



ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN INVERSA DE LA MARTENSITA INDUCIDA POR DEFORMACIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

Msc. Lic. Jorge Salgado

Ciudad Universitaria, 6 de Noviembre 2019

INTRODUCCIÓN

- Los aceros inoxidables austeníticos de la serie AISI 3xx son metaestables.
- Si estos aceros son deformados en frio ocurre una transformación de fase inducida por deformación; de γ austenita a α ' martensita:

 $\gamma \rightarrow \alpha'$



MOTIVACIÓN

- Control de la microestructura para obtener un tamaño de grano ultrafino.
- Producir áreas localizadas de austenita en una estructura martensítica con el fin de lograr buena conformabilidad manteniendo una alta resistencia mecánica.
- Por lo tanto, es de interés conocer las temperaturas en que ocurre la transformación de reversión, así como caracterizar la morfología, la cristalografía y la cantidad de las diferentes fases presentes.

OBJETIVOS

- Caracterizar un conjunto de muestras de acero inoxidable austenítico AISI 3xx sometidas a TTs de recuperación de la fase austenita y con diferentes contenidos de martensita inducida por deformación.
- Encontrar las temperaturas de inicio y finalización de la reversión de la martensita a austenita.
- Entender el mecanismo de la transformación inversa de la martensita inducida por deformación (TIMID).
- Aplicar técnicas de las ciencias de materiales y métodos electromagnéticos de ensayos no destructivos al estudio de las muestras propuestas.

AISI	Fe	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Мо	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.

- Todas las muestras fueron tratadas térmicamente durante 1 hora a 1050°C en vacío para solubilizar y luego enfriadas en aire.
- Luego, fueron laminadas 63% a una temperatura de -70°C.
- Las dimensiones finales de cada muestra fueron (65 x 30 x 2.3) mm³.
- Las muestras laminadas fueron tratadas térmicamente en forma individual con el fin de recuperar parcialmente la fase γ.

MATERIALES A CARACTERIZAR

AISI 304		Al	SI 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 los tratamiento térmicos para las muestras de los aceros en estudio.

ASPECTOS BÁSICOS

TERMODINÁMICA

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

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

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

Elemento	Magnetización específica de saturación (m.e.s.) [1]
Hierro magnético	222 emu/g
Níquel en matriz de hierro	133 emu/g
Cromo en matriz de hierro	0 a -75.2 emu/g

Tabla 4: m.e.s. de los elementos ferromagnéticos presentes.

AISI	m.e.s. máxima (emu/g)	m.e.s. mínima (emu/g)	m.e.s. media (emu/g)
304	167	152	160
316L	161	148	155
347	167	154	161

Tabla 5: m.e.s. correspondiente a un 100% de fase martensita- α '.

[1] M.S. S. Hecker, K. Staudhammer and J. Smith, Metallurgical Transactions A 13 (1982) 619-626.

- Preparación 6 muestras para ensayos de saturación magnética. •
- Magnetómetro de muestra ovibradie Lake Shore 47400. *fracción m/m \alpha' = \frac{\pi}{valor teorico max.} = \frac{47400}{161} = 0.913* •
- ٠
- Campo magnético máximo de 20 kOe. •

Muestra	Temp. TT (°C)	m.e.s. (emu/g)	% m/m α'
AISI 347 M2	300	147.0±0.3	91±4
AISI 347 M7	800	34.31±0.01	21±1
AISI 347 M8	850	13.82±0.01	8.6±0.4
AISI 347 M11	1000	0.92±0.01	0.57±0.02
AISI 304 M8	800	41.85±0.01	26±1
AISI 304 M13	450	112.00±0.01	70±3

Tabla 6: m.e.s. y valores de α ' en % m/m.

AISI 304			AISI 316L			AISI 347		
Muestra	Temp.	α	Muestra	Temp.	α΄	Muestra	Temp.	α΄
	TT (°C)	(% m/m)		TT (°C)	(% m/m)		TT (°C)	(% m/m)
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: Valores de α ' en % m/m de todas las muestras.



Figura 1: Valores de α ' en % m/m de todas las muestras.

FERRITOSCOPIO

- Permite determinar la cantidad de ferrita- δ en aceros inox.
- Tiene una calibración que permite determinar el contenido de martensita-α' a través del factor de conversión propuesto en [2].



Figura 1: Fischer FMP30.



Figura 2: Principio de func.

CURVA DE CALIBRACIÓN FERRITOSCOPIO



$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$$
$$y = \% \alpha'$$
$$x = \% \text{ ferrita-} \delta$$

Lectura del ferritoscopio (ferrita- δ (% m/m))

Figura 3: Curva de calibración $y=\alpha'$ (%m/m) vs. ferrita- δ (% m/m).

x	<i>Y</i> ₀	A	R_{0}	R^2
$x = \text{ferrita-}\delta$	102±3	-102±3	-0.024±0.002	0.994

Tabla 8: Parámetros del ajuste no lineal de la curva de calibración.



Figura 4: Esquema de los contactos de una muestra.

