



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Determinación de la Temperatura de Inicio de
Transformación de la Martensita para Dos Aceros
Hipereutectoides por Medio de Análisis Térmico.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A:
BERNAL MORENO DIEGO IVÁN



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: BALBINA OJEDA RAMIREZ
VOCAL: Profesor: JOSE MANUEL BURELO TORRES
SECRETARIO: Profesor: CLARA SARAID FLORES ROSAS
1er. SUPLENTE: Profesor: DIEGO ENRIQUE GONZALEZ GONZALEZ
2° SUPLENTE: Profesor: EUSEBIO CANDIDO ATLATENCO TLAPANCO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA METALURIGICA, EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

I.Q.M. Clara Saraid Flores Rosas _____

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en M. Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco _____

SUSTENTANTE:

Diego Iván Bernal Moreno _____

ÍNDICE

Resumen	1
1. Introducción	2
1.1 Marco de trabajo	2
1.2 Justificación	3
1.3 Hipótesis	3
1.4 Objetivo general	3
1.5 Objetivos particulares.	3
2. Antecedentes	4
2.1 Definición de un tratamiento térmico	4
2.2 Tratamiento térmico de temple	5
2.2.1 Etapas del temple durante el enfriamiento.	5
2.3 La martensita como microconstituyente	6
2.4 Cinética de la transformación de la martensita	7
2.5 Diagramas de fases y diagramas TTT	8
2.6 Análisis térmico	10
2.7 Determinación de los puntos críticos por análisis térmico	11
2.8 Método dilatométrico para trazar diagramas TTT.	12
2.9 Análisis Térmico Diferencial para trazar Diagramas TTT	13
2.10 Clasificación de los aceros W1 y O1.	14
3. Metodología.	16
3.1 Materiales y reactivos	16
3.2 Equipos	16
3.3 Preparación de las probetas	18
3.4 Determinación de la composición química.	19
3.5 Implementación y desarrollo de los tratamientos térmicos.	20
3.5.1 Diseño del sistema de enfriamiento.	20
3.5.2 Tratamiento de Desglobulización	21
3.5.3 Determinación de la temperatura de austenización.	22
3.5.4 Determinación de la temperatura Ms	23
3.5.5 Validación de Ms.	24
4. Resultados y discusión para el acero W1	26
4.1 Composición química del acero W1	26
4.2 Microestructura resultante del tratamiento de desglobulización.	26

4.3	Análisis de curvas de calentamiento para determinar temperatura de austenización.	28
4.4	Determinación de la temperatura Ms de un acero W1 mediante análisis térmico.	31
4.5	Control estadístico de la calidad del proceso	35
4.6	Microestructura resultante del temple para determinar Ms	38
4.7	Dureza del acero W1	40
4.8	Validación de la temperatura Ms para el acero W1	41
4.8.1	Caracterización de los tratamientos isotérmicos a una temperatura superior a Ms (240°C)	42
4.8.2	Caracterización de los tratamientos isotérmicos a la temperatura Ms (210°C)	46
4.8.3	Caracterización de los tratamientos isotérmicos a una temperatura por debajo de Ms (180 °C)	48
4.9	Estudio de la dureza de los microconstituyentes en diferentes tratamientos térmicos.	52
5	Resultados y discusión para el acero O1	54
5.1	Composición Química del Acero O1.	54
5.2	Microestructura proveniente del tratamiento de desglobulización.	54
5.3	Determinación de la temperatura de austenización mediante curvas de calentamiento.	55
5.4	Determinación de la temperatura Ms de un acero O1.	58
5.5	Microestructura resultante del tratamiento térmico de temple para un acero O1	61
5.6	Dureza del acero O1	62
6.	Comparación de resultados entre ambos aceros.	64
7.	Conclusiones	67
8	Bibliografía.	68
9.	Anexos	70
9.1	Tabla de factores críticos de las gráficas de control	70
9.2	Tabