctica, cuando se miden los potenciales V_{DC} o V_{AD} , estos incluyen diferencias de potencial debidas a efectos termoeléctricos y de contacto. Para eliminar las mediciones de estos potenciales y obtener el valor real de las caídas de tensión sobre la muestra, se deben promediar los valores de tensión leídos en el voltímetro con la corriente aplicada en uno y otro sentido. Esto

se debe a que los potenciales de contacto por efectos termoeléctricos y de contacto no dependen de la dirección de la corriente, entonces si restamos ambas mediciones obtenemos lo siguiente:

$$\begin{aligned} V_{leído}(I) &= V_{muestra} + V_{TyC} \\ V_{leído}(-I) &= -V_{muestra} + V_{TyC} \end{aligned} \quad (6)$$

$$V_{muestra} = \frac{V_{leído}(I) - V_{leído}(-I)}{2} \quad (7)$$

Siendo V_{TyC} el potencial termoeléctrico y de contacto. Al invertir el sentido de la corriente se puede verificar la influencia de los contactos, usualmente no se aceptan diferencias mayores al 10 % entre las dos lecturas.

Para verificar si la muestra es de espesor lo suficientemente uniforme, luego de calcular un primer valor de resistividad, se inyecta corriente por C→D y por D→A y se miden las caídas de tensión entre AB y BD correspondientes; esto se hace para calcular un segundo valor para la resistividad. Si la muestra es uniforme, los dos valores obtenidos de la resistividad no deben diferir en más de un 3%. Si ambos valores indican una uniformidad aceptable se calculan las conductividades respectivas, se promedian y se obtiene el valor de la medición, [26].

En las mediciones de las corrientes se utilizó una fuente de corriente continua Sorensen DLM 20-30. La corriente utilizada fue de $(11.00 \pm 0.05)A$. Para medir las diferencias de potencial se empleó un nanovoltímetro digital Keithley 2182A. Para cada medición de voltaje se promediaron 20 valores. Durante las mediciones, se controló la temperatura de las muestras con una termocupla colocada sobre la muestra y se midió también la temperatura ambiente. El arreglo experimental se muestra en la Figura 9.

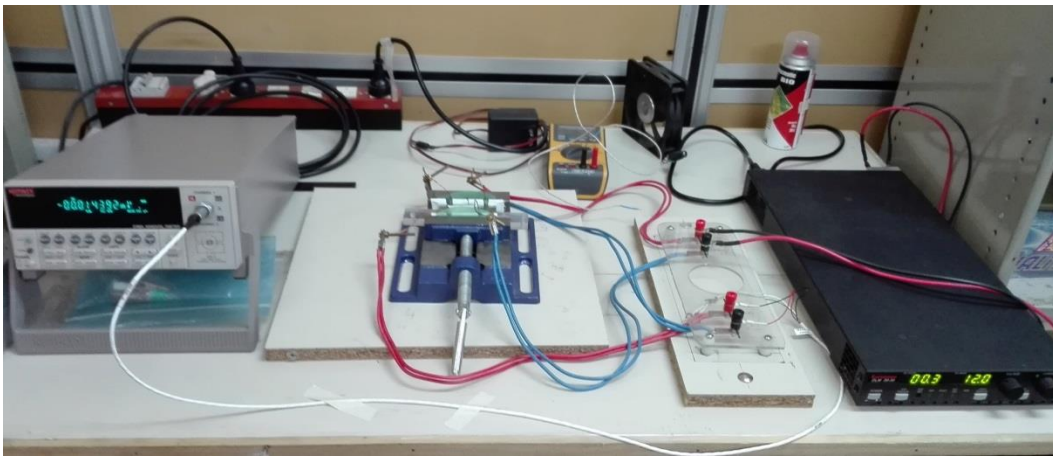


Figura 9: Montaje experimental para aplicar el método de Van der Pauw.

Para estimar la incerteza en los valores obtenidos para las conductividades se tienen en cuenta cómo afectan en el cálculo de la misma, a través de (5), las incertezas en las magnitudes medidas de manera directa, estas son: *voltaje*, *corriente* y *espesor*. También se tiene en cuenta la variación de la resistividad con la temperatura, considerando valores tabulados para el acero. En [26], tomando en cuenta todas las contribuciones mencionadas calculan la incerteza total para la determinación de las conductividades, la cual resultó aproximadamente de 1.8%.

3.4 Permeabilidad magnética

El cálculo de la impedancia de una bobina sobre un sustrato metálico plano, de conductividad eléctrica σ y permeabilidad magnética μ es un problema básico de la inspección por CI. En la mayoría de las soluciones analíticas, se propone que tanto σ como μ son independientes de la frecuencia del ensayo, uniformes e isotropas. Este tipo de soluciones analíticas concuerdan correctamente con las mediciones cuantitativas de la impedancia de bobinas de CI colocadas sobre una gran variedad de materiales no ferromagnéticos [27]. Si el material a ser caracterizado es ferromagnético y además la propiedad a ser evaluada produce un cambio en la permeabilidad magnética de las muestras, es necesario un modelo que tome en cuenta estas condiciones. Este es el caso para la determinación del contenido de martensita en aceros austeníticos inoxidables, [8, 9, 28].

Mediante un método inverso de CI se medirá la permeabilidad magnética relativa para evaluar la cantidad de martensita porque permite tener control sobre los parámetros del experimento e interpretar esta magnitud desde el punto de vista de la interacción de los campos electromagnéticos con el material a inspeccionar en un ensayo de CI. También, es un método no destructivo desarrollado en la División IAMEND.

Este método inverso de CI es aplicado en [8, 9, 28] y para el cual es necesario conocer la solución teórica del problema de CI de una bobina sobre un sustrato conductor, Figura 10, que permite calcular el cambio de la impedancia de una bobina durante un ensayo, Ecuación (8). Esta solución contiene los parámetros de ensayo: frecuencia y lift-off; considera la geometría de la bobina y del componente a inspeccionar y las magnitudes del material permeabilidad magnética y conductividad eléctrica. La Ecuación (8) es un caso particular de una fórmula desarrollada en [29] y resuelve el problema electromagnético de la Figura 10, tomada de [9].

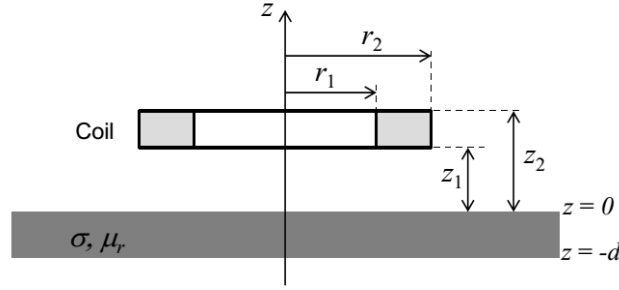


Figura 10: Esquema del problema electromagnético.

$$\Delta Z^T = Z^T - Z_0 = \frac{j\pi\omega\mu_0 N^2}{(r_2 - r_1)^2 (z_2 - z_1)^2} \int_0^\infty \frac{\Gamma^2(\kappa r_1, \kappa r_2)}{\kappa^6} e^{-\kappa z_1} - e^{-\kappa z_2} \cdot \left(\frac{(\lambda^2 - \kappa^2 \mu_r^2)(e^{-2\lambda d} - 1)}{(\lambda + \kappa \mu_r)^2 - e^{-2\lambda d} (\lambda - \kappa \mu_r)^2} \right) d\kappa \quad (8)$$

Dónde: Z^T es la impedancia de la sonda en presencia del conductor, Z_0 es la impedancia de la sonda en aire, z_1 es el lift-off, N es el número de espiras de la bobina,

$$\Gamma^2(\kappa r_1, \kappa r_2) = \int_{\kappa r_1}^{\kappa r_2} x J_1(x) dx = \frac{\pi}{2} x J_0(x) \mathbf{H}_1(x) - J_1(x) \mathbf{H}_0(x) \Big|_{\kappa r_1}^{\kappa r_2},$$

$$\lambda = \sqrt{\kappa^2 + k^2} \quad k^2 = j\omega\mu_r \mu_0 \sigma,$$

J_m denota la función de Bessel de primera especie y orden m y \mathbf{H}_n denota la función de Struve de orden n . En la Ecuación (8) el parámetro que aparece es la permeabilidad magnética relativa (μ_r), y es éste el que se determina con el método inverso de CI empleado.

En CI es común trabajar con la variación de impedancia normalizada con la reactancia inductiva de la bobina en aire:

$$\Delta Z^{T,N} = \Delta Z^T / \omega L_0 \quad (9)$$

Se utilizó una bobina cilíndrica con los siguientes parámetros nominales: $r_1 = (1.0 \pm 0.1)$ mm, $r_2 = (2.95 \pm 0.06)$ mm, $z_2 - z_1 = (2.5 \pm 0.1)$ mm y $N = 387$. La inductancia en aire de la bobina, L_0 , se determinó a partir de mediciones a baja frecuencia de la impedancia de la misma en aire, obteniendo el valor de $(373.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$ H; las impedancias en este trabajo fueron medidas con un analizador de impedancia Solartron SI 1260. La frecuencia de resonancia de esta bobina resultó ser aproximadamente 4.25 MHz. La bobina se fijaba a las probetas mediante cinta doble faz, resultando en un lift-off de $z_1 = (0.92 \pm 0.05)$ mm.

El procedimiento presentado en [9] para determinar la permeabilidad magnética relativa consiste en realizar un ajuste por cuadrados mínimos no-lineal del cambio experimental normalizado de la impedancia de la bobina ($\Delta Z^{E,N}$) con el correspondiente cambio normalizado teórico de la impedancia ($\Delta Z^{T,N}$). Las mediciones experimentales para determinar $\Delta Z^{E,N}$ se realizaron a frecuencias f_k con $k=1, 2, \dots, N$ ($N=31$ en este caso, con $f_1=1$ kHz y $f_N=1$ MHz). La función a minimizar χ^2 fue construida con las partes imaginarias de las variaciones de la impedancia normalizada: $\text{Im}(\Delta Z^{T,N})$ y $\text{Im}(\Delta Z^{E,N})$:

$$\chi^2(\mu_r) = \sum_{k=1}^{31} \left\{ \left[\text{Im}(\Delta Z^{E,N}(k)) - \text{Im}(\Delta Z^{T,N}(k)) \right]^2 / (W_k)^2 \right\} \quad (10)$$

Las funciones de peso W_k se tomaron como los estimadores de la incerteza estándar de las correspondientes mediciones $\text{Im}(\Delta Z^{E,N})$. Para el cálculo de los estimadores se siguió el procedimiento descrito en [27].

De los dos parámetros del material, el que tiene más peso relativo en el ajuste por cuadrados mínimos no-lineal es la permeabilidad magnética, [9], por lo tanto este será el parámetro a ajustar, mientras que la conductividad eléctrica será medida por el método de van der Pauw (el cual se explicó en la Sección 3.3). De esta manera, se obtienen valores efectivos para la permeabilidad relativa, los cuales pueden ser interpretados como los que deberían ser considerados en un ensayo por corrientes inducidas. Estos valores efectivos se denotan como μ_r^* y son las salidas de la aplicación de este método que interesan para este trabajo.

Los datos experimentales fueron corregidos para restar los efectos no ideales de las resistencias y las capacidades intrínsecas de los cables y la bobina, [9]; esta corrección de datos experimentales es la que permite obtener los valores de $\Delta Z^{E,N}$ que se deben ajustar con $\Delta Z^{T,N}$. El lector interesado en conocer mayores detalles sobre el ajuste los puede consultar en [9]. Para evaluar la incerteza de las permeabilidades magnéticas relativas efectivas calculadas se procedió con un análisis del tipo Montecarlo, tal como también se hizo en [9].

3.5 Calorimetría diferencial de barrido

Con el objetivo de complementar los estudios de las temperaturas de reversión de la MID en los aceros AISI 347, 304 y 316L, se realizaron estudios de calorimetría diferencial de barrido. A partir de los conjuntos de muestras disponibles en el laboratorio y presentadas en la Sección 2.1, se seleccionaron las muestras: AISI 304 M1, 316L M1 y 347 M1; pues eran las que habían recibido el tratamiento térmico a menor temperatura, el cual fue de 200 °C para los tres aceros. Estas temperaturas de TT hacían suponer que la transformación de reversión de la martensita aún no

había comenzado en las citadas muestras; dado que la bibliografía indica que empieza entre ~400-500 °C [8, 10-14].

Utilizando una herramienta de perforación por electroerosión se cortaron un total de 20 discos de 3.6 mm de diámetro, aproximadamente: 6 de acero AISI 304 M1, 6 de AISI 316L M1 y 8 de AISI 347 M1. Luego se desbastaron y pulieron los bordes de los mismos para eliminar cualquier posible transformación de fase en la superficie ocasionada en la electroerosión. La masa de los discos resultó entre 160 a 210 mg. El calorímetro diferencial de barrido utilizado fue un Setaram LabSys Evo que se encuentra en el Laboratorio de Técnicas Dinámicas, División Transformaciones de Fase, Gerencia de Materiales, CAC, CNEA. El contacto térmico entre las muestras y el equipo se mejoró puliendo las caras de cada disco. Para cada ensayo la temperatura del horno, la temperatura de la muestra y el flujo de calor se registraron como una función del tiempo.

Los ciclos térmicos se diseñaron de la siguiente manera: primero, se programó un segmento de calentamiento desde 50 °C hasta 1400 °C con diferentes tasas de calentamiento de 10, 20 y 40 °C/min para las muestras de aceros AISI 304 y AISI 316L y de 4, 10, 20 y 40 °C/min para las muestras de acero AISI 347. Luego, para todas las muestras, se mantuvo la temperatura final de 1400 °C durante 2 minutos. Finalmente, también para todos los ensayos se realizó un enfriamiento controlado a 10 °C/min. Cada ciclo correspondiente a un material y a una velocidad de calentamiento específica, se hizo por duplicado para verificar la reproducibilidad de los datos. Como la posición de los picos en los ensayos de CDB dependen de la tasa de calentamiento, la selección de dichas velocidades se hizo teniendo en cuenta la información encontrada en [10-12]. En todos estos trabajos se estudió la TIMID en muestras de AISI 304 laminadas en frío y sometidas a TTs de reversión de 1 hora de duración. De acuerdo con esta bibliografía, inicialmente se eligió hacer los ensayos para cada acero a las velocidades de 4, 10 y 20 °C/min. Sin embargo, al realizar el primer ensayo en la muestra de acero AISI 347 a la velocidad de 4 °C/min el pico correspondiente a la TIMID no apareció bien definido, lo cual complicaba su análisis; por tal razón se decidió no utilizar esta tasa de 4 °C/min y reemplazarla por 40 °C/min. De esta manera los ensayos se hicieron a las velocidades de 10, 20 y 40 °C/min. Las pruebas se realizaron en atmósfera de argón con un flujo de 50 ml/min. En la Sección 4.5 se presentan los resultados experimentales de estos ensayos.

Los datos obtenidos correspondientes al flujo de calor versus el tiempo se procesaron utilizando el software proporcionado por el fabricante del equipo, llamado "CALISTO Processing". El procesamiento incluyó varios pasos: suavizado, determinación de la línea base y sustracción, determinación de las temperaturas de inicio y finalización de la TIMID y determinación del calor de la transformación.

3.6 Metalografía

A partir de las muestras de acero AISI 347 mencionadas en la Sección 2.1 se cortaron pequeñas secciones para metalografía con dimensiones de aproximadamente: 9 mm en la dirección X (dirección de laminado), 2.3 mm en la dirección Z y 7 mm en la dirección Y, Figura 11. En las metalografías se decidió revelar la cara del laminado (plano X-Y) por ser que presenta la menor dificultad en cuanto al revelado de su microestructura según trabajos previos de la División IAMEND, [30].

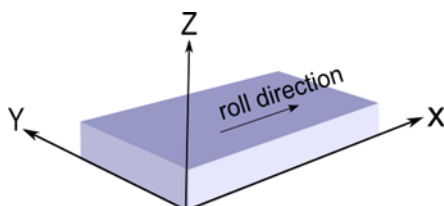


Figura 11: Ejes coordenados en las muestras laminadas.

Cada pieza fue incluida en resina epoxy, como se ve en la Figura 12 y Figura 13; desbastada con papeles de carburo de silicio de granulometría: 220, 320, 400 y 600 en máquina de abrasión rotativa con lubricación acuosa. Luego de desbastar con el papel más fino, se continuó el pulido usando paño grueso con pasta de diamante de 6 μm y paño fino con pasta de diamante de 1 μm . Finalizada la etapa del pulido se procedió a lavar las muestras con detergente y a enjuagar con agua. Para una mejor limpieza se sumergieron las muestras en alcohol y se les aplicó ultrasonido por 3 minutos.

Para terminar de eliminar la deformación inducida durante el desbaste y el pulido, y siguiendo los procedimientos utilizados en [24, 31, 32], se realizó un pulido electroquímico previo a revelar la microestructura de las muestras. La solución electrolítica para el pulido fue 90% de butilcellosolve y 10% de ácido perclórico, se probaron voltajes de 20, 24, 28 y 32 V y tiempos de 10, 15, 30 y 45 s, a temperatura ambiente. Para mejorar el contacto y optimizar la superficie pulida electroquímicamente, se soldó a las muestras un alambre de acero inoxidable austenítico para conectar el ánodo de la fuente a dicho alambre; la soldadura se hizo mediante soldadura laser sobre la cara opuesta que no se puliría, Figura 12, con un equipo Laser Welding System AL-TW, perteneciente al Sector de Soldadura, Gerencia de Ensayos y Gestión de Vida, CAC, CNEA. A diferencia de los resultados obtenidos para las metalografías de los aceros AISI 304, [32] y AISI 316, [24], el pulido produjo picado sobre las muestras de AISI 347, por lo que se descartó y se procedió a realizar el ataque químico sin pulido electroquímico, ver Sección 4.6.



Figura 12: Muestra incluida para pulido electroquímico.



Figura 13: Muestra incluida con resina epoxi, soldada a un tubo de acero inoxidable.

En la Figura 13, se observa una muestra incluida con resina epoxi dentro de un cilindro de acero inoxidable. La muestra fue soldada mediante soldadura laser a dos alambres de acero inoxidable austenítico en dos puntos diferentes de su cara no pulida y a la vez, tales alambres fueron soldados a la cara interna del cilindro. Las soldaduras laser se realizaron utilizando el mismo equipo mencionado anteriormente. Todas las muestras fueron incluidas de esta forma para evitar que acumularan carga eléctrica al momento de ser observadas en el microscopio electrónico de barrido (MEB), ya que no se contaba con resina conductora.

Para revelar la microestructura se probaron varios tipos de ataques químicos consultados en la bibliografía, [24, 31-33]. La Tabla 5 muestra las soluciones de ataque empleadas. En el caso del ataque Beraha se cambiaron las proporciones del ácido y del agua con la finalidad de obtener mejores resultados. Una vez efectuado el ataque metalográfico, las muestras se enjuagaron con agua y luego se sometieron a limpieza ultrasónica en alcohol durante tres minutos. Finalmente, se secaron en aire caliente y se procedió a su observación metalográfica a través de microscopios.