Bajo ciertas condiciones, se demuestra en [3] que se cumple la siguiente ecuación trascendente:

$$f(\rho) = e^{\left(-\frac{\pi \cdot R_{ab,cd} \cdot d}{\rho}\right)} + e^{\left(-\frac{\pi \cdot R_{bc,da} \cdot d}{\rho}\right)} - 1$$
(2)

[3] L.J. van der Pauw, Philips Technical Review 20 (1958) 220-224.



Figura 5: Corriente I_{AB} , voltaje V_{DC} .

$$R_{ab,cd} = V_{DC} / I_{AB}$$



Figura 6: Corriente I_{BC} , voltaje V_{AD} .

$$R_{bc,ad} = V_{AD} / I_{BC}$$

- Fuente de corriente continua Sorensen DLM 20-30.
- Nanovoltímetro digital Keithley 2182A.



Figura 7: Montaje experimental para aplicar el método de Van der Pauw.



Figura 8: Conductividades AISI 3004Conductivitigedes AISC 316L vs temp. TTs de reversión temp. TTs de reversiónemp. TTs de reversión.

• Método inverso de corriente inducidas



Figura 11: Esquema del problema electromagnético.

$$G^{2}(\kappa r_{1}, \kappa r_{2}) = \bigotimes_{\kappa r_{1}}^{\kappa r_{2}} x J_{1}(x) dx = \frac{\pi}{2} x [J_{0}(x)\mathbf{H}_{1}(x) - J_{1}(x)\mathbf{H}_{0}(x)]_{x_{1}}^{x_{2}}$$
$$\lambda = \sqrt{\kappa^{2} + k^{2}}$$
$$k^{2} = j\omega\mu_{r}\mu_{0}\sigma$$

$$\Delta Z^{T,N} = \Delta Z^T / \omega L_0 \tag{4}$$

- Analizador de impedancias Solartron SI 1260.
- Rango de frecuencias 1kHz-1MHz.

$$\chi^{2}(\mu_{r}) = \sum_{k=1}^{31} \left\{ \left[\operatorname{Im}(\Delta Z^{E,N}(k)) - \operatorname{Im}(\Delta Z^{T,N}(k)) \right]^{2} / (W_{k})^{2} \right\}$$
(5)



Temperatura del T. T. ($^{\circ}$ C)

Figura 12: Permeabilidad magnética vs temp. TT, AISI 304.

AISI 304					
Muestra	Temp. TT (°C)	μ_r^*			
M2	300	32.4±0.8			
M3	350	29.4±0.6			
M4	400	35.6±0.9			
M5	500	17.3±0.3			
M6	600	10.7±0.2			
M7	700	2.92±0.03			
M9	850	1.97±.0.02			
M11	950	1.1±0.01			

Tabla 9: Permeabilidad magnética relativa efectiva, AISI 304.



Temperatura del T. T. ($^{\circ}$ C)

Figura 13: Permeabilidad magnética vs temp. TT, AISI 316L.

AISI 316L					
Muestra	Temp.	μ_{r}^{*}			
	$\Pi(C)$				
M1	200	6.2±0.2			
M2	300	5.8±0.2			
M3	400	5.3±0.2			
M4	500	2.75±0.06			
M5	600	1.83±0.01			
M6	700	1.35±0.01			
M8	850	1.15±0.01			

Tabla 10: Permeabilidad magnética relativa efectiva, AISI 316L.



Figura 14: Permeabilidad magnética vs temp. TT, AISI 347.

AISI 347						
Muestra	Temp.	μ_{u}^{*}				
	TT (°C)	• r				
M1	200	53±1				
M2	300	49±1				
M3	400	43±1				
M4	500	16.6±0.3				
M5	600	7.3±0.1				
M6	700	3.18±0.02				
M7	800	2.73±0.02				
M8	850	1.66±0.01				
M9	900	1.59±0.01				
M11	1000	1.03±0.01				

Tabla 11: Permeabilidad magnética relativa efectiva, AISI 347.



Figura 15: Curva de calibración y= α ' (% m/m) vs x= μ_r^* .

x	\mathcal{Y}_0	A	$R_{ m o}$	R^2
$x = \mu_r$	87±2	-91±2	-0.098±0.007	0.990

Tabla 9: Parámetros del ajuste no lineal de la curva de calibración.

- Setaram LabSys Evo.
- Vel. de calentamiento 10, 20 y 40 °C/min para AISI 304 y 316L.
- Vel. de calentamiento 4, 10, 20 y 40 °C/min para AISI 347.



Figura 16: Termograma ciclo completo, AISI 347, 20 °C/min.



Figura 16: Ampliación de la zona de la TIMID, AISI 347, 20 °C/min.

u (°C/min)	AISI 304		AISI 316L		AISI 347	
	A _s (°C)	A _f ′ (°C)	A _s (°C)	A _f ′ (°C)	A _s (°C)	A _f ′ (°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 10: Temperaturas de inicio y finalización del pico endotérmico.



Figura 16: Temperaturas de inicio y finalización del pico endotérmico en función de la velocidad de calentamiento.



Vel. de Calentamiento

Figura 16: Gráfico esquemático de la dependencia de As y Af con la velocidad de calentamiento.