A pesar de que los aceros inoxidables son razonablemente fáciles para pulir, el pulido y ataque para revelar su microestructura es una tarea difícil, [31]. Su resistencia a la corrosión y la compleja microestructura de los aceros con MID y/o austenita recuperada, como es el caso de las muestras estudiadas aquí, hacen que la elección de la solución para el ataque sea un problema más dificultoso que en el caso de otras aleaciones, [31]. En cuanto a la complejidad de la microestructura esperada para este tipo de aceros, existe bibliografía que indica que la microestructura de la austenita recuperada es muy similar a la de la MID, particularmente si la temperatura del TT de reversión es menor que la temperatura de recristalización, [12, 31]. Por otro lado, en [31] recomiendan fuertemente finalizar la preparación con un pulido electroquímico para asegurar la eliminación de toda deformación como condición para observar correctamente la microestructura. Como se mencionó antes, éste fue uno de los inconvenientes que se encontró con las muestras de acero AISI 347 estudiadas.

Como las micrografías no resultaban como se esperaba, sobre algunas muestras se completó el pulido mecánico de la siguiente manera: luego del paño de $1\ \mu\text{m}$, se realizó un pulido automático en una suspensión de sílice coloidal no cristalizante de $0.05\ \mu\text{m}$, durante dos horas,

con una fuerza 14 N y una velocidad entre 100-150 r/min. La intención de este procedimiento fue la de eliminar la máxima cantidad de deformación posible sin aplicar el pulido electroquímico. Este pulido se realizó con una pulidora automática Buehler modelo Ecomet 250 pro, perteneciente al Laboratorio de Materiales Fabricación de Aleaciones Especiales (LMFAE), Departamento de Tecnología de las Aleaciones de Circonio, Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear, CAE, CNEA.

Para la observación metalográfica se utilizó un microscopio óptico (MO) Olympus BX60M que tenía incorporada una cámara Olympus DP20 perteneciente al Laboratorio de Ensayo de Materiales, División de Metalografía y Ensayos Termomecánicos, Gerencia de Materiales, CAC, CNEA. También se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca FEI modelo Inspect S-50 (con filamento de W), perteneciente al Laboratorio de Materiales Fabricación de Aleaciones Especiales (LMFAE), Departamento de Tecnología de las Aleaciones de Circonio, Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear, CAE, CNEA. Además, se usó un MEB marca FEI modelo QUANTA 200 (con filamento de W), perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica, Gerencia de Materiales, CAC, CNEA.

Reactivo	Composición
Aqua Regia con Metanol	25 ml HCl, 10 ml metanol y 7 ml HNO ₃
Beraha	1 parte HCl, 2 partes H ₂ O y 1 g de K ₂ S ₂ O ₅ por 100 ml de solución
Beraha II	1 parte HCl, 2 partes H ₂ O, 1 -2 g de K ₂ S ₂ O ₅ por 100 ml de solución 4 g de NH ₄ HF ₂ por 100 ml de solución
V2A	50 ml de H ₂ O, 50 ml de HCl y 5 ml HNO ₃
Ácido oxálico (electroquímico)	10 g ácido oxálico, 100 ml H ₂ O
Vilella	5 ml de HCl, 1 g de ácido pícrico y 100 ml de etanol o metanol
Metabisulfito de sodio	8 g de Na ₂ S ₂ O ₅ y 100 ml de H ₂ O
Persulfato de amonio en agua	25 g de (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ y 250 ml de H ₂ O
Ácido nítrico en solución acuosa (electroquímico)	60 ml de HNO ₃ y 40 ml de H ₂ O
Picral	4 g de ácido pícrico, 100 ml de etanol o metanol
Ácido clorhídrico con metanol	15 ml HCl y 85 ml de etanol

Tabla 5: Reactivos de ataque utilizados.

3.7 Microdureza Vickers

Se realizaron ensayos de microdureza con los propósitos de observar como varía esta magnitud de acuerdo a la temperatura del TT y para correlacionar la variación de la misma con los cambios de la microestructura en las distintas etapas de la reversión de la martensita- α' a austenita- γ .

Para la medición de la microdureza se utilizó un Microdurómetro Durimet marca Leitz Wetzlar, utilizando una punta de diamante Vickers, perteneciente al Laboratorio de Ensayos de Materiales, División de Metalografía y Ensayos Termomecánicos, Departamento Caracterización y Fractomecánica, Gerencia de Materiales, CAC, CNEA.

Para cada medición de microdureza se siguió el siguiente procedimiento: en primer lugar, con el objetivo del microscopio que trae incorporado el microdurómetro, se localiza la zona de la superficie de la muestra donde se desea aplicar la carga; una vez elegida, se coloca el indentador con punta de diamante piramidal en dicha zona y se deja caer, con una carga aplicada de 200 gf. Se mantiene la carga durante un mínimo de 10 segundos, a continuación, se retira el indentador y se coloca nuevamente el objetivo micrométrico (de 40x) para observar la impronta y medir ópticamente las longitudes de sus diagonales. Finalmente se promedian ambas diagonales y se convierten en microdureza Vickers HV0.2 (el 0.2 indica la carga en kgf) mediante una tabla o fórmula. En este caso, dicha conversión se hizo utilizando la tabla que traía el manual del microdurómetro, pues es lo que recomienda el fabricante del equipo.

En cada una de las muestras de acero AISI 304, 316L y 347 presentadas en la Sección 2.1, se realizaron seis mediciones de microdureza, tres en cada una de las caras laminadas (plano x-y) ver Figura 11. Con estas mediciones se pudo calcular un promedio para la microdureza; y considerando la desviación estándar de las seis mediciones y el error instrumental se pudo obtener la incerteza para la microdureza de cada muestra.

Capítulo 4

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Saturación magnética

La Figura 14 muestra la curva de magnetización obtenida para la muestra M2 del acero AISI 347. Ésta aumenta rápidamente al inicio y para valores de campo H altos se acerca a una asíntota horizontal llamada magnetización específica de saturación. Las curvas de magnetización para las demás muestras resultaron similares.

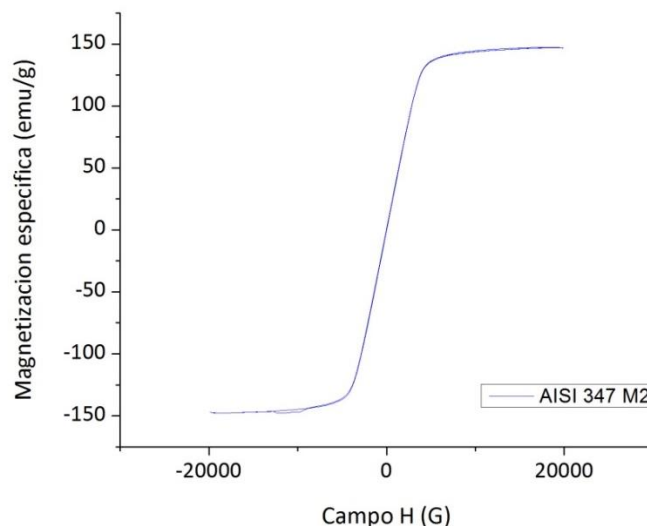


Figura 14: Curva de magnetización, AISI 347 M2.

A nivel atómico lo que sucede en los materiales ferromagnéticos es que, al aplicarles un campo, los momentos magnéticos de los dominios se orientan con él a medida que éste aumenta. Una vez alineados con el campo, se alcanza la saturación del material, lo que supone que no existen más dominios que puedan contribuir a la inducción o magnetización del material. Por esta razón, una vez saturado el material, el valor de la magnetización no varía.

En la Tabla 6 se muestran los resultados de magnetización específica de saturación obtenidos a partir de los ensayos de saturación magnética. Los valores marcados con (*) son los medidos para esta tesis; los demás son mediciones previas de la División IAMEND.

AISI 304			AISI 316L			AISI 347		
Mues- tra	Temp. TT(°C)	m.e.s. (emu/g)	Mues- tra	Temp. TT(°C)	m.e.s (emu/g)	Mues- tra	Temp. TT(°C)	m.e.s. (emu/g)
M2	300	129.38±0.01	M1	200	56.3±0.3	M1	200	139.79±0.01
M3	350	128.63±0.01	M2	300	55.12±0.03	M2	300	*147.0±0.3
M4	400	132.70±0.03	M3	400	46.20±0.03	M3	400	137.45±0.03
M5	500	103.82±0.05	M4	500	36.36±0.01	M4	500	103.50±0.03
M6	600	89.4±0.1	M5	600	20.82±0.01	M5	600	74.85±0.04
M7	700	35.80±0.01	M6	700	10.16±0.01	M6	700	36.81±0.05
M8	800	*41.85±0.01	M8	850	3.82±0.01	M7	800	*34.31±0.01
M9	850	19.76±0.01				M8	850	*13.82±0.01
M11	950	2.18±0.01				M9	900	10.49±0.01
M13	450	*112.00±0.01				M11	1000	*0.92±0.01

Tabla 6: Magnetización específica de saturación de los tres aceros.

Relacionando los valores de magnetización específica de saturación de cada muestra, Tabla 6, con los valores máximos y mínimos correspondientes a una fase 100% magnética para cada acero, Tabla 4 de la Sección 3.1, se obtienen las concentraciones mínimas y máximas de martensita- α' . Promediando ambas resultó un valor medio para cada una de las muestras; las mismas se muestran en la Tabla 7 y en la Figura 15 se expresan de forma gráfica en función de las temperaturas de los TTS de reversión. Las incertezas que se muestran para α' (% m/m) en la Tabla 7 se obtuvieron restando las concentraciones mínimas de las máximas y dividiendo este resultado por dos. A continuación, se muestra un ejemplo de los cálculos arriba mencionados, para la muestra M2 del acero AISI 304:

$$\% \alpha'_{\min}(M2) = \frac{m.e.s.(M2)}{m.e.s._{\max}(100\% \text{ martensita})} \cdot 100 = \frac{129.38}{167} \cdot 100 = 77.5\% \quad (11)$$

$$\% \alpha'_{\max}(M2) = \frac{m.e.s.(M2)}{m.e.s._{\min}(100\% \text{ martensita})} \cdot 100 = \frac{129.38}{152} \cdot 100 = 85.1\% \quad (12)$$

$$\% \alpha'_{\text{media}} = \frac{\% \alpha'_{\max} + \% \alpha'_{\min}}{2} = 81.3\% \approx 81\% \quad (13)$$

$$\Delta \alpha'_{\text{media}} = \frac{\% \alpha'_{\max} - \% \alpha'_{\min}}{2} = 3.8\% \approx 4\% \quad (14)$$

Las incertezas que aportan los valores medidos de m.e.s. en los ensayos de saturación magnética (Tabla 6) son despreciables comparadas con las incertezas que aporta el valor teórico del Cr, Ecuación (14); por lo tanto sólo se consideraron estas últimas en la incerteza total mostrada en la Tabla 7.

AISI 304			AISI 316L			AISI 347		
Muestra	Temp. TT (°C)	% α'	Muestra	Temp. TT (°C)	% α'	Muestra	Temp. TT (°C)	% α'
M2	300	81±4	M1	200	36±2	M1	200	87±4
M3	350	81±4	M2	300	36±2	M2	300	*91±4
M4	400	83±4	M3	400	30±1	M3	400	86±4
M5	500	65±3	M4	500	23±1	M4	500	64±3
M6	600	56±3	M5	600	13.5±0.6	M5	600	47±2
M7	700	22±1	M6	700	6.6±0.3	M6	700	23±1
M8	800	*26±1	M8	850	2.5±0.1	M7	800	*21±1
M9	850	12.4±0.6				M8	850	*8.6±0.4
M11	950	1.4±0.1				M9	900	6.5±0.3
M13	450	*70±3				M11	1000	*0.57±0.02

Tabla 7: % m/m α' calculado a partir de mediciones de saturación magnética según la temperatura del TT.

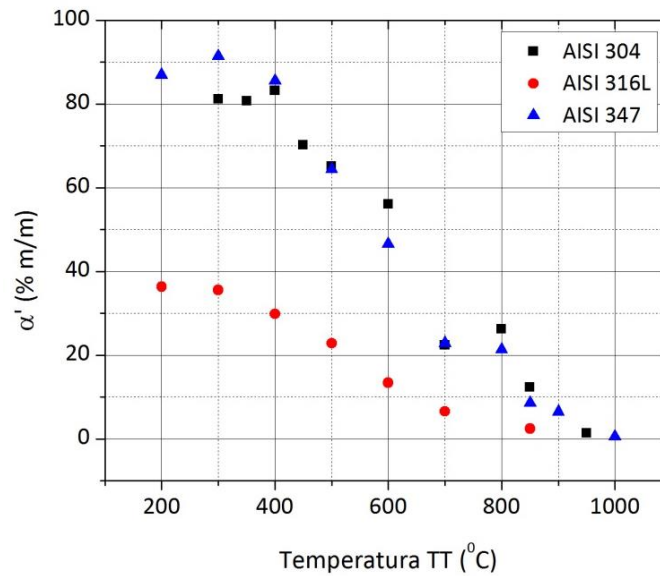


Figura 15: % m/m α' calculado a partir de mediciones de saturación magnética, en función de la temperatura del TT.

En la Tabla 7 se puede observar que las muestras de acero AISI 347 son las que tienen mayor contenido de martensita- α' y las de AISI 316L son las que tienen menor contenido de

martensita- α' . Esto concuerda con los predicciones sobre la mayor o menor tendencia para formar martensita que tienen los tres aceros en estudio cuando son sometidos a deformación; dicha tendencia fue calculada a través de los valores de $M_d(30/50)$ mostrados en la Tabla 3.

En la Figura 15 se observa un descenso importante en la cantidad de martensita- α' entre los 400-850 °C, por lo que se esperaría que la reversión de martensita- α' a austenita- γ esté sucediendo dentro de este rango de temperaturas, el inicio y el fin de tal reversión se estudiará con mayor detalle mediante el análisis de ensayos de CDB en la Sección 4.5.

4.2 Ferritoscopio

En la Tabla 8 se muestran los valores de ferrita- δ (% m/m) medidos con el ferritoscopio (columna 3) para el acero AISI 347, los α' (% m/m) (columna 4) calculados utilizando el factor de conversión propuesto en [5] (multiplicar por 1.7 las lecturas de ferrita- δ (% m/m) del ferritoscopio), y los contenidos de α' (% m/m) (columna 5) determinados a partir de los ensayos de saturación magnética (Tabla 7). La mayoría de las mediciones para estos dos aceros habían sido realizadas con anterioridad por miembros de la División IAMEND y presentadas en [8] salvo las mediciones de las muestras M2, M7, M8 y M13, las cuales son marcadas con un (*) en la Tabla 8.

AISI 347				
Muestra	Temp. TT (°C)	ferrita- δ (% m/m) (Lectura del ferritoscopio)	α' (% m/m) (factor de conversión [5])	α' (% m/m) (saturación magnética)
M1	200	83±1	141±2	87±4
M2	300	*79±2	*134±3	*91±4
M3	400	79±1	134±2	86±4
M4	500	45±2	77±3	64±3
M5	600	25.3±0.6	43±1	47±2
M6	700	12.2±0.1	20.7±0.2	23±1
M7	800	*10.5±0.3	*17.8±0.5	*21±1
M8	850	*4.8±0.1	*8.2±0.2	*8.6±0.4
M9	900	4.6±0.3	7.8±0.5	6.5±0.3
M11	1000	*0.11±0.02	*0.19±0.03	*0.57±0.02

Tabla 8: AISI 347. % m/m ferrita- δ mediante lecturas del ferritoscopio, % m/m α' calculado a través del factor de conversión propuesto en [5] y % m/m α' calculado a partir de mediciones de saturación magnética.

Mediciones análogas a las de la Tabla 8 se presentan en las Tabla 9 y Tabla 10 para los aceros AISI 304 y AISI 316L. La mayoría de ellas habían sido realizadas con anterioridad por miembros de la División IAMEND y presentadas en [8], salvo las correspondientes a las muestras

M8 y M13 del acero AISI 304, las cuales son marcadas con un (*) en la Tabla 9 y se realizaron para esta tesis.

AISI 304				
Muestra	Temp. TT (°C)	ferrita- δ (% m/m) (Lectura del ferritoscopio)	α' (% m/m) (factor de conversión [5])	α' (% m/m) (saturación magnética)
M2	300	67±1	114±2	81±4
M3	350	66±1	112±2	81±4
M4	400	70±1	119±2	83±4
M5	500	48±1	82±2	65±3
M6	600	32±1	54±2	56±3
M7	700	11.4±0.2	19.4±0.3	22±1
M8	800	*11.1±0.4	*18.9±0.7	*26±1
M9	850	6.32±0.09	10.7±0.2	12.4±0.6
M11	950	0.71±0.07	1.2±0.1	1.4±0.1
M13	450	*46±1	*78±2	*70±3

Tabla 9: AISI 304. % m/m ferrita- δ mediante lecturas del ferritoscopio, % m/m α' calculado a través del factor de conversión propuesto en [5] y % m/m α' calculado a partir de mediciones de saturación magnética.

AISI 316L				
Muestra	Temp. TT (°C)	ferrita- δ (% m/m) (Lectura del ferritoscopio)	α' (% m/m) (factor de conversión [5])	α' (% m/m) (saturación magnética)
M1	200	16.7±0.8	28±1	36±2
M2	300	15.7±0.4	27±1	36±2
M3	400	14.3±0.4	24±1	30±1
M4	500	8.5±0.3	14.4±0.5	23±1
M5	600	5.1±0.1	8.7±0.2	13.5±0.6
M6	700	2.6±0.1	4.4±0.2	6.6±0.3
M8	850	0.99±0.05	1.7±0.1	2.5±0.1

Tabla 10: AISI 316L. % m/m ferrita- δ mediante lecturas del ferritoscopio, % m/m α' calculado a través del factor de conversión propuesto en [5] y % m/m α' calculado a partir de mediciones de saturación magnética.

En las Tabla 8-10 se pueden observar discrepancias entre los α' (% m/m) calculados a partir del producto de las lecturas de ferrita- δ (% m/m) del ferritoscopio por el factor propuesto en [5] con respecto a los α' (% m/m) calculados a partir de mediciones de saturación magnética, para lecturas mayores de 30% de ferrita- δ . Estas discrepancias habían sido observadas en [8, 24], a pesar de que en [5] se expresa la validez de la conversión por el factor 1.7 hasta lecturas de 55% de ferrita δ en el ferritoscopio.

Por lo tanto es necesario disponer de una curva de calibración que nos permita pasar las lecturas del ferritoscopio a los valores reales de α' (% m/m). Ésta fue elaborada por miembros de la División IAMEND y expresada en algunos trabajos, [8, 24]. En esta tesis se actualizó dicha curva de calibración agregando algunos puntos experimentales, la cual se elaboró con los valores medios de las columnas 3 y 5 de las Tabla 8-10. La curva que resultó de realizar un ajuste no lineal es una exponencial de la forma:

$$y = A \cdot \exp(R_0 \cdot x) + y_0 \quad (15)$$

Donde x son las lecturas del ferritoscopio (en % m/m ferrita- δ) e y son los % m/m de martensita- α' medidos con saturación magnética; los parámetros de tal ajuste se muestran en la Tabla 11. Los puntos experimentales considerados para realizar dicho ajuste se grafican en la Figura 16. Los cuadrados negros corresponden a las muestras de AISI 304, los círculos rojos a las muestras de AISI 316L y los triángulos azules al acero AISI 347. La gráfica de trazo continuo en color negro corresponde a la curva de ajuste de la Tabla 11 y la recta continua en color rojo son las lecturas de ferritoscopio multiplicadas por 1.7 (curva de calibración propuesta en [5]).

x	y_0	A	R_0	R^2
$x = \text{ferrita-}\delta$	102 ± 3	-102 ± 3	-0.024 ± 0.002	0.994

Tabla 11: Parámetros del ajuste no lineal de la curva de calibración (muestras de acero AISI 304, AISI 316L y AISI 347).

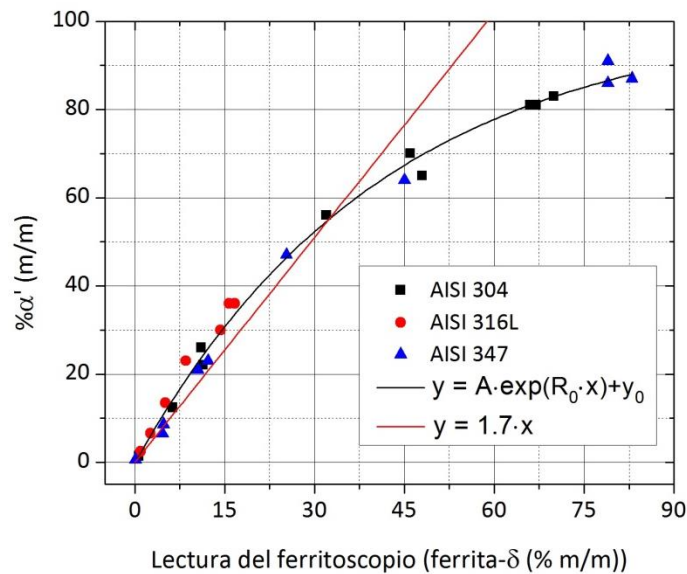


Figura 16: Curva de calibración $y = \alpha'$ (% m/m) vs. $x = \text{ferrita-}\delta$ (% m/m).

La curva de calibración de la Tabla 11 tiene gran importancia tecnológica, ya que se aplica a las lecturas del ferritoscopio, un equipo comercial de gran utilización debido a su capacidad de medir in-situ, portabilidad, acceso a lugares difíciles de alcanzar, confiabilidad en sus lecturas, etc. Además, la curva obtenida tiene una validez de hasta aproximadamente 80% de ferrita- δ (lecturas del ferritoscopio); dicha validez es mayor que la correspondiente a la de la curva de conversión lineal (multiplicar por 1.7 de las lecturas del ferritoscopio para obtener el α' (% m/m)) propuesta por el fabricante y para lo cual cita la referencia [5]. En [8, 24] se observó que la conversión lineal era válida hasta lecturas del ferritoscopio de aproximadamente 30% de ferrita- δ , lo cual también se observa en la Figura 16. También, debe tenerse en cuenta que la curva de calibración de este trabajo se puede aplicar a aceros inoxidable austeníticos con composiciones similares (Fe, Cr y Ni) a la composición de los aceros estudiados aquí [7].

4.3 Conductividad eléctrica

Se midieron las conductividades eléctrica en el conjunto de muestras de acero AISI 347 con el método de Van der Pauw, [25], usando el procedimiento establecido en la Sección 3.3 resultados son mostrados en la Tabla 12 y en la Figura 17.

Muestra	Temp. TT(°C)	Conductividad (MS/m)
M1	200	1.05±0.02
M2	300	1.12±0.02
M3	400	1.14±0.02
M4	500	1.22±0.02
M5	600	1.31±0.02
M6	700	1.37±0.02
M7	800	1.39±0.02
M8	850	1.42±0.02
M9	900	1.38±0.02
M11	1000	1.43±0.02

Tabla 12: Conductividades AISI 347.

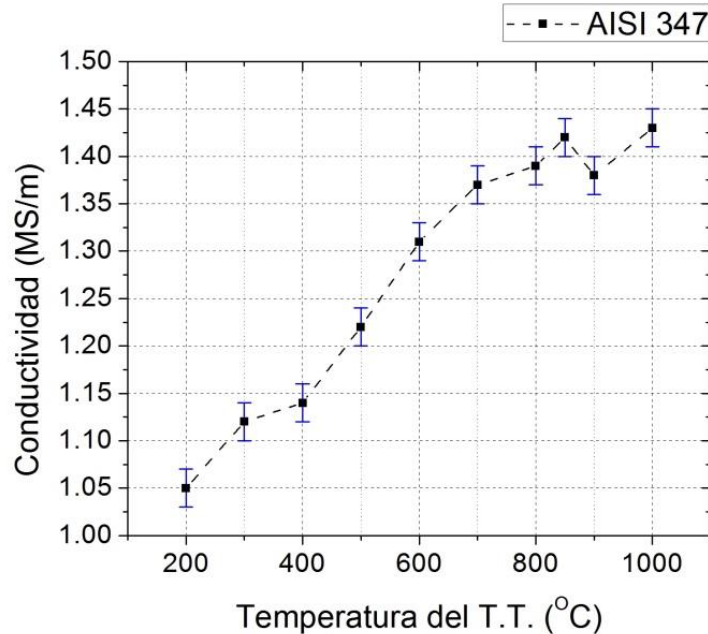


Figura 17: Conductividades AISI 347 vs. temperatura del TT de reversión.

Para hacer una comparación, también se presentan los valores de las conductividades eléctricas para la mayoría de las muestras del acero AISI 304, en la Tabla 13 y en la Figura 18 y para la mayoría de las muestras del acero AISI 316L, en la Tabla 14 y en la Figura 19, estos valores, para ambos aceros, habían sido medidos en la división IAMEND con anterioridad.

Muestra	Temp. TT(°C)	Conductividad (MS/m)
M2	300	1.03±0.02
M3	350	1.04±0.02
M4	400	1.06±0.02
M5	500	1.14±0.02
M6	600	1.24±0.02
M7	700	1.26±0.02
M9	850	1.31±0.02
M10	900	1.33±0.02
M11	950	1.40±0.02

Tabla 13: Conductividades AISI 304.

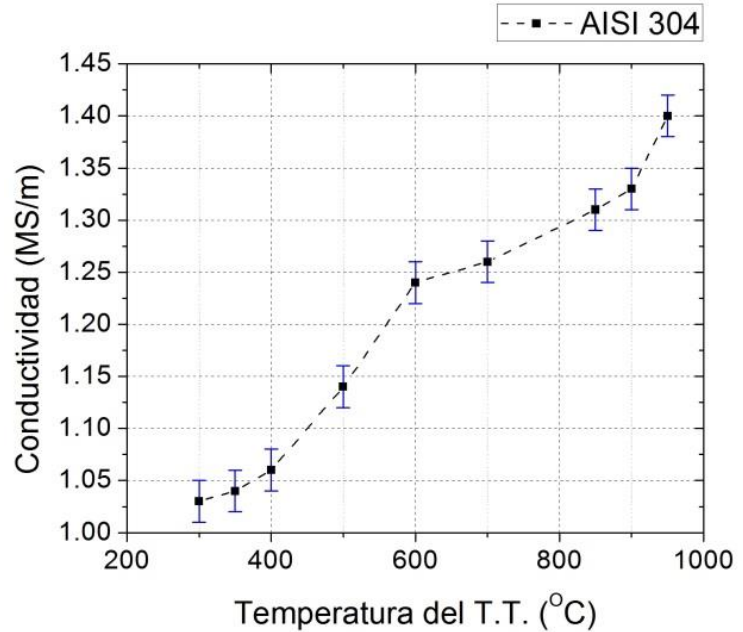


Figura 18: Conductividades AISI 304 vs. temperatura del TT de reversión.

Muestra	Temp. TT(°C)	Conductividad (MS/m)
M1	200	1.20±0.02
M2	300	1.23±0.02
M3	400	1.26±0.02
M4	500	1.28±0.02
M5	600	1.28±0.02
M6	700	1.33±0.02
M7	800	1.36±0.02
M8	850	1.34±0.02
M9	900	1.31±0.02

Tabla 14: Conductividades AISI 316L.

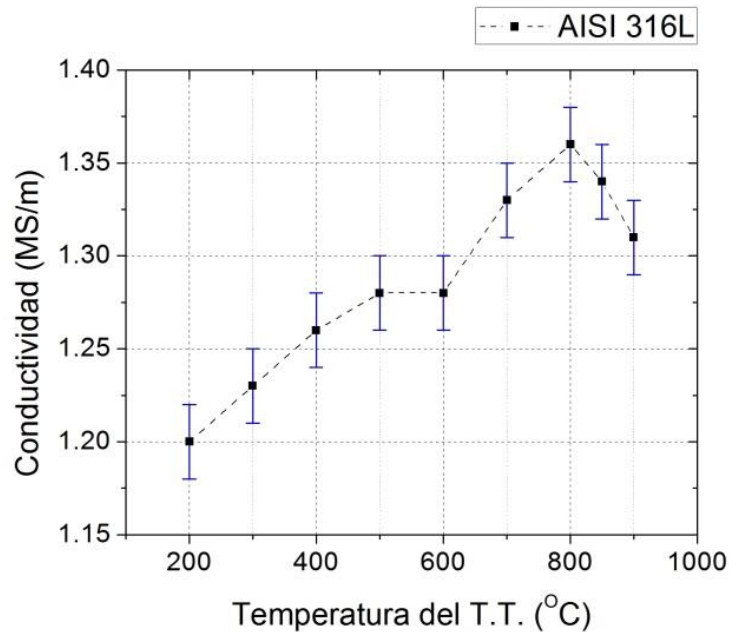


Figura 19: Conductividades AISI 316L vs. temperatura del TT de reversión.

En general, en los tres aceros se observa un incremento en la conductividad eléctrica a medida que aumenta la temperatura del TT de recuperación, es decir a medida que aumenta la cantidad de fase austenita- γ . Para el acero AISI 347, se obtuvo un decrecimiento en la conductividad de la muestra tratada a 900 °C (M9). En el caso del acero AISI 316L se observa una disminución de la conductividad eléctrica entre 800 y 900 °C. Para ambos aceros, estas disminuciones en la conductividad podrían estar relacionadas con la aniquilación de defectos, reordenamiento de dislocaciones y creación de nuevos bordes de grano y el incremento del contenido de carbono en la matriz, [24].

4.4 Permeabilidad magnética

Con las conductividades de la Tabla 12 se obtuvieron los valores de las permeabilidades magnéticas relativas efectivas de las probetas de acero AISI 347 como se explicó en la Sección 3.4. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 15 y se grafican en la Figura 20. También, la Tabla 15 muestra las permeabilidades magnéticas relativas de las muestras de aceros AISI 304 y 316L y sus gráficos se presentan en las Figura 21 y Figura 22 respectivamente; dichas permeabilidades habían sido obtenidas de manera análoga a las del acero AISI 347 por la división IAMEND.

AISI 304			AISI 316L			AISI 347		
Muestra	Temp. TT (°C)	μ_r^*	Muestra	Temp. TT (°C)	μ_r^*	Muestra	Temp. TT (°C)	μ_r^*
M2	300	32.4±0.8	M1	200	6.2±0.2	M1	200	53±1
M3	350	29.4±0.6	M2	300	5.8±0.2	M2	300	49±1
M4	400	35.6±0.9	M3	400	5.3±0.2	M3	400	43±1
M5	500	17.3±0.3	M4	500	2.75±0.06	M4	500	16.6±0.3
M6	600	10.7±0.2	M5	600	1.83±0.01	M5	600	7.3±0.1
M7	700	2.92±0.03	M6	700	1.35±0.01	M6	700	3.18±0.02
M9	850	1.97±0.02	M8	850	1.15±0.01	M7	800	2.73±0.02
M11	950	1.1±0.01				M8	850	1.66±0.01
						M9	900	1.59±0.01
						M11	1000	1.03±0.01

Tabla 15: Permeabilidad magnética relativa.

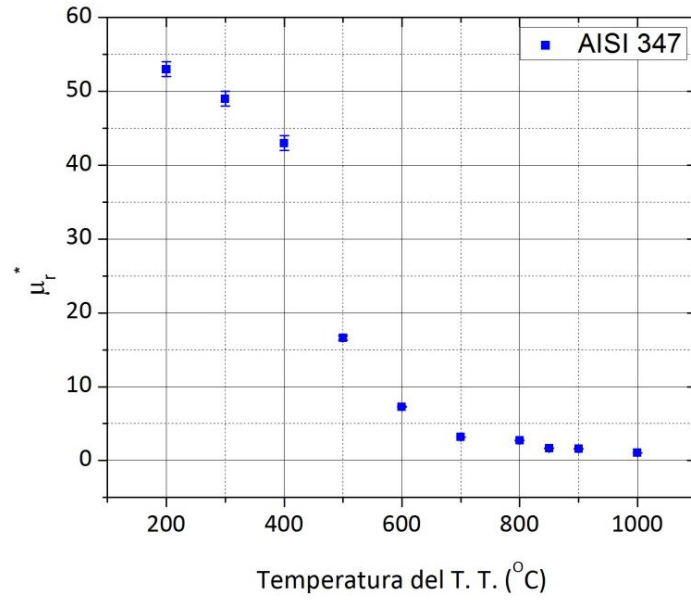


Figura 20: Permeabilidad magnética relativa efectiva vs. temperatura del TT, AISI 347.

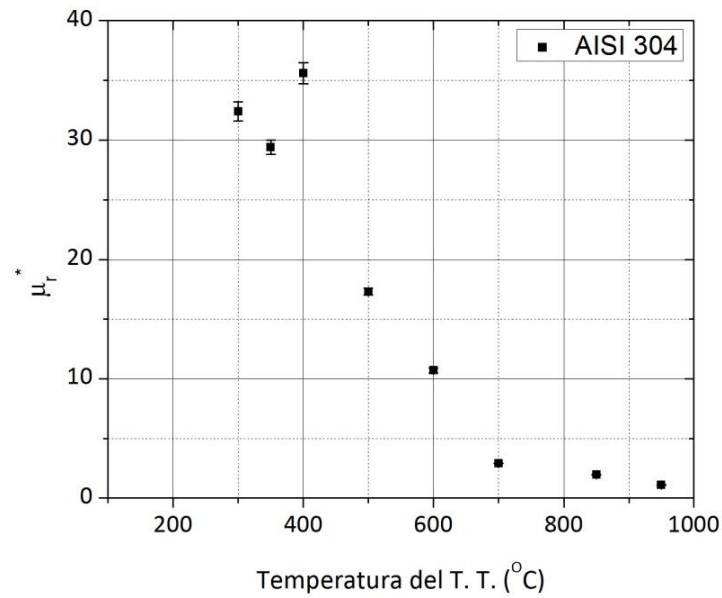


Figura 21: Permeabilidad magnética relativa efectiva vs. temperatura del TT, AISI 304.

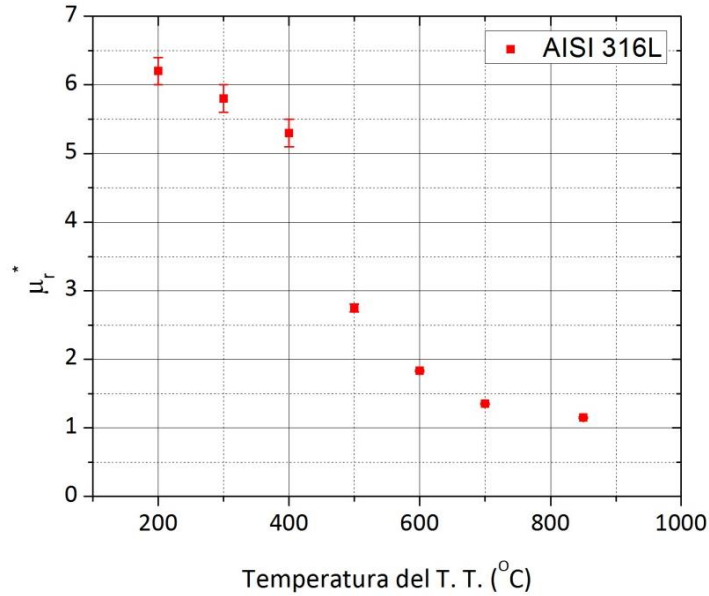


Figura 22: Permeabilidad magnética relativa efectiva vs. temperatura del TT, AISI 316L.

En las Figura 20-22 se observa una tendencia descendente entre la permeabilidad magnética relativa y la temperatura del TT; es decir que al aumentar la temperatura del TT, la cantidad de fase ferromagnética (martensita- α') disminuye, como se nota en la Tabla 7. En las tres gráficas de permeabilidad mencionadas se produce un descenso importante de la permeabilidad entre los 400 y 700 °C, lo cual podría indicar que la reversión de la martensita- α' a austenita- γ sucede en este rango de temperaturas. Sobre el proceso de reversión en sí se hablará con más detalles en la sección 4.5.

Las permeabilidades relativas efectivas determinadas a través del método inverso de CI se ven afectadas por el efecto de la variación de la permeabilidad con el estado de tensiones de la muestra [5, 20] y por la dependencia con la frecuencia que tienen las aleaciones ferromagnéticas ante un campo externo alterno [9]. Por esta razón deben interpretarse como una medida indirecta de la cantidad de fase magnética que contienen las muestras. Por lo tanto para cuantificar la cantidad de martensita- α' a partir de los valores de permeabilidad magnética relativa efectiva presentados, es necesario construir una curva de calibración que relacione el α' (% m/m) medido mediante saturación magnética con valores de permeabilidades magnéticas relativas efectivas. Es decir, hallar una función de ajuste análoga a la Ecuación (15) que se obtuvo en la Sección 4.2; pero en la que $y = \% \alpha'$ y $x = \mu_r^*$. En la Tabla 16 se presentan los parámetros de la curva de calibración obtenida y en la Figura 23 se grafica ésta junto a todos los puntos considerados para el ajuste realizado.