V	AISI 304	AISI 316L	AISI 347
(°C/min)	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

Figura 17: Energía por unidad de masa de la TIMID en función de la velocidad de calentamiento. Tabla 11: Energía por unidad de masa de la TIMID en los tres aceros.



Figura 18: Energías de activación usando el método de Kissinger.

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

Tabla 12: Energía de activación de la TIMID en los tres aceros.

- Preparación general de las muestras: corte, inclusión en resina epoxi, desbaste con papeles de granulometría 220, 320, 400 y 600, pulido con paños grueso de 6 μm y fino de 1 μm pasta de diamante.
- Pulidora automática Buehler modelo Ecomet 250 pro, en una suspensión de sílice coloidal no cristalizable de 0.05 μm,



Figura 19: Muestra incluida para pulida electroquímico.



Figura 20: Muestra incluida en resina epoxi, soldada a un cilindro de acero inoxidable.

Reactivo	Composición
Aqua Regia con Metanol	25 ml HCl, 10 ml metanol y 7 ml HNO3
Poraha	1 parte HCl, 2 partes H ₂ O y
Deralla	1 g de K₂S₂O₅ por 100 ml de solución
Beraha II	1 parte HCl, 2 partes H ₂ O,
	1 -2 g de K₂S₂O₅ 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	60 ml de HNO ₃ y 40 ml de H ₂ O
(electroquímico)	
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 13: Reactivos de ataque utilizados.

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

Tabla 14: Resultados obtenidos en el revelado de la microestructura.

- Microscopio óptico (MO) Olympus BX60M, cámara Olympus DP20.
- Microscopio electrónico de barrido (MEB) marca FEI, modelo Inspect S-50.
- MEB marca FEI modelo QUANTA 200.



Figura 21: AISI 347 M4, temp. TT 500 °C, Beraha II, MO 200x.



Figura 22: AISI 347 M4, temp. TT 500 °C, Beraha II, MEB 3000x.



Figura 23: AISI 347 M7, temp. TT 800 °C, MEB 8000x contraste Z.

MICRODUREZA

- Microdurómetro Durimet marca Leitz Wetzlar.
- Punta de diamante, carga aplicada de 200 gf.



CONCLUSIONES

- La reversión ocurre mediante una superposición de los mecanismos difusional y el de corte.
- La reversión se inicia vía mecanismo difusional entre ~410-450 °C (A_s , temperatura de inicio del pico endotérmico). La temperatura de finalización del pico endotérmico (A'_F) fue determinada entre ~545-630 °C.
- La energía por unidad de masa del pico endotérmico asociado a la TIMID se determinó en un rango entre ~37-67 J/g, el cual depende de la velocidad de calentamiento.

CONCLUSIONES

- 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.
- Mediante ensayos de saturación magnética se logró cuantificar el contenido de martensita-a' en las muestras.
- Se midió la conductividad eléctrica con el método de van der Pauw.
- Se obtuvo la permeabilidad magnética relativa efectiva a través de un método inverso de corrientes inducidas. Se actualizo una curva de calibración que relaciona la permeabilidad magnética relativa efectiva con el contenido de martensita-a' de las muestras y que fue presentada en trabajos anteriores por miembros de la División IAMEND.

CONCLUSIONES

- Se agregaron puntos experimentales con el fin de actualizar una curva que relaciona las lecturas del ferritoscopio (ferrita-δ % m/m) con el contenido de martensita-α' de las muestras.
- Se determinó la microdureza Vickers en las muestras sometidas a distintas temperaturas de TTs de reversión.
- Previo a la reversión y en etapas tempranas de la misma, la microestructura del acero AISI 347 mostró granos de austenita previa alargados en la dirección de la laminación, dentro de los cuales se distribuía una estructura martensítica. También se observó el refinamiento de los granos para muestras sometidas a una temperatura de TT de 800 °C.

TRABAJO A FUTURO

- Encontrar la temperatura de inicio de la reversión vía mecanismo de corte (A'_s).
- 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.
- 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.

¿PREGUNTAS?

CENTRO ATÓMICO CONSTITUYENTES



REACTOR DE INVESTIGACIÓN RA1





Requisitos:

- Titulo de pregrado
- Inscripción
- Examen de admisión
- Entrevista
- Exámenes Médicos

http://www.isabato.edu.ar/

Documentos:

- Titulo de pregrado
- Historial Académico (Aprobadas y reprobadas)
- Partida de nacimiento
- Antecedentes Penales Internacionales
- Pasaporte
- Vacuna fiebre amarilla

Beca: - Exención del pago de aranceles

- Monto mensual de manutención

Duración:

- 2 años
- Inicia en febrero de cada año
- 1er año clases
- 2do año tesis

Investigación:

- Irradiación de materiales
- Difusión
- Corrosión
- Transformaciones de fase
- Óptica





Industria:



- Aeroespacial
- Paneles solares
- Degradación de materiales





Educación:

- Universidades
- Centros de formación técnica
- Certificaciones





GRACIAS POR SU ATENCIÓN