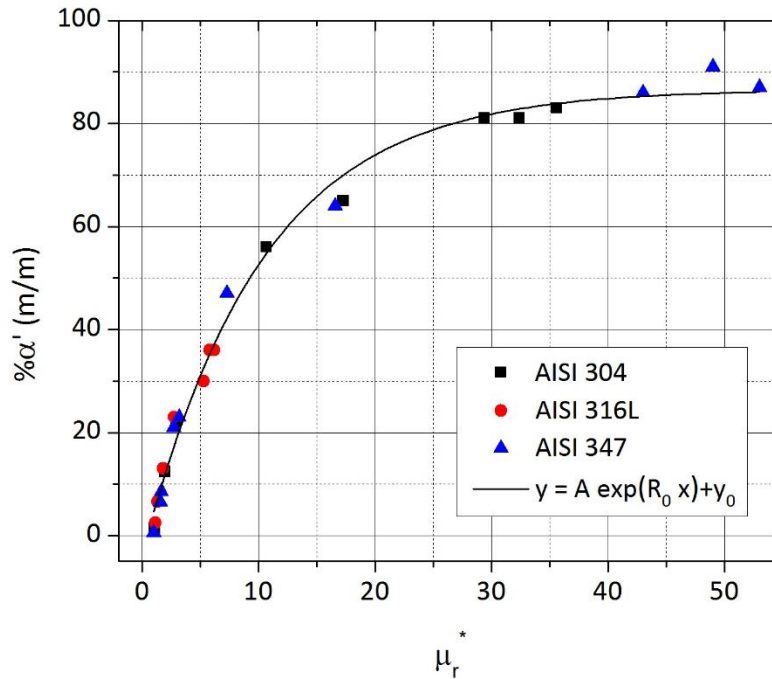


Figura 23: Curva de calibración $y = \alpha'$ (%m/m) vs. $x = \mu_r^*$.

x	y_0	A	R_0	R^2
$x = \mu_r$	87 ± 2	-91 ± 2	-0.098 ± 0.007	0.990

Tabla 16: Parámetros del ajuste no lineal de la curva de calibración (muestras de acero AISI 304, AISI 316L y AISI 347).

La curva muestra buena correlación con los datos experimentales a pesar de haberse obtenido usando datos de tres tipos de acero. Dicha curva también puede ser aplicada a aceros inoxidable austeníticos con composiciones similares (Fe, Cr y Ni) a la composición de los aceros estudiados en esta tesis, [9].

4.5 Calorimetría diferencial de barrido

A modo de ejemplo, en la Figura 24 se muestra uno de los termogramas obtenidos, el cual corresponde al ciclo completo para la muestra de acero AISI 347 con una masa de (189.98 ± 0.01) mg calentada a $20^\circ\text{C}/\text{min}$; los termogramas restantes resultaron similares.

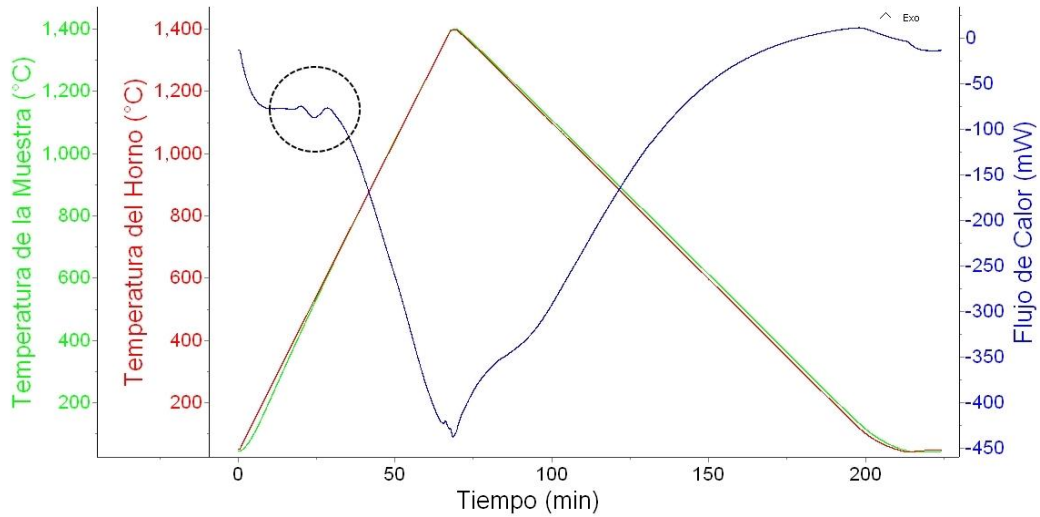


Figura 24: Termograma correspondiente al ciclo completo, AISI-347, 20 °C/min.

En la Figura 25 se amplía la zona del termograma donde ocurre la transformación de reversión de la martensita, correspondiente al círculo marcado en la Figura 24. Se observan 3 picos, uno endotérmico (pico 2) y dos exotérmicos (picos 1 y 3). Por la elección de la referencia para representar el flujo de calor, en todos los termogramas presentados en este trabajo los picos convexos (con máximo) son exotérmicos, mientras que los picos cóncavos (con mínimo) son endotérmicos. El pico 1 presenta un máximo alrededor de 430 °C, el pico 2 presenta un mínimo alrededor de 520 °C y el pico 3 presenta un máximo alrededor de 615 °C.

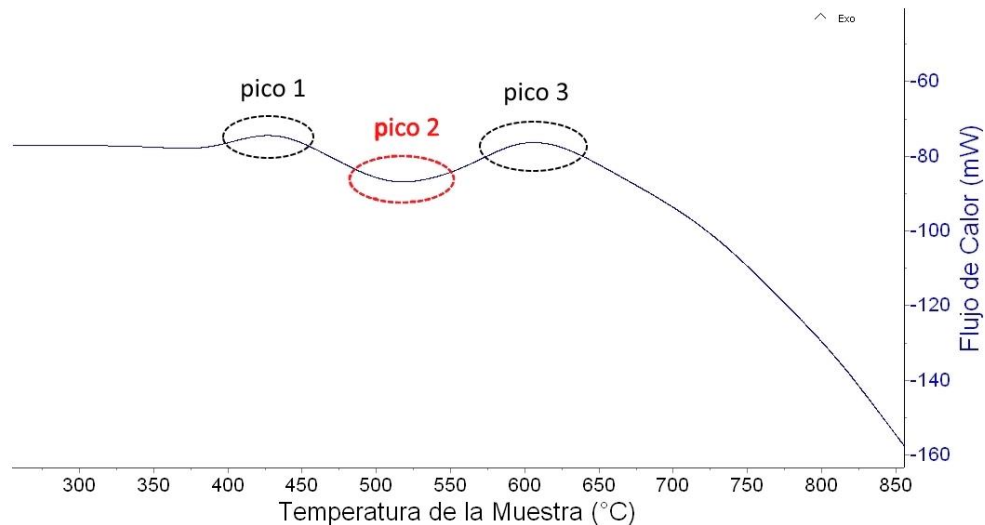


Figura 25: Ampliación de la zona de la TIMID, muestra AISI-347, 20 °C/min.
El pico 2 corresponde a la TIMID.

Para todos los termogramas estudiados, la literatura indica que los picos endotérmicos, análogos al pico 2 del termograma de la Figura 25, corresponden a la TIMID, [10-12, 14, 16]. Estos picos endotérmicos son los que se estudiaron en detalle de forma cuantitativa para este trabajo, comparando los resultados de los ensayos realizados sobre los tres aceros y que se presentan más adelante. En la Tabla 17 se muestran las temperaturas en las cuales los picos endotérmicos presentaron sus correspondientes mínimos.

v (°C/min)	AISI 304 (°C)	AISI 316L (°C)	AISI 347 (°C)
4	-	-	487.8
4	-	-	485.8
10	499.7	488.4	500.3
10	497.9	487.7	500.7
20	513.1	501.8	523.8
20	512.1	501.0	518.7
40	540.4	524.1	542.7
40	540.7	524.6	540.1

Tabla 17: Temperaturas donde el pico correspondiente a la TIMID presenta un mínimo, según la velocidad de calentamiento.

Para los picos exotérmicos, análogos a los picos 1 y 3 del termograma de la Figura 25, sólo se realizó un análisis cualitativo en base a la bibliografía consultada. El pico 1, anterior a la reversión, podría ser causado por la formación de una pequeña cantidad adicional de martensita- α' [10, 13, 15]; lo cual concuerda con las mediciones magnéticas realizadas a las muestras de los aceros AISI 304 y 347, cuyo tratamiento térmico se encontraba en ese rango de temperaturas ver Tabla 7 y Figura 15; para el acero AISI 316L no se observó dicho aumento en la cantidad de martensita- α' , esto podría ser debido a que el acero AISI 316L es el que tiene la tasa de Ni/Cr más alta de los tres aceros y el Ni tiende a estabilizar la fase γ . Pero según [10, 17], el pico 1 podría adjudicarse también a segregación y conglomeración de átomos de carbono. El pico 3 es probable que sea causado por la recuperación de la estructura de la austenita revertida [12], es decir una disminución en la densidad de defectos. Pero según los estudios hechos sobre aceros AISI 304 [11] y AISI 301 en [12] también podría corresponder a la formación de carburos. Teniendo en cuenta los alcances de esta tesis, no se realizó un mayor análisis de los picos 1 y 3, más allá de los breves comentarios recién expuestos.

En la Figura 26 se amplían las zonas de los termogramas donde ocurre la TIMID en el acero AISI 347. Se observa lo comentado en la Sección 3.5, sobre la elección final de las velocidades de calentamiento de los ensayos de CDB: a la velocidad de 4 °C/min los picos se vuelven difíciles de definir y por lo tanto de analizar, por tal razón el ensayo a esta velocidad no se realizó para los aceros AISI 304 y 316L. Como observación general, se puede decir que para las distintas velocidades de calentamiento se vio un corrimiento de los picos hacia temperaturas mayores, a medida que aumentaba la velocidad de calentamiento. Este comportamiento se analizará más adelante.

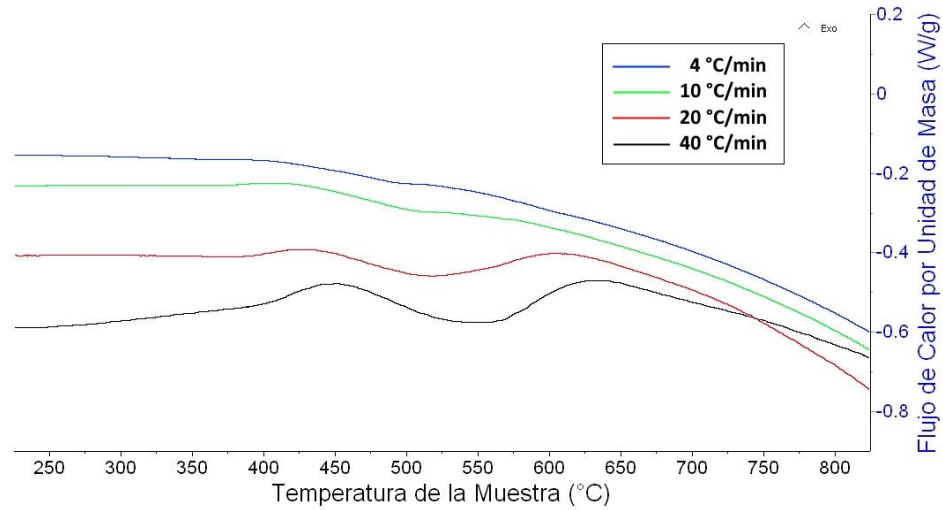


Figura 26: Detalle de la zona de la TIMID para todas las velocidades de calentamiento, AISI 347.

Los picos endotérmicos se analizaron con el software proporcionado por el fabricante del equipo. En primer lugar, se realizó un suavizado de los datos, luego sobre esta señal suavizada se construyó una línea base tipo sigmoide seleccionando dos puntos característicos de forma visual, un punto antes del pico 2 y otro después del pico 2; lo que está haciendo el programa en medio de estos dos puntos es crear una función tipo sigmoide que sigue la tendencia de la gráfica antes y luego del pico. En la Figura 27 se puede observar la señal suavizada (curva bajo el área amarilla) y la línea base (curva sobre el área amarilla), para la muestra de acero AISI 347 calentado a una velocidad de 20 °C/min. Finalmente, el área encerrada entre estas dos curvas corresponde a la energía de la transformación.

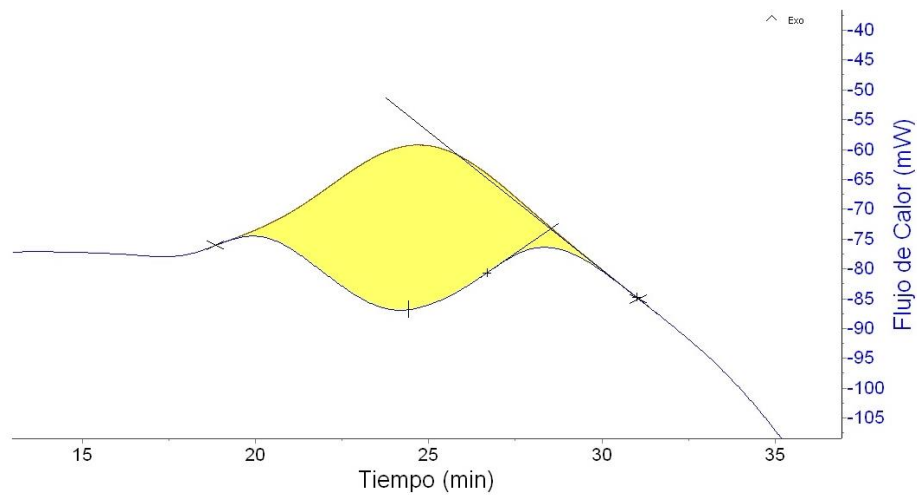


Figura 27: Señal suavizada (curva inferior) y línea base (curva superior); pico endotérmico correspondiente a la TIMID, AISI 347, 20 °C/min.

Es bien conocido que un recocido controlado de un acero inoxidable austenítico con cierto porcentaje de martensita inducida por deformación lleva a la reversión de la martensita a austenita. El resultado de la reversión depende de múltiples factores, algunos de los cuales son: el tipo de acero, el tipo de deformación que ocasionó la MID, el porcentaje de α' antes del TT, la temperatura y duración del recocido y la velocidad de calentamiento. Básicamente hay dos tipos de mecanismos propuestos para la reversión de la MID: difusional y de corte (no difusional) [12, 34-37]. La ocurrencia de uno u otro depende principalmente de la composición química del acero, de la velocidad de calentamiento y de la temperatura y duración del TT (en el caso de tratamientos isotérmicos) [12, 34, 35].

Para poder realizar un análisis más preciso de cada pico endotérmico se realizó la sustracción de la línea base, lo cual consiste en restar la línea base de la señal suavizada. Para el caso del pico analizado en la Figura 27 resultó el pico de la Figura 28. De gráficas análogas a la Figura 28 se extraen los datos de interés, como ser:

- **inicio de la transformación**, que se encuentra en la intersección entre la tangente inflexional determinada sobre el lado izquierdo del pico calorimétrico con la extrapolación de la tangente a la línea de base (punto **a**);
- **fin de la transformación**, intersección entre la tangente inflexional determinada sobre el lado derecho con la extrapolación de la tangente a la línea de base (punto **b**)
- y **energía de la transformación**, que es el área correspondiente al pico (área amarilla).

Del conjunto de datos experimentales, en los puntos **a** y **b** el programa de análisis busca la temperatura A_s y la temperatura A'_f (denotadas como **Onset** y **Offset** respectivamente en el cuadro de dialogo de la Figura 28). En general se suelen identificar sin primas a las temperaturas de inicio y finalización de la reversión a austenita (A_s y A_f) cuando el mecanismo es difusional y se identifican con primas a las mismas temperaturas cuando el proceso es de corte (A'_s y A'_f). En la discusión que sigue se explica porque se ha identificado a la temperatura del punto **a** como A_s y a la temperatura del punto **b** como A'_f .

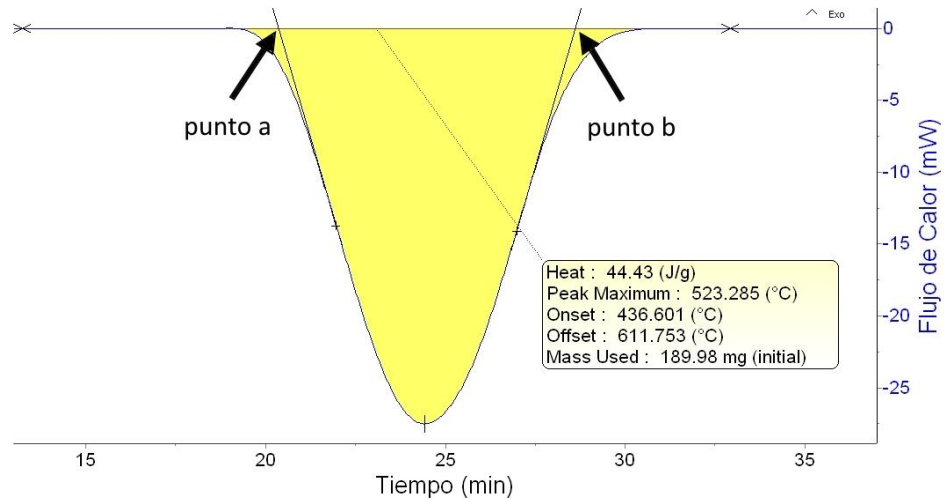


Figura 28: Pico de la TIMID luego de la sustracción de la línea base, AISI 347, 20 °C/min.

Los resultados de los ensayos de CDB permitieron estudiar algunos aspectos relacionados a los mecanismos de reversión de la martensita- α' a austenita- γ en los tres aceros en estudio. En este sentido, se analizaron las temperaturas de inicio (A_s) y de finalización (A'_f) del pico correspondiente a la TIMID en función de la velocidad de calentamiento. La Figura 29 es una representación esquemática del tipo de resultados obtenidos en [34, 35] y su finalidad es mostrar como las temperaturas de inicio y finalización de la TIMID dependen de la velocidad de calentamiento. Según estos autores existen dos regiones, denotadas como I y II separadas por un valor de velocidad de calentamiento que depende del acero y que está representada por la línea punteada vertical de la Figura 29. Por ejemplo, en [34] encuentran que esta velocidad de separación de las regiones es de 10 °C/s (600 °C/min), para un acero Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si laminado en frío; mientras que en [35] para aceros Fe-(5-9%)Mn-0.05%C, también laminados en frío, la velocidad de separación de las regiones resultó de 15 °C/s (900 °C/min). En la región I las temperaturas de inicio y finalización de la reversión tienden a aumentar a medida que se incrementa la velocidad de calentamiento [12, 34, 35, 38]; esto indica que la reversión ocurre de forma difusional [34, 35] o mediante una superposición de ambos mecanismos (difusional y de corte) [12, 38]. Luego en la región II se observa que las temperaturas de inicio y finalización de la reversión tienden a mantenerse constantes, lo que significa que la reversión se da sólo vía mecanismo de corte (no difusional) [34, 35, 38], ya que a velocidades de calentamiento tan altas no hay tiempo para la difusión [38].

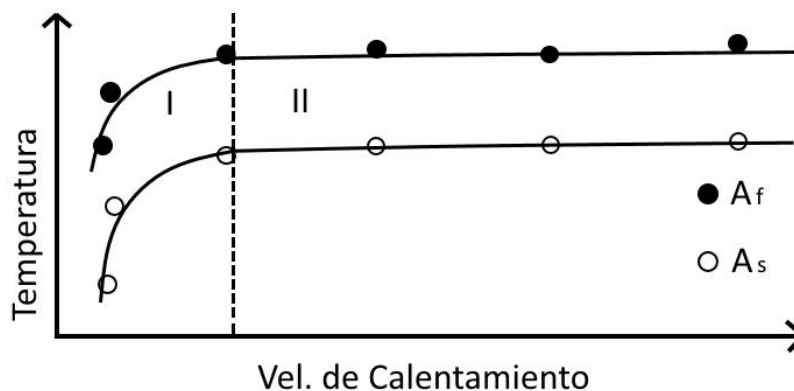


Figura 29: Gráfico esquemático de la dependencia de A_f y A_s con la velocidad de calentamiento, se identifican las regiones I y II.

En la Figura 30 se grafican las temperaturas de inicio de la reacción endotérmica (A_s) y de finalización de la misma (A'_f) en función de las velocidades de calentamiento de los ensayos de CDB realizados para este trabajo. En la Tabla 18 se muestran dichas temperaturas. Se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento también lo hacen las temperaturas de inicio y de finalización de la reversión de martensita- α' y, por lo tanto, las muestras se encuentran en la región I; es decir que podemos suponer que la reversión se inicia por difusión (por esto se denotan las temperaturas de inicio como A_s). Para los tres aceros estudiados y en las condiciones de los ensayos de CDB utilizadas en este trabajo, teniendo en cuenta [12] se puede suponer que la reversión sucedió mediante una superposición de ambos mecanismos, difusional y de corte. Este hecho también está respaldado también por las conclusiones de [39], donde afirman que en calentamiento continuo la reversión de corte toma lugar independientemente de la velocidad de calentamiento. Por lo tanto, se tendría cierta fracción de martensita- α' que estaría revirtiendo a austenita vía mecanismo de corte. Es decir que para los aceros y condiciones estudiadas aquí, la reversión controlada por difusión comienza en el inicio de las reacciones endotérmicas (entre 410 y 450 °C, temperaturas denotadas como A_s en la Tabla 18) y la reversión por corte se activaría a temperaturas más altas (A'_s), [40]. Sin embargo, esas temperaturas A'_s no se pueden determinar en estas condiciones, dado que no se pueden separar los mecanismos de difusión y de corte, [12].

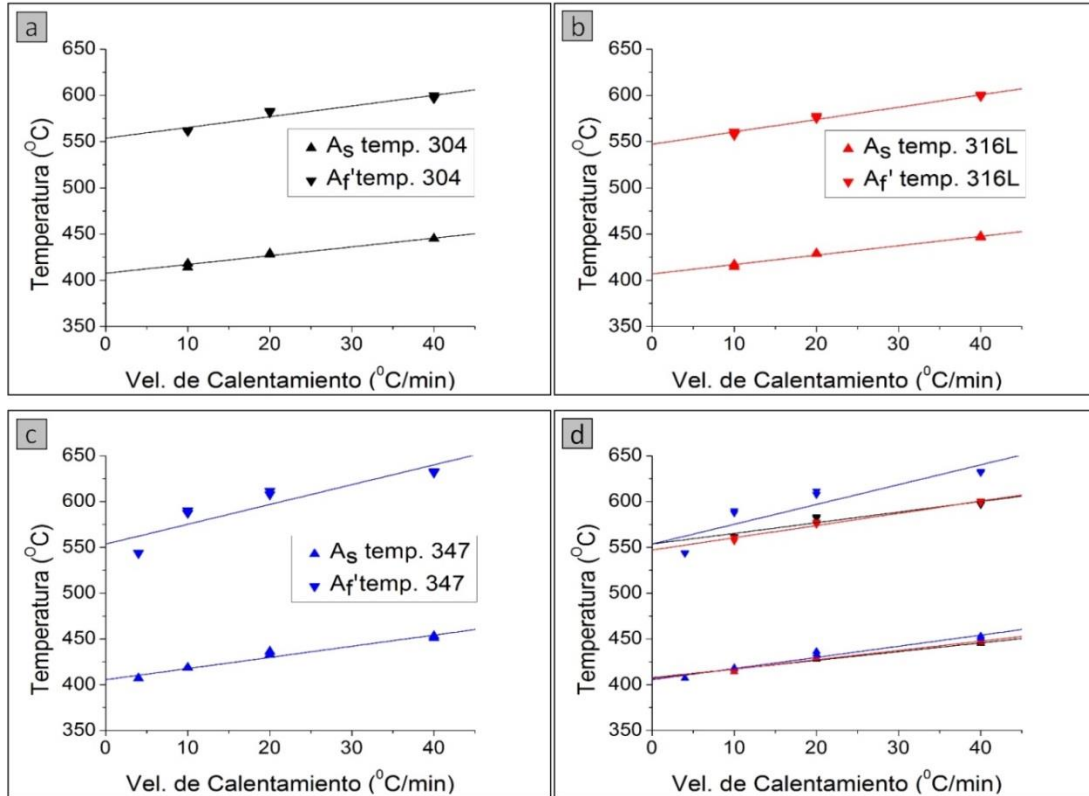


Figura 30: Temperaturas de inicio y finalización del pico endotérmico en función de la velocidad de calentamiento: a) AISI 304, b) AISI 316L, c) AISI 347, d) los tres juntos.

v ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	AISI 304		AISI 316L		AISI 347	
	A_s ($^{\circ}\text{C}$)	A_f' ($^{\circ}\text{C}$)	A_s ($^{\circ}\text{C}$)	A_f' ($^{\circ}\text{C}$)	A_s ($^{\circ}\text{C}$)	A_f' ($^{\circ}\text{C}$)
4	-	-	-	-	407.0	543.6
4	-	-	-	-	407.0	544.1
10	418.1	561.8	417.2	560.4	418.4	587.5
10	413.9	561.3	414.5	557.2	418.5	590.0
20	429.0	583.2	429.2	577.4	436.2	611.3
20	427.7	581.8	428.7	575.4	433.0	607.7
40	444.9	596.7	446.3	600.4	453.1	632.7
40	445.2	599.8	447.6	598.9	450.7	631.7

Tabla 18: Velocidades de calentamiento y temperaturas de inicio y finalización del pico endotérmico.

Del análisis de la bibliografía, también se supone que el mecanismo de corte termina cuando finaliza la reacción endotérmica (entre 540 y 630 $^{\circ}\text{C}$, temperaturas denotadas como A_f' en la Tabla 18), [12, 40]. Además, la temperatura de finalización de la reversión difusional (A_f), tampoco se pudo determinar en las condiciones ensayadas, pero estaría a una temperatura mayor

que A_f' . Estos dos aspectos se discuten más adelante luego de analizar un poco más las temperaturas de inicio de ambos mecanismos.

Tomimura y col. en [40] mediante un análisis termodinámico y usando datos termodinámicos de otros autores derivan (16), expresión que relaciona el cambio de energía libre de Gibbs entre ferrita- α y austenita- γ ($\Delta G^{\alpha-\gamma}$) para un sistema ternario Fe-Ni-Cr con la temperatura y la composición química. $\Delta G_{Fe}^{\alpha-\gamma}$ es la diferencia de energía libre entre las fases α y γ en el hierro puro, Ni y Cr son los % en masa de estos elementos y T es la temperatura en Kelvin. La Figura 31 tomada de [40], muestra el cambio de energía libre entre ferrita- α y austenita- γ determinado por estos autores para los aceros 16Cr-10Ni y 18Cr-9Ni en función de la temperatura.

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha-\gamma} (J/mol) = & 10^{-2} \Delta G_{Fe}^{\alpha-\gamma} (100 - Cr - Ni) - 97.5Cr + 2.02Cr^2 - 108.8Ni \\ & + 0.52Ni^2 - 0.05CrNi + 10^{-3} T (73.3Cr - 0.67Cr^2 + 50.2Ni \\ & - 0.84Ni^2 - 1.51CrNi) \end{aligned} \quad (16)$$

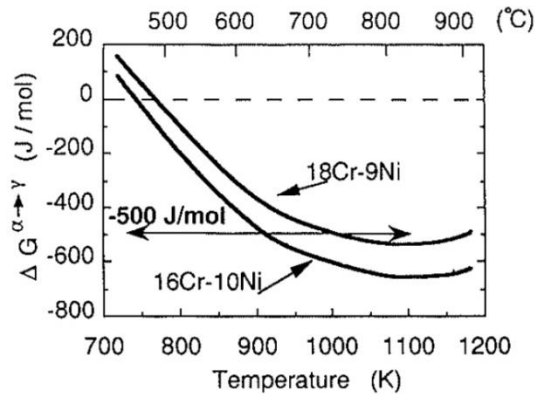


Figura 31: Relación entre la temperatura y el cambio de energía libre de Gibbs de ferrita a austenita en los aceros 16Cr-10Ni y 18Cr-9Ni.

La Ecuación (16) a pesar de haber sido derivada para calcular el cambio de energía libre de Gibbs entre ferrita- α y austenita- γ , en [40] también la usan para calcular la variación de energía libre de Gibbs entre martensita- α' y austenita- γ . Cuando el valor de $\Delta G^{\alpha-\gamma}$ es negativo, γ es más estable que α' , lo cual ocurre a partir de 450 °C aproximadamente para los aceros 16Cr-10Ni y 18Cr-9Ni según se observa en la Figura 31. La temperatura a la cual $\Delta G^{\alpha-\gamma} = 0$, se le denomina T_0 , por lo tanto en este caso $T_0 \approx 450^\circ\text{C}$. Sin embargo, para que la reversión se lleve a cabo vía mecanismo de corte es necesaria una fuerza impulsora adicional. En [40] determinaron experimentalmente que para que la MID de un acero 16Cr-10Ni con un 90% de deformación por laminado en frío, pueda revertir a austenita vía mecanismo de corte, la temperatura mínima debe ser 650 °C, llámese T_1 a esta temperatura. Tomimura y col. determinaron T_1 haciendo distintos tratamientos isotérmicos entre 450 y 750 °C durante 10 s, 0.6 ks (10 min) o 60 ks (16.7 h), utilizando un baño de sales que permitía calentamientos rápidos (18.000 °C/min). Observaron que

a partir 650 °C el proceso de reversión se volvía independiente del tiempo de recocido, mientras que a temperaturas menores había una dependencia con el mismo. Además, analizaron la microestructura obtenida para el tratamiento térmico de 650 °C durante 10 s y observaron que la martensita- α' había revertido completamente a austenita. La austenita revertida tenía una alta densidad de dislocaciones al igual que una estructura martensítica, pero el patrón de difracción de electrones mostró una estructura cristalográfica fcc. Este tipo de microestructura es característica de la reversión vía mecanismo de corte. En [12] observaron que cuando la reversión se da vía mecanismo de corte se obtiene una microestructura en la cual son aun visibles los bordes de grano originales (austenita previa) y los nuevos granos de austenita heredan la morfología de listones de la martensita con alta densidad de defectos. Por estas características, algunos autores llaman a este tipo de austenita revertida austenita- γ_R . En [40], con la temperatura de 650 °C obtenida y utilizando (16) obtienen que $\Delta G^{\alpha-\gamma}$ es de -500 J/mol. Esto sugiere que 500 J/mol es la fuerza impulsora mínima requerida para completar la reversión vía mecanismo de corte; además Tomimura y col. mencionan que este valor de 500 J/mol es constante independientemente del contenido de Cr y Ni en aceros Cr-Ni. Usando (16) y considerando una fuerza impulsora de -500 J/mol, en [40] también calculan que para que la reversión se lleve a cabo vía mecanismo de corte en un acero 18Cr-9Ni, se necesita una temperatura de al menos 750 °C (esta es la temperatura T_1 para este acero). Si en cambio se realiza un recocido a 650 °C la reversión se daría de forma difusional, ya que a esta temperatura no se alcanzaría la fuerza impulsora necesaria para que la reversión sea vía mecanismo de corte. Para comprobar que efectivamente la reversión era difusional, para el acero 18Cr-9Ni, en [40] hicieron recocidos a 650 °C a diferentes tiempos: 10 s, 0.6 ks (10 min) y 60 ks (16.7 h) y determinaron una cantidad de austenita de 60, 85 y 95% respectivamente, o sea que el proceso de reversión dependía del tiempo. Además, en esos recocidos a 650 °C la microestructura evolucionó de la siguiente forma: en la etapa temprana del recocido observaron un grano fino equiaxiado de austenita que nucleaba a partir de la matriz de martensita- α' . Con mayores tiempos de recocido estos granos de austenita crecieron gradualmente generando un incremento en la fracción volumétrica de la austenita. De acuerdo con esto último, en [12] los autores proponen una superposición de mecanismos, describen la austenita revertida vía mecanismo difusional a través de la propagación del límite de la austenita retenida y postulan que esta austenita recuperada podría heredar la morfología de listones de la martensita, pero al ser un proceso de nucleación y crecimiento debería generar una austenita con menor cantidad de defectos.

En resumen, para tratamientos isotérmicos el tipo de mecanismo por el cual sucederá la reversión depende de la composición química del acero, de la deformación previa y de la temperatura del tratamiento térmico. Siguiendo las conclusiones de [40], la temperatura a la cual se hace el tratamiento isotérmico en los aceros 16Cr-10Ni y 18Cr-9Ni afecta de la siguiente manera: si la temperatura del tratamiento isotérmico es superior a T_0 pero menor que T_1 , la reversión sucederá vía mecanismo difusional y si el tratamiento isotérmico se realiza a una temperatura superior a T_1 , la reversión sucederá vía mecanismo de corte. Si bien estas temperaturas pueden ser calculadas usando a la Ecuación (16), las mismas dependerán de las condiciones enunciadas al principio de este párrafo.

Las conclusiones de [40] deben ser interpretadas cuidadosamente para ser aplicadas en los aceros AISI 304, 316L y 347, estudiados en esta tesis, ya que la Ecuación (16) no considera la presencia de otros aleantes y además las velocidades de calentamiento involucradas en nuestros tratamientos isotérmicos (entre 0-1100 °C/min) y ensayos de CDB (4, 10, 20 y 40 °C/min) son inferiores a las de los tratamientos isotérmicos en baño de sales (18000 °C/min) de [40]. Por lo tanto, no se puede hacer una comparación directa entre las T_1 de [40], que en el caso del acero 16Cr-10Ni fue de 650 °C y para el acero 18Cr-9Ni fue de 750 °C, con las A'_s esperadas en los aceros AISI 304, 316L y 347. En los resultados de esta tesis, incluso las A'_f fueron inferiores a ~630 °C en los tres aceros según se puede ver en la Tabla 18. Lo que más interesa de la explicación termodinámica dada en [40] es poder entender la secuencia de los mecanismos de reversión: se inicia mediante el mecanismo de difusión y luego, a temperaturas mayores, se activa el mecanismo de corte. Considerando los ensayos de CDB realizados en este trabajo, podemos decir que como las velocidades de los mismos son lentas (4, 10, 20 y 40 °C/min) con respecto a la velocidad de calentamiento en baño de sales (18000 °C/min) de los tratamientos isotérmicos de [40], las muestras tendrán tiempo suficiente para que inicie la reversión vía mecanismo difusional cuando pasen por el rango de temperaturas entre T_0 y T_1 . Luego, cuando en cada ensayo de CDB se supere la T_1 correspondiente iniciará la reversión vía mecanismo de corte. Estas temperaturas T_0 y T_1 que fueron calculadas para tratamientos isotérmicos en [40] y se postulan allí constantes, en condiciones de calentamiento continuo reciben el nombre de A_s y A'_s respectivamente y dependen de la velocidad de calentamiento. En la Tabla 18 y en la Figura 30 se muestra A_s para las muestras AISI 304, 316L y 347. La temperatura A'_s no se pudo determinar en las condiciones de los ensayos realizados aquí.

Como ya se mencionó, la finalización del pico de la reacción endotérmica se asocia con la temperatura de finalización del mecanismo de corte (A'_f): en [12] observaron que el pico correspondiente a la TIMID para un acero AISI 301 con una deformación del 61% finalizaba en ~600 °C, y esta temperatura correspondía a A'_f . Esta asignación para A'_f está respaldada por el hecho de que la cantidad de martensita- α' obtenida era aproximadamente la misma para tratamientos isotérmicos de 1 hora a temperaturas de 600, 650 y 700 °C. Adicionalmente, observaron que las muestras tratadas a 650 °C tenían 8% m/m de martensita- α' , tanto para recocidos de 6 min como para recocidos de 1 hora; pero si los tiempos de recocido eran aumentados a 90 horas la cantidad de martensita- α' disminuía hasta 3% m/m. Concluyeron que para tiempos largos de recocido la reversión vía mecanismo difusional de la martensita- α' remanente continuaba. Esto indica que hay una combinación de ambos mecanismos actuando en este rango de temperaturas [12]. Entonces, se concluye que la reversión se completa por difusión a tiempos largos y, por lo tanto, con los ensayos de CDB realizados para los aceros de este trabajo no se pudieron determinar las temperaturas A_f . En [13] mediante un análisis termomagnético determinaron los valores de A_f en un acero AISI 304 que había sido deformado por laminación a temperatura ambiente, con una reducción del 41%. Tal análisis realizado en [13] consistió en someter a las muestras a un campo magnético constante mientras experimentaban un calentamiento a velocidades de 2, 5 y 10 °C/min hasta alcanzar 900 °C, luego enfriarlas a una velocidad controlada y medir como varía la magnetización durante todo el proceso. De la curva de

magnetización en función de la temperatura obtenida en [13], los autores extrajeron los valores de A_s y A_f e incluso estimaron, con una aproximación semicuantitativa el α' (% m/m) a las temperaturas del ensayo. Los valores de A_s medidos en [13] fueron de 433, 435 y 433 °C y los valores medidos de A_f fueron de 694, 696 y 710 °C para las velocidades de 2, 5 y 10 °C/min respectivamente. Si tomamos como referencia los valores de A_f hallados en [13], podemos observar que, para los aceros estudiados, las temperaturas A_f se encuentran después de la finalización del pico correspondiente a la TIMID, Tabla 18.

En la bibliografía la energía del pico endotérmico es asociada a la TIMID [10-12, 14]. Como las muestras son bifásicas con distintas proporciones de martensita- α' , Tabla 7, es necesario atribuir la energía de transformación a la cantidad de martensita presente en cada muestra. Para ello se realiza el siguiente procedimiento: se divide la energía de transformación por unidad de masa de muestra, medida en el ensayo de CDB (área amarilla de la Figura 28) por el α' (% m/m) de cada muestra, tal como se hizo en [11] y [14], así todos los valores de energía asociados a la TIMID que se presenten tendrán en cuenta dicho cálculo. Las energías de los picos endotérmicos en función de la velocidad de calentamiento se presentan en la Figura 32 y en la Tabla 19. Cabe recordar que las energías que se presentan en la Figura 32 y en la Tabla 19 corresponden a energías de los picos endotérmicos en general y no se está distinguiendo entre energía correspondiente al mecanismo difusional y energía correspondiente al mecanismo de corte, ya que en la reacción endotérmica en cuestión la reversión ocurre mediante una superposición de ambos mecanismos.

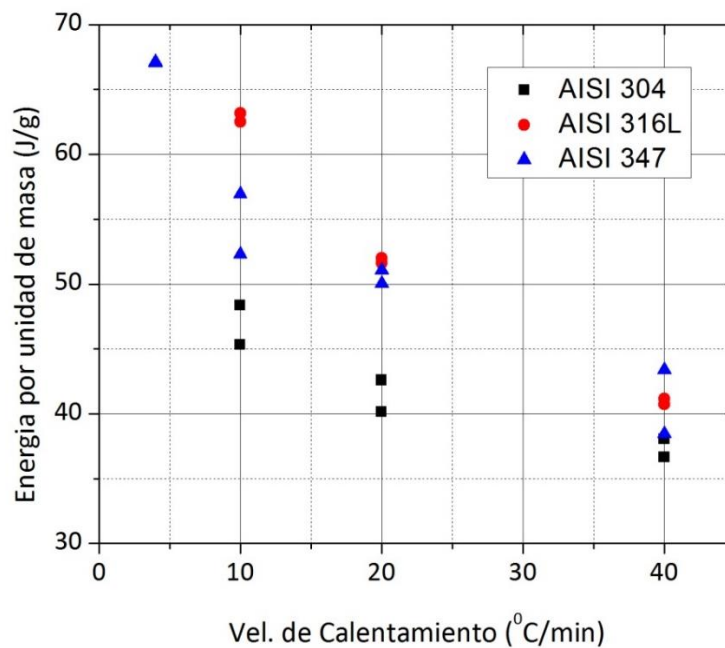


Figura 32: Energía por unidad de masa de la TIMID en función de la velocidad de calentamiento.

v (°C/min)	AISI 304	AISI 316L	AISI 347
	Energía (J/g)	Energía (J/g)	Energía (J/g)
4	-	-	67.1±0.2
4	-	-	67.1±0.3
10	45.3±0.4	62.5±0.6	57.0±0.3
10	48.4±0.9	63.2±0.3	52.3±0.3
20	42.6±0.3	52.0±0.9	51.1±0.3
20	40.1±0.2	51.6±0.5	50.0±0.2
40	36.7±0.3	41.2±0.4	38.4±0.3
40	38.1±0.2	40.7±0.3	43.4±0.4

Tabla 19: Energía por unidad de masa de la TIMID en los tres aceros.

Existe poca información publicada acerca de la energía de formación de la martensita o de la TIMID, ya sea en aceros convencionales o en aceros inoxidable. A continuación, se discuten algunos trabajos donde se determinan la energía de formación de martensita y la energía asociada a la TIMID. El objeto de nuestro estudio no fue la formación de martensita, sin embargo, también se presentan algunos valores de ésta, ya que la energía de formación de la martensita y la energía de reversión de la martensita deberían ser iguales aunque opuestos en signo para un material dado [14].

Para un ensayo de CDB a una velocidad calentamiento de 20 °C/min, en [11] encontraron que para un acero AISI 304 laminado a temperatura ambiente, con una reducción del 60 %, y una cantidad inicial de 12 % m/m de martensita- α' , la energía del pico endotérmico ubicado entre 470 y 550 °C era de 8 J/g,. Este valor es muy bajo si lo comparamos con los valores de 42.6 o 40.1 J/g que se obtuvieron para el acero AISI 304 calentado a 20 °C/min. También en ese trabajo discuten la energía asociada al pico de la reversión de la martensita y, entre otros trabajos, citan a [41] donde reportan un valor para la energía de formación de martensita (cuando ésta se forma en un rango de temperatura entre 20 y -117 °C) de ~ 1920 J/mol (35 J/g) en una aleación Fe-18.5Cr-8.7Ni. Este valor es cercano a los resultados obtenidos aquí, que oscilan entre 36 y 67 J/g según el tipo de acero y la velocidad de calentamiento.

En [14] se estudiaron muestras de acero AISI 304 trefilado a 0 °C con distintos grados de deformación; mediante dilatometría determinaron que la TIMID se ubicaba entre 425 y 625 °C, cuando la muestras se calentaban a 1 °C/min. La energía correspondiente a la TIMID fue determinada mediante ensayos de CDB a una velocidad de calentamiento de 50 °C/min y resultó ser de 33 J/g y 40 J/g para muestras con un 60 y 70% m/m de martensita- α' respectivamente. Estos valores de energía obtenidos en [14] son similares a los valores de energía de 36.7 y 38.1 J/g que se obtuvieron en nuestro ensayo de CDB para el acero AISI 304 calentado a 40 °C/min.

Según [17], para un acero AISI 304 que había sido laminado a 0 °C con una reducción de 25 %, ensayado con CDB a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, observaron dos picos endotérmicos, los cuales indicaban que la TIMID estaba dividida en dos etapas. El primer pico endotérmico aparecía entre 300 y 400 °C y tenía una energía de 36 J/g. Este pico corresponde a la

primera etapa de la TIMID y es originado por la disolución de martensita y defectos cristalinos en pequeñas regiones a lo largo de la interfase austenita/martensita; luego entre 400 y 450 °C había una interrupción de la TIMID debida a la difusión de hierro y níquel a través de la interfase austenita/martensita que parecía estabilizar el resto de martensita. Finalmente reaparece el pico endotérmico entre 450 y 550 °C con una energía de 38 J/g, ésta es considerada la segunda etapa de la TIMID. Éste valor de energía de 38 J/g es cercano a los valores de 42.6 y 40.1 J/g observados en el acero AISI 304 calentado a 20 °C/min, estudiado en esta tesis. Se compara con el segundo pico endotérmico de [17] ya que éste se ubicaba entre 450 a 550 °C, siendo este rango de temperaturas similar al de nuestro pico endotérmico ubicado entre 430 y 580 °C aproximadamente. Se debe mencionar que sólo en [17] se encontraron dos picos endotérmicos que los autores asocian a dos etapas de la TIMID. En los ensayos de CDB realizados para este trabajo y en [10-12, 14, 16] solamente se observó un pico endotérmico correspondiente a la TIMID y siempre apareció a temperaturas superiores a los 400 °C.

En la Figura 32 se puede apreciar que a medida que se incrementan las velocidades de calentamiento, la energía asociada a la TIMID tiende a disminuir, por lo que se esperaría que el porcentaje total de martensita revertida al final de la reacción endotérmica (vía difusional y de corte) sea menor a mayores velocidad de calentamiento, y que la martensita remanente se tenga que revertir solamente de forma difusional a temperaturas mayores que la del fin de la reacción endotérmica. Esta reducción en la energía podría estar causada por la disminución del porcentaje de la reversión correspondiente al mecanismo difusional, en el rango de temperaturas donde se encuentra el pico endotérmico. Debido a que a mayores velocidades de calentamiento el tiempo que pasa entre el inicio y el fin de la reacción endotérmica es menor y los procesos de difusión requieren tiempo para llevarse a cabo. Esto último se infirió del hecho que a velocidades de calentamiento mucho más altas ~ 15 °C/s (900 °C/min) la reversión pasa a ser completamente de corte pues no hay tiempo para la difusión, [38].

Como se dijo anteriormente en la Figura 32 se puede observar que el valor de la energía por unidad de masa del pico endotérmico va disminuyendo al aumentar la velocidad de calentamiento. Posiblemente a velocidades de calentamiento muy grandes la energía llegará a ser constante; al igual que las temperaturas de inicio y de finalización de la TIMID que se vuelven constantes para velocidades de calentamiento muy altas [34, 35, 38]. Si la energía de la TIMID llegará a ser constante para velocidades de calentamiento muy altas, su valor podría asociarse a la energía correspondiente a la reversión vía mecanismo de corte, ya que a velocidades muy altas éste es el mecanismo por el cual ocurre la TIMID [34, 35, 38]. A futuro se podrían hacer ensayos de CDB a velocidades superiores a 40 °C/min para observar el comportamiento de la energía asociada a la TIMID a dichas velocidades. De manera similar, para velocidades aún más lentas que las usadas en la presente tesis, la energía de la TIMID podría ser constante y la energía medida se podría asignar a la energía de la reversión vía mecanismo difusional. Pero debemos recordar que para velocidades muy lentas se dificulta la observación de los picos en los ensayos de CDB para las muestras estudiadas.

Otro parámetro de interés en la caracterización de los picos de los ensayos de CDB es la energía de activación (E). Se calculó E para los picos asociados a la TIMID utilizando la fórmula de Kissinger (17), [42]. Esta expresión considera la variación de la temperatura donde el pico endotérmico presenta un mínimo (T_p) en función de la velocidad de calentamiento (v) y R es la constante de los gases ideales. Tales datos se encuentran en la Tabla 17.

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{v}\right) = \frac{E}{R \cdot T_p} + \text{constante} \quad (17)$$

Se decidió utilizar el método de Kissinger pues fue utilizado también en [10, 17] para calcular las energías de activación en distintos picos observados en ensayos de CDB para aceros AISI 304. Cuando se grafica $\ln\left(\frac{T_p^2}{v}\right)$ en función de $\frac{1}{R \cdot T_p}$ la pendiente de la línea recta obtenida provee el valor de la energía de activación. En la Figura 33 se presenta dicha gráfica, para los tres aceros en estudio.

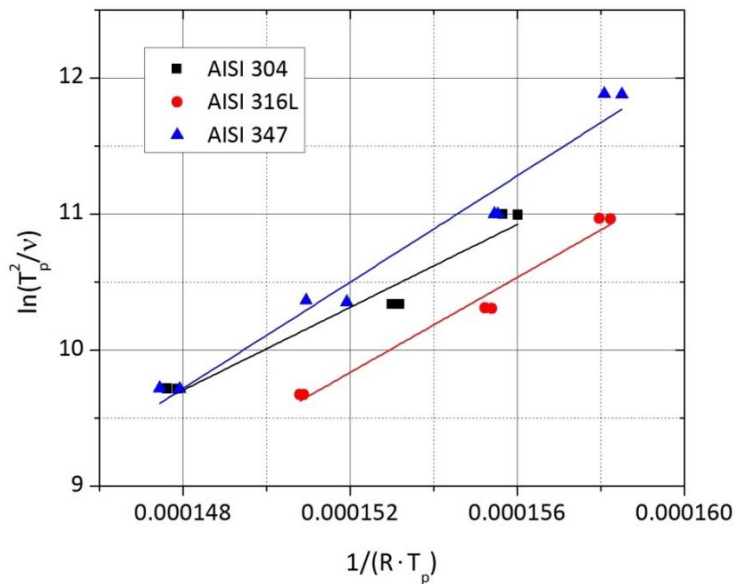


Figura 33: Cálculo de las energías de activación usando el método de Kissinger.

El valor de la pendiente obtenida para cada regresión lineal presentada en la Figura 33 corresponde al valor de la energía de activación de cada acero. Para el cálculo de la incerteza de la pendiente de la regresión lineal se tuvo en cuenta como la afectaban la incerteza en las temperaturas de la transformación y el error estadístico propio de la regresión lineal. Los resultados obtenidos de los valores de energía de activación se muestran en la Tabla 20 .

Acero	Energía de activación (kJ/mol)
AISI 304	150±15
AISI 316L	175±15
AISI 347	195±15

Tabla 20: Valores estimados de la energía de activación para la TIMID de los tres aceros en estudio.

Como se explicó anteriormente, en [17] observaron que la TIMID ocurría en 2 etapas; la energía de activación calculada en la primera etapa fue de 77 kJ/mol y en la segunda de 130 kJ/mol, para un acero AISI 304 laminado a 0 °C con una reducción de 25%, calentado a velocidades de 5, 10 y 20 °C/min. Por razones ya explicadas compararemos los picos endotérmicos de los aceros AISI 304, 316L y 347 con la segunda etapa del pico endotérmico que observaron en [17]. El valor de la energía de activación de 130 kJ/mol encontrado en la segunda etapa de la reversión en [17], se aproxima a los 150±15 kJ/mol calculados para nuestro acero AISI 304. Esta diferencia podría ser causada por las condiciones iniciales de la muestra, ya que esta última había sido laminada a -70 °C con reducción total del 63%.

4.6 Metalografía

El pulido electroquímico no mostró los resultados esperados para las probetas de la serie AISI 347 a pesar de haberse trabajado con diferentes voltajes y tiempos; ya que arrancaba precipitados y/o inclusiones y esto generaba figuras de corrosión. Por esta razón se decidió omitir el pulido electroquímico para las muestras de este acero. En experiencias previas de la División IAMEND con aceros AISI 304 y 316L no se había registrado este inconveniente, [24, 32]

Con la mayoría de los ataques químicos presentados en la Tabla 5 no se obtuvieron buenos resultados en cuanto al revelado de la microestructura. Ya que no se observaron los bordes de grano definidos o porque en la muestra apareció un picado muy fino que a grandes aumentos se veía como una gran densidad de puntos no compatibles con la morfología de martensita; o inclusive algunos reactivos no hicieron ningún efecto sobre las muestras. Sin embargo, con otros de ellos se logró observar la microestructura de manera satisfactoria, aunque sólo en algunas de las muestras de la serie y dependiendo del contenido de martensita- α' . En la Tabla 21 se presenta un resumen de lo que se observó con cada uno de los reactivos utilizados.

Reactivo	Resultados
Aqua Regia con Metanol	Revela borde de grano y muestra la estructura martensítica dentro de los granos de austenita previa para muestras con alto contenido de martensita- α' .
Beraha	Revela borde de grano, muestra la estructura martensítica dentro de los granos de austenita y oscurece la martensita en muestras con alto contenido de martensita- α' .
Beraha II	Revela borde de grano, muestra la estructura martensítica dentro de los granos de austenita y oscurece la martensita en muestras con alto contenido de martensita- α' .
V2A	No revela la microestructura, aparecen puntos de picado.
Ácido oxálico (electroquímico)	10 V, No revela bien la microestructura, se hacen islotes de puntos muy finos que a bajos aumentos en el MO daban la impresión de ser granos.
Vilella	No se revela bien la microestructura, se hacen islotes de puntos muy finos que a bajos aumentos en el MO daban la impresión de ser granos.
Metabisulfito de sodio	No hizo ningún efecto sobre la muestra.
Persulfato de amonio en agua	No se revela la microestructura, picado muy fino.
Ácido nítrico en solución acuosa (electroquímico)	Revela el borde de grano para muestras con bajo contenido de martensita- α' , en algunas ocasiones se puede llegar a picar.
Pical	No hizo ningún efecto sobre la muestra.
Ácido clorhídrico con metanol	No hizo ningún efecto sobre la muestra.

Tabla 21: Resultados obtenidos con los distintos reactivos en el revelado de la microestructura.

A continuación, se comentarán los cambios de las características de microestructura que se producen a lo largo del proceso de reversión de acuerdo con el aumento de la temperatura de los TTs. Para algunas de las muestras, la descripción estará acompañada con micrografías obtenidas con MO y/o MEB; mientras que para aquellas en las que su microestructura no fue revelada satisfactoriamente, sólo se explicará cómo sería ésta a través de lo reportado en la literatura para muestras con TT similares.

Muestra M2 (temperatura Del TT 300 °C, 91% m/m de α')

La muestra M2 posee el mayor contenido de martensita dentro del conjunto de muestras de acero AISI 347 estudiadas, ver Tabla 7. Como la temperatura de su TT (300 °C) es inferior a la A_s , la reversión $\alpha' \rightarrow \gamma$ aún no se había iniciado. Para esta probeta no se obtuvo una buena micrografía óptica debido a las dificultades del revelado de la microestructura mencionadas en la Sección 3.6 para aceros inoxidable sobre todo si están deformados. El reactivo Beraha II solo logró resaltar algunos carburos probablemente de niobio, pero no pudo definir el borde de grano de la muestra.

Según se describe en [31] y para muestras tratadas térmicamente a temperaturas menores que A_s , como la M2, la morfología de la fase martensita- α' es del tipo listón. Los listones de martensita tienden a alinearse paralelos entre sí en un área del grano. Cada uno de ellos es un cristal de martensita con una gran densidad de defectos de red. Los granos austeníticos se dividen en varios paquetes (grupo de listones con igual plano de hábito) y cada uno de éstos contiene bloques paralelos (grupos de listones finos de igual orientación), ver Figura 34 tomada de [31].

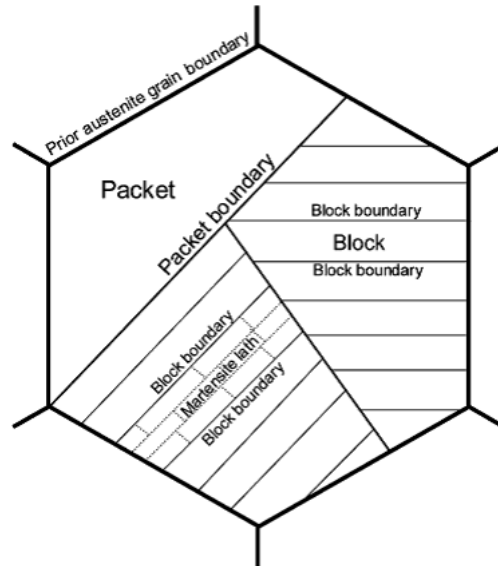


Figura 34: Típica estructura de martensita tipo listón con listones, bloques y paquetes dentro de un grano austenítico.

En las muestras tratadas a una temperatura menor a la de reversión (410-450 °C), como es el caso de la muestra M2 y M3, se esperaría ver una microestructura compuesta por granos alargados según la dirección de laminación correspondientes a la austenita previa y en su interior bloques y paquetes de martensita. Estas características pudieron notarse en la muestra M4, la cual conserva una gran cantidad de martensita- α' a pesar de que la temperatura de su TT fue superior a A_s .

Muestra M4 (temperatura del TT 500 °C, 64% m/m de α')

Una micrografía óptica (200x) de la muestra M4 de acero AISI 347, pulida con paño de 1 μm y revelada su microestructura con Beraha II durante 4 s se presenta en la Figura 35. También en la Figura 36 se observa una imagen a través del MEB con electrones secundarios de la misma muestra para iguales condiciones de pulido y revelada con Beraha II durante 6 s. Aunque este reactivo de ataque oscureció la fase martensítica, se lograron ver los bordes de granos definidos y estructura martensítica.

Aunque para esta muestra la reversión $\alpha' \rightarrow \gamma$ ya había comenzado de acuerdo con la temperatura de su TT, la microestructura continúa siendo similar a la que debería tener previamente a ese proceso, debido a que posee aún un gran porcentaje de martensita- α' . Se observan granos de austenita previa alargados en la dirección de la laminación, con estructura martensítica. En la Figura 36 se indica el largo de algunos granos de austenita previa y toman valores entre ~ 12 - $25 \mu\text{m}$ y el ancho de un grano que es de $\sim 9 \mu\text{m}$.

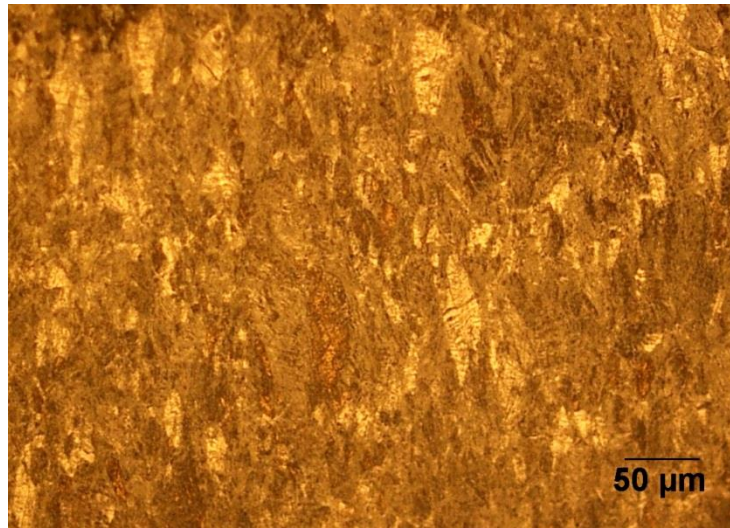


Figura 35: AISI 347 M4, temp. T.T. 500 °C, Beraha II, MO 200x.

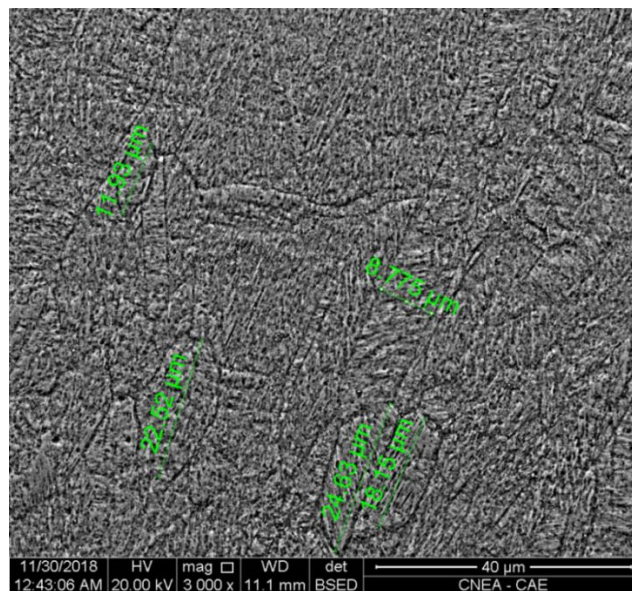


Figura 36: AISI 347 M4, temp. T.T. 500 °C, Beraha II, MEB 3000x.

Muestra M7 (temperatura del TT 800 °C, 23% m/m de α')

En la Figura 37 se puede observar la muestra M7 de acero AISI 347 observada en el MEB con electrones retrodispersados (contraste Z) y para una magnificación de 8000x. Fue pulida hasta 0.05 μm en sílice coloidal durante 2 h y no se aplicó reactivo de ataque. Alcanzar un pulido tan fino permitió diferenciar los granos representados con distintas tonalidades de gris.

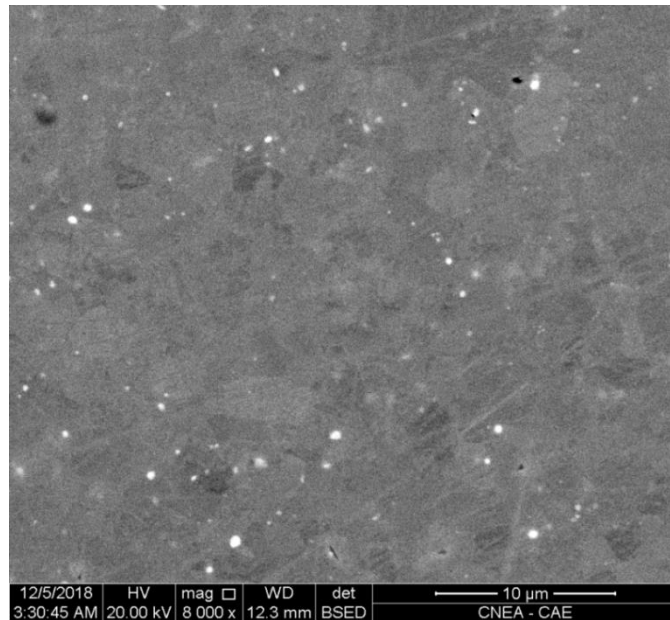


Figura 37: AISI 347 M7, temp. T.T. 800 °C, pulido con sílice coloidal de 0.05 μm , MEB 8000x, contraste Z.

Los puntos blancos brillantes que aparecen en la Figura 37 son restos de sílice coloidal que permanecieron adheridos aún después del lavado ultrasónico. Además los granos de la microestructura presentan un tamaño más pequeño comparado con el de la muestra M4 (Figura 36).

El refinamiento de grano de la austenita revertida se clasifica en dos tipos, según el mecanismo de reversión llevado a cabo. La Figura 38 tomada de [40], ilustra ambos mecanismos. Allí mismo explican el proceso de reversión de ambos mecanismos de la siguiente forma: Si la reversión se da vía mecanismo no difusional, la austenita obtenida se denota como austenita- γ_R , en este tipo de reversión los listones de martensita- α' pasarán a ser austenita- γ_R mediante un movimiento cooperativo de átomos y tendrán una gran densidad de dislocaciones dentro de los listones provenientes de la deformación previa que tenía la martensita, luego en la etapa temprana del recocido desaparecen rápidamente los bordes entre los listones de la austenita- γ_R ; seguidamente el reordenamiento de las dislocaciones dentro de los listones forman celdas que

cambiarán a subgranos en la etapa del recocido. Finalmente, la coalescencia de estos subgranos forma los granos recristalizados. Si la reversión se da vía mecanismo difusional los nuevos granos de austenita- γ nuclean aleatoriamente entre los listones de martensita y crecen de forma equiaxial [40].

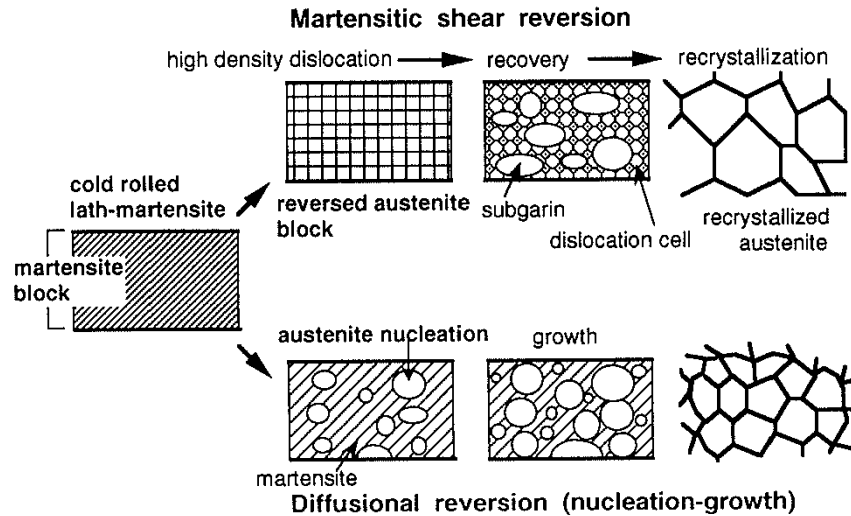


Figura 38: Ilustración de los mecanismos de reversión (parte superior: mecanismo de corte; parte inferior: mecanismo difusional) y el subsecuente proceso de refinamiento del grano de austenita.

Debido al bajo contraste entre los granos que se observa en la Figura 37 y la poca cantidad de detalles de su microestructura, no queda claro el mecanismo de reversión que ocurre en esta muestra. Solo se puede observar el refinamiento de grano, el cual es un proceso de gran interés tecnológico.

Muestra M11 (temperatura del TT 1000 °C, 0.47% m/m de α')

No se pudo revelar claramente la microestructura de la muestra M11 de acero AISI 347. En dicha muestra la reversión de martensita- α' a austenita- γ se había dado casi en su totalidad, quedando solamente un contenido de 0.47% m/m de martensita según las mediciones magnéticas, ver Tabla 7. Para la temperatura del TT a la que fue sometida la muestra M11 se esperaba que hubiese iniciado la recristalización, y, por lo tanto, el crecimiento de los granos y una disminución importante en la densidad de defectos.

De manera general, en todo el conjunto de muestras del acero AISI 347 con distintas temperaturas de TTs se dificultó el revelado de microestructura debido a su resistencia a la corrosión y la compleja microestructura de los aceros con MID y/o austenita recuperada. Se

recomienda tener en cuenta el porcentaje de martensita- α' y la temperatura de TT de cada muestra al momento de la elección del reactivo de ataque.

Micrografías de las muestras de acero AISI 304 y 316L

La caracterización metalográfica para las muestras de aceros AISI 304 y 316L había sido realizada con anterioridad por algunos miembros de la División IAMEND y presentadas en [30, 32] y en [24] respectivamente. A continuación, se presentan algunas de las micrografías obtenidas en [24, 30, 32] para poder compararlas con las del acero AISI 347.

En la Figura 39 tomada de [32] se muestran las micrografías ópticas del acero AISI 304 para las muestras: a) M9, donde aún se puede observar estructura martensítica y austenítica; y una gran cantidad de defectos y b) M13, en la cual se observa estructura martensítica y los granos de austenita previa alargados en la dirección de laminación.

La microestructura la muestra de acero AISI 304 tratado a 450 °C es similar a la del acero AISI 347 tratado a 500 °C, Figura 39 b y Figura 35 respectivamente. Ya que en ambas se puede observar una estructura martensítica y granos de austenita previa alargados en la dirección de la laminación. Debido al procedimiento seguido para obtener la micrografía para el acero AISI 347 a 800 °C (Figura 37) es decir pulido en pulidora automática con sílice coloidal y micrografía en MEB en modo contraste Z, no se pudo encontrar una micrografía similar para poder comparar con los aceros AISI 304 y AISI 316L.

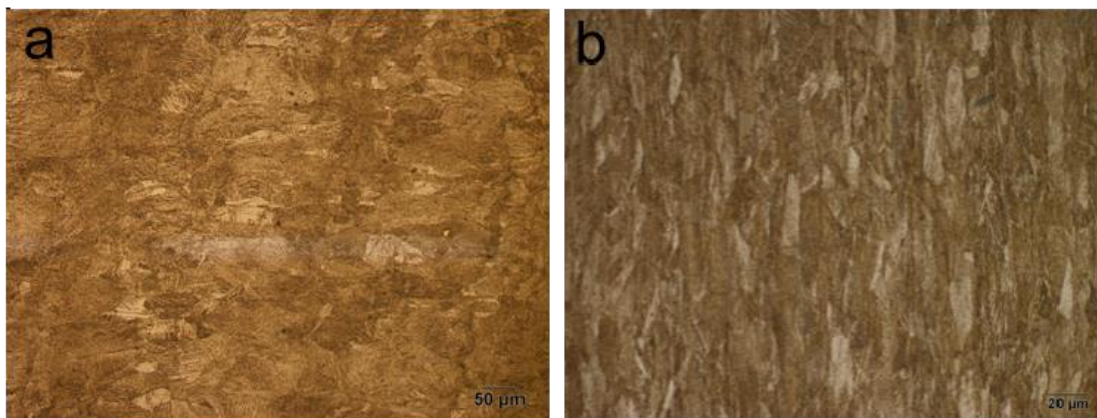


Figura 39: Micrografías ópticas del acero AISI 304 muestras a) M9 (cara XY, 850 °C) y b) M13 (cara YZ, 450 °C).

La evolución de la microestructura del acero AISI 316L producto de la transformación de reversión es observada en la Figura 40 tomada de [24]. Todas las muestras presentan granos de

austenita previa alargados en la dirección de la laminación, lo cual indica que el material conserva la textura incluso después de TTs a altas temperaturas [24]. Se identificaron dos tipos de microestructura. Para muestras tratadas térmicamente hasta 700 °C se observaron listones de martensita- α' , incluso después de un incremento en la cantidad de austenita- γ_R revertida. Para TTs a temperaturas superiores a 700 °C los listones de martensita- α' son reemplazados gradualmente por una microestructura más fina, posiblemente con menos defectos [24].

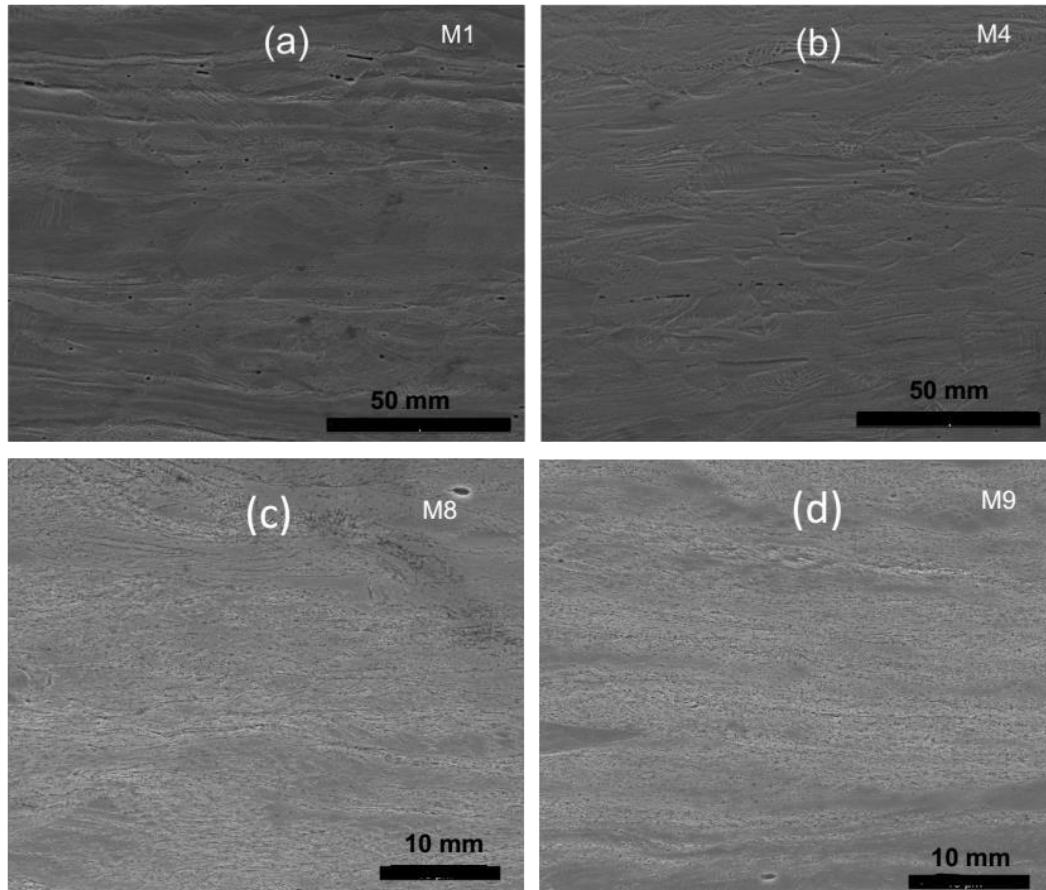


Figura 40: AISI 316L (a) M1: 200°C, 33% α' ; (b) M4: 500°C, 18% α' ; (c) M8: 860°C, 1.8% α' ; (d) M9: 900°C, 1.5% α' . Cortes: (a) y (b) corresponden a la cara YZ; (c) and (d) a la cara XY.

4.7 Microdureza Vickers

Las muestras de los tres aceros presentaban una microdureza de 200 HV previos a ser deformados [43]. Los aceros inoxidable austeníticos presentan un apreciable grado de endurecimiento por deformación. Esta característica es afectada por la relativa estabilidad estructural del material, es decir, por su mayor o menor tendencia a formar estructuras de tipo martensítico en función de su composición, temperatura, cantidad de deformación, etc. En los tres aceros en estudio no fue posible medir la microdureza luego del proceso de deformación (-70 °C,

63% de reducción) debido a que todas las muestras disponibles para este trabajo habían recibido algún tratamiento térmico, ver Tabla 2. Sin embargo, en [43] se habían medido los valores de microdureza en los tres aceros para una temperatura de -70 °C y reducciones de 6, 10, 15, 20, 30 y 50%. Con estos valores de microdureza encontrados se realizó un ajuste no lineal de los mismos en función de la reducción; obteniéndose funciones exponenciales que mostraron una correlación superior a 0.99 para los tres aceros. Con las curvas resultantes se evaluó la microdureza correspondiente a un 63% de deformación en los tres aceros, con los siguientes resultados: 465 HV para el acero AISI 304, 435 HV para el acero AISI 316L y 465 HV para el acero AISI 347.

En la Tabla 22 se presentan las microdurezas Vickers (HV0.2) medidas en las muestras de acero AISI 304, 316L y 347. Además en la Figura 41 se grafican dichos valores en función de la temperatura del TT.

AISI 304			AISI 316L			AISI 347		
Muestra	Temp. TT (°C)	Micro-dureza (HV0.2)	Muestra	Temp. TT (°C)	Micro-dureza (HV0.2)	Muestra	Temp. TT (°C)	Micro-dureza (HV0.2)
M1	200	540±20	M1	200	500±10	M1	200	510±10
M2	300	540±20	M2	300	500±20	M2	300	580±10
M3	350	560±20	M3	400	510±20	M3	400	580±10
M4	400	580±10	M4	500	500±20	M4	500	560±10
M5	500	550±20	M5	600	490±20	M5	600	550±10
M6	600	520±20	M6	700	470±10	M6	700	500±10
M7	700	490±20	M7	800	470±10	M7	800	480±10
M8	800	470±10	M8	850	440±10	M8	850	410±10
M9	850	430±20	M9	900	440±10	M9	900	400±10
M10	900	310±10	M10	950	250±10	M11	1000	240±10
M11	950	250±10	-	-	-	-	-	-

Tabla 22: Microdureza Vickers según temperaturas de TT de reversión.

En la Figura 41 se observa un aumento en la microdureza de los tres aceros a medida que aumenta la temperatura del TT hasta los 400 °C. En dicha temperatura se alcanza un máximo para esta magnitud en los tres aceros: 580±10 HV0.2 para el acero AISI 304, 510±20 HV0.2 para el acero AISI 316L y 580±20 HV0.2 para el acero AISI 347. Tal aumento en la microdureza es explicado en [10] donde argumentan que en parte, se podría deber a la redistribución del carbono hacia las dislocaciones de la martensita. Las dislocaciones son lugares preferenciales para que el C segregue; esto ancla las dislocaciones y aumenta la dureza. Según [10] este fenómeno sucede entre los 100-150 °C. Luego, entre los 180-270 °C el carbono segrega hacia las dislocaciones y micro-maclas de la austenita deformada, [10]. Finalmente entre los 350 y 450 °C hay una pequeña formación adicional de martensita- α' [10, 13, 15], que también hace que la dureza aumente. Este incremento de α' (% m/m) concuerda con nuestras mediciones magnéticas, para los aceros AISI 304 y 347, ver Tabla 7 y Figura 15.

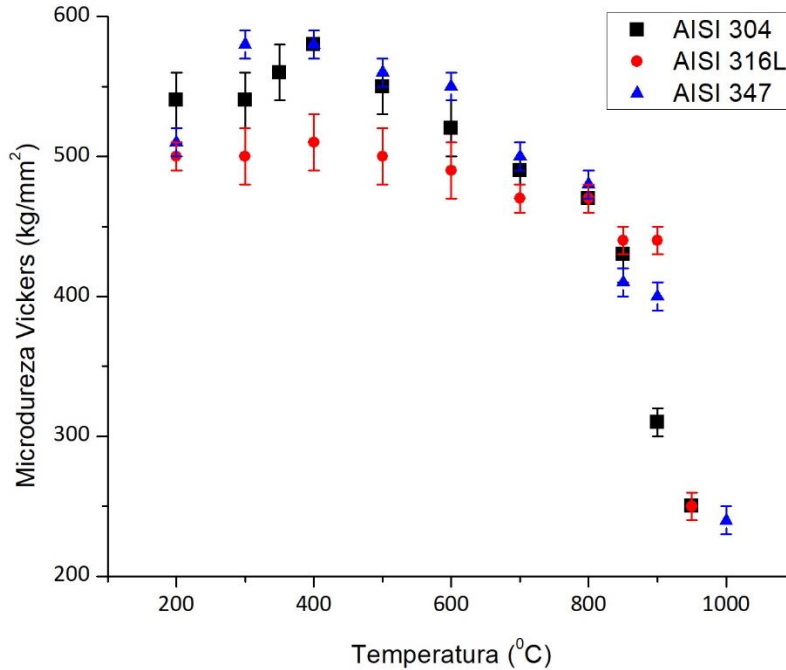


Figura 41: Microdureza Vickers de los tres aceros en función de la temperatura del TT.

A partir de los 400 °C hasta los 1000 °C se observa una disminución de la microdureza, pudiéndose subdividir este rango en dos regiones: la primera región está entre los 400 y 900 °C (para los aceros AISI 316L y 347) y entre 400 y 850 °C (para el acero AISI 304) presenta un descenso moderado de la microdureza según la Figura 41, este descenso es causado por la disminución de la cantidad de martensita- α' , ver Tabla 7, ya que la TIMID se inicia alrededor de los 410-450 °C, Tabla 18. La segunda región comienza a partir de los 900 °C (para los aceros AISI 316L y 347) y a partir de los 850 °C (para el acero AISI 304) y evidencia un rápido descenso de la microdureza causado posiblemente por la recristalización que podría ocurrir a temperaturas superiores a ~850-900 °C. En la recristalización ocurre un rápido crecimiento de grano y una disminución importante en la densidad de defectos, estos dos factores son los que provocarían el rápido descenso en la microdureza.

5 CONCLUSIONES

1. Mediante ensayos de CDB para velocidades de calentamiento entre 10 y 40 °C/min, se determinó que la reversión de martensita- α' a austenita- γ ocurre mediante una superposición de los mecanismos difusional y el de corte.
2. La reversión se inicia vía mecanismo difusional entre $\sim 410-450$ °C (A_S , temperatura de inicio del pico endotérmico); esta temperatura depende de la velocidad de calentamiento, corriéndose hacia temperaturas mayores a medida que ésta aumenta. La reversión vía mecanismo de corte se activa a temperaturas mayores a A_S . La temperatura de finalización del pico endotérmico (A'_F) fue determinada entre $\sim 545-630$ °C. Sin embargo, para los tratamientos térmicos de reversión a temperaturas mayores a A'_F todavía hay martensita- α' retenida y ésta sólo puede disminuir vía mecanismo difusional con temperaturas y/o tiempos mayores de recocido.
3. La energía por unidad de masa del pico endotérmico asociado a la TIMID se determinó en un rango entre $\sim 37-67$ J/g, el cual depende de la velocidad de calentamiento.
4. La energía de activación de la reacción endotérmica, asociada con la TIMID, fue determinada en 150 ± 15 , 175 ± 15 y 195 ± 15 KJ/mol para los aceros AISI 304, 316L y 347 respectivamente.
5. Mediante ensayos de saturación magnética se logró cuantificar el contenido de martensita- α' de las muestras.
6. Se midió la conductividad eléctrica con el método de van der Pauw. No es posible cuantificar el contenido de martensita- α' a través de la conductividad eléctrica debido a que ésta no depende sólo del contenido de martensita- α' .
7. Se obtuvo la permeabilidad magnética relativa efectiva a través de un método inverso de corrientes inducidas. Esta magnitud efectiva puede interpretarse como una medida indirecta de la cantidad de fase magnética y, además, da cuenta de la interacción de los campos electromagnéticos con el material durante un ensayo de corrientes inducidas. Se agregaron puntos experimentales a fin de actualizar una curva de calibración presentada en trabajos anteriores por miembros de la División IAMEND, la cual relaciona la permeabilidad magnética relativa efectiva con el contenido de martensita- α' de las muestras.
8. Se agregaron puntos experimentales para actualizar una curva de calibración presentada en trabajos anteriores por miembros de la División IAMEND, que relaciona las lecturas de un ferriscopio comercial (%m/m de ferrita- δ) con el contenido de martensita- α' de las muestras. La curva obtenida puede ser utilizada

hasta lecturas del ferritoscopio de 80% m/m de ferrita- δ . Con esta curva se extendió el rango de validez de aplicación del mismo para medir %m/m de martensita- α' , ya que la conversión lineal propuesta por el fabricante resultaba ser válida hasta lecturas de 30 %m/m de ferrita- δ .

9. Se determinó la microdureza Vickers en las muestras sometidas a distintas temperaturas de TTs de reversión. Hubo un incremento en los valores de dicha magnitud a medida que aumentaba la temperatura del TT desde 25 °C (muestras sin TT) hasta alcanzar un máximo de microdureza para las muestras sometidas a TT de 400 °C. Luego, desde los 400 °C hasta los ~850-900 °C la microdureza decreció moderadamente debido a la disminución de martensita- α' . Finalmente, a partir de los ~850-900 °C la microdureza disminuyó rápidamente como consecuencia de la posible recristalización que podría ocurrir para dichas temperaturas.
10. Respecto de la microestructura del acero AISI 347 se notó que, previamente a la reversión y en etapas tempranas de la misma, dentro de los granos de austenita previa alargados en la dirección de la laminación, se distribuía una estructura martensítica en bloques y paquetes. Además, se observó el refinamiento de los granos para muestras sometidas a temperaturas de TT de 800 °C. No se pudo obtener un buen revelado de la microestructura para muestras con TTs superiores a 800 °C, en las cuales se esperaba una recristalización de la microestructura.

6 TRABAJO A FUTURO

1. Encontrar la temperatura de inicio de la reversión vía mecanismo de corte (A'_s). La cual podría determinarse realizando ensayos de CDB a velocidades de calentamiento mayores que las usadas en la presente tesis. Si a partir de cierta velocidad de calentamiento la temperatura de inicio del pico endotérmico comienza a ser aproximadamente constante, dicha temperatura correspondería a A'_s . El inconveniente que se podría presentar al momento de tratar de determinar A'_s a través de CDB podría ser la velocidad máxima de calentamiento disponible en los equipos utilizados (100 °C/min). De ser necesarias velocidades de calentamiento mayores para determinar A'_s , se podría recurrir a realizar ensayos de dilatometría.
2. Determinar la temperatura de finalización de la reversión vía mecanismo difusional (A_f). Ésta podría ser determinada mediante ensayos termomagnéticos tal como lo hizo Tavares y col. en [13].
3. Mejorar los resultados obtenidos en cuanto al revelado de la microestructura del acero AISI 347, investigando en la literatura sobre otros reactivos y tiempos de ataque; además es recomendable incluir las muestras con resina conductora. Conocer la morfología de la austenita revertida es importante, ya que a través de ésta se puede identificar el mecanismo de reversión.

7 AGRADECIMIENTOS

- Doy gracias a mi familia por su apoyo incondicional y mantenerme motivado para poder realizar este postgrado.
- Al Instituto Jorge Sábato por abrirme sus puertas y a la Comisión Nacional de Energía Atómica por la beca otorgada para la realización de la maestría.
- Al Dr. Ricardo Carranza y al Dr. Manuel Iribarren, por su apoyo y consejos durante estos dos años.
- A mis compañeros de la maestría: Vicente, Gonzalo, Carla, Ignacio, Daiana, Florencia, Darío, Tadeo, Freddy, Axel, Augusto y Uriel por haberse convertido en mis amigos y hacer ameno el cursado de las clases y mi estadía en Argentina.
- A cada uno de los profesores de la maestría por los conocimientos impartidos.
- A mi director Javier Fava y codirectora Cristina Spinosa por los conocimientos impartidos, sus consejos y su dedicación en la dirección de este trabajo.
- A los miembros de la División IAMEND por su enorme predisposición a darme una mano cada vez que se los solicité y por su calidez humana. A la División IAMEND por proveer las muestras en estudio, y la preparación de las mismas como ser el laminado en frío y los tratamientos térmicos realizados en las mismas.
- A Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo de la División de Metalografía y Ensayos Termomecánicos por su gran ayuda y recomendaciones en las metalografías y mediciones de microdureza realizadas.
- A Gonzalo Zbihlei de la División de Microscopía Electrónica y Difracción por el apoyo brindado en el uso de la máquina de electroerosión.
- A Pablo Reynoso Peitsch de la División Transformaciones de Fase por los ensayos de calorimetría diferencial de barrido realizados y apoyo en el uso del software para el análisis de los mismos.
- A Adriana Domínguez de la División de Microscopía Electrónica y Difracción por su apoyo y paciencia en la obtención de micrografías.
- Alejandra Viviana Flores, Matías Dellagnolo y Ariel Gustavo Flores del Departamento de Tecnología de las Aleaciones de Circonio (CAE) por la ayuda brindada con el pulido en sílice coloidal, metalografías en general y micrografías con el MEB.
- A Lucas Pascual y José Mijares por la obtención de los análisis por microsonda de las muestras.
- A Sebastián Farinella del Sector de Soldadura por la soldar los alambres mediante soldadura laser a las muestras.
- A Esteban Bisignano del taller de la U. A. ENDE por la fabricación de los porta muestras para sujetar las muestras durante el desbaste y pulido.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Di Schino and J. M. Kenny, "Grain refinement strengthening of a micro-crystalline high nitrogen austenitic stainless steel", *Materials Letters*, vol. 57, pp. 1830-4, March 01 2003.
- [2] A. Di Schino and J. M. Kenny, "Grain size dependence of the fatigue behaviour of a ultrafine-grained AISI 304 stainless steel", *Materials Letters*, vol. 57, pp. 3182-5, July 01 2003.
- [3] D. L. Johannsen, A. Kyrolainen, and P. J. Ferreira, "Influence of annealing treatment on the formation of nano/submicron grain size AISI 301 Austenitic stainless steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 37, pp. 2325-38, August 01 2006.
- [4] J. Marengo and P. Alvarez, "Cuantificación del porcentaje de martensita alpha formado durante el maquinado de aceros inoxidable austeníticos de la serie 3xx", CNEA CNEA-NT 7/85, 1986.
- [5] P. A. J Talonnen, H Hänninen, "Comparison of different methods for measuring strain induced α' martensite content in austenitic steels", *Material Sciences and Technology*, vol. 20, pp. 1506-12, December 2004.
- [6] Available: <http://www.fischer-technology.com/en/united-states/knowledge/application-notes/galvanization-and-anodization/determination-of-the-martensite-content-in-steel-tanks-used-for-storing-liquid-hydrogen/>
- [7] J. Fava, C. Spinosa, F. Carabedo, and M. Ruch, "Medición de la cantidad de martensita inducida por deformación en aceros inoxidable austeníticos mediante un medidor comercial de ferrita-delta y mediciones de permeabilidad magnética", presented at the XI CORENDE, Neuquen, Argentina, 2017.
- [8] J. Fava, F. Carabedo, C. Spinosa, and M. Ruch, "Assessment of the amount of deformation induced martensite: a calibration curve for a commercial delta-ferrite gauge", presented at the ECNDT 2018, Gothenburg, Suecia, 2018.
- [9] J. Fava, C. Spinosa, and F. Carabedo, "Evaluación del contenido de martensita en aceros inoxidable austeníticos laminados en frío", Comisión Nacional de Energía Atómica IN-13-E-151-IM/16, 2016.
- [10] S. Lee, J. Choi, and W. Nam, "Hardening Behavior of a 304 Stainless Steel Containing Deformation-Induced Martensite during Static Strain Aging", *Materials Transactions*, vol. 50, pp. 926-9, April 2009.
- [11] F. Haeßner, R. Lesley, and A. Padilha, "Separation of Static Recrystallization and Reverse Transformation of Deformation-induced Martensite in an Austenitic Stainless Steel by Calorimetric Measurements", *ISIJ International*, vol. 43, pp. 1472-4, January 2003.
- [12] A. Knutsson, P. Hedström, and M. Odén, "Reverse martensitic transformation and resulting microstructure in a cold rolled metastable austenitic stainless steel", *Steel Research International*, vol. 79, pp. 433-9, 2008.
- [13] S. S. M. Tavares, D. Fruchart, and S. Miraglia, "A magnetic study of the reversion of martensite α' in a 304 stainless steel", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 307, pp. 311-317, July 07 2000.
- [14] C. Graham, L. Be, M. Citrin, D. Greenstein, and R. Xu, "Reversion of Martensite in 304 Stainless Steel Studied by Dilatometry and Calorimetry", *Journal of Material Sciences and Ingeneering*, vol. 07, pp. 434-7, January 2018.

- [15] P. L. Mangonon and G. Thomas, "Structure and properties of thermal-mechanically treated 304 stainless steel", *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 1, pp. 1587-94, June 1970.
- [16] G. Cios, T. Tokarski, A. Żywczak, R. Dziurka, M. Stępień, Ł. Gondek, *et al.*, "The Investigation of Strain-Induced Martensite Reverse Transformation in AISI 304 Austenitic Stainless Steel", *Metallurgical and Materials Transactions A* vol. 48, pp. 4999-5008, July 2017.
- [17] S. Ghosh, S. Jha, P. Mallick, and P. P. Chattopadhyay, "Influence of Mechanical Deformation and Annealing on Kinetics of Martensite in a Stainless Steel", *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 28, pp. 249-55, January 2012.
- [18] G. B. Olson and M. Cohen, "A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations", *Journal of the Less Common Metals*, vol. 28, pp. 107-18, July 01 1972.
- [19] T. Angel, "Formation of martensite in austenitic stainless steel", *Iron Steel Inst*, pp. 165-74, 1954.
- [20] M. S. S. Hecker, K. Staudhammer and J. Smith, "Effect of strain state and strain rate on deformation-induced transformation in 304 stainless steel: Part I. Magnetic measurements and mechanical behavior", *Metallurgical Transactions A*, vol. 13, pp. 619-26, April 1982.
- [21] J. Childress, S. H. Liou, and C. L. Chien, "Ferromagnetism in metastable 304 stainless steel with bcc structure", *Journal of Applied Physics*, vol. 64, pp. 6059-61, November 15 1988.
- [22] M. Beth Stearns, "Itinerant-3 d-electron spin-density oscillations surrounding solute atoms in Fe", *Physical Review B*, vol. 13, pp. 1183-97, February 01 1976.
- [23] M. von Heimendahl and G. Thomas, "Substructure + Mechanical Properties of TD-Nickel", Lawrence Berkeley National Laboratory LBNL Report #: UCRL-11260, February 01 1964.
- [24] J. Fava, C. Spinosa, M. Ruch, F. Carabedo, M. Landau, G. Cosarinsky, *et al.*, "Characterization of reverse martensitic transformation in cold-rolled austenitic 316 stainless steel", *Matéria (Rio de Janeiro)*, vol. 23, 2018.
- [25] L. J. van der Pauw, "A method of measuring resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape", *Philips Technical Review* vol. 20, pp. 220-24, 1958.
- [26] J. Fava, F. Carabedo, and C. Spinosa, "Determinación de conductividades eléctricas en aceros AISI 316 por el método de van der Pauw con evaluación de incertezas", Comisión Nacional de Energía Atómica IN-13-E-150-IN/16, 2016.
- [27] G. Cosarinsky, J. Fava, M. Ruch, and A. Bonomi, "Material Characterization by Electrical Conductivity Assessment Using Impedance Analysis", *Procedia Materials Science*, vol. 9, pp. 156-62, January 01 2015.
- [28] G. Cosarinsky, J. Fava, M. C. Ruch, M. Georgetti, and A. Bonomi, "Determinación de permeabilidades magnéticas en mediciones de corrientes inducidas", in *IX Congreso Regional de Ensayos no Destructivos y Estructurales (CORENDE) y Jornadas de Soldadura*, Mar del Plata, Argentina, 2013.
- [29] T. Theodoulidis and E. E. Kriezis, *Eddy current canonical problems (with applications to nondestructive evaluation)*, 2006.
- [30] C. Spinosa and M. Landau, "Puesta a punto de la preparación metalográfica de muestras de acero inoxidable AISI 304 con diferentes contenidos de martensita inducida por deformación.", CNEA IN-13-E-069-IM/16, 2017.
- [31] R. Naraghi, "Martensitic Transformation in Austenitic Stainless Steels", Masters Degree Project, Royal Institute of Technology, 2009.
- [32] M. C. Ruch, J. Fava, C. Spinosa, M. Landau, G. Cosarinsky, A. Savin, *et al.*, "Characterization of Cold Rolling-Induced Martensite in Austenitic Stainless Steels", presented at the 19th World Conference on Non-Destructive Testing, Munich, Germany, 2016.
- [33] *ASM Handbook*, Ninth ed. vol. 9: American Society for Metals, 2004.

- [34] D.-S. Leem, Y.-D. Lee, J.-H. Jun, and C.-S. Choi, "Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe–13%Cr–7%Ni–3%Si martensitic stainless steel", *Scripta Materialia*, vol. 45, pp. 767-72, October 10 2001.
- [35] J. Han and Y.-K. Lee, "The effects of the heating rate on the reverse transformation mechanism and the phase stability of reverted austenite in medium Mn steels", *Acta Materialia*, vol. 67, pp. 354-61, April 01 2014.
- [36] M. Shirdel, H. Mirzadeh, and M. H. Parsa, "Nano/ultrafine grained austenitic stainless steel through the formation and reversion of deformation-induced martensite: Mechanisms, microstructures, mechanical properties, and TRIP effect", *Materials Characterization*, vol. 103, pp. 150-61, May 01 2015.
- [37] P. Mallick, N. Tewary, S. Ghosh, and P. P. Chattopadhyay, "Microstructure-tensile property correlation in 304 stainless steel after cold deformation and austenite reversion", *Materials Science and Engineering A*, vol. 707, pp. 488-500, November 07 2017.
- [38] H. Shirazi, G. Miyamoto, S. Hossein Nedjad, H. Ghasemi-Nanesa, M. Nili Ahmadabadi, and T. Furuhashi, "Microstructural evaluation of austenite reversion during intercritical annealing of Fe–Ni–Mn martensitic steel", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 577, pp. S572-7, November 15 2013.
- [39] S.-J. Lee, Y.-M. Park, and Y.-K. Lee, "Reverse transformation mechanism of martensite to austenite in a metastable austenitic alloy", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 515, pp. 32-7, July 25 2009.
- [40] K. Tomimura, S. Takaki, and Y. Tokunaga, "Reversion Mechanism from Deformation Induced Martensite to Austenite in Metastable Austenitic Stainless Steels", *ISIJ International*, vol. 31, pp. 1431-7, 1991.
- [41] B. Lee, S. Millman, I. L. MacDougall, S. R. Keown, and B. B. Argent, "Enthalpy of the martensitic transformation in steels containing nickel and chromium.", *Metal Science*, vol. 11, pp. 261-71, 1977.
- [42] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Analytical Chemistry*, vol. 29, pp. 1702-6, November 01 1957.
- [43] P. Alvarez and A. Hey, "Endurecimiento por trabajado de aceros inoxidable austeniticos", CNEA CNEA-NT 3/83, 1983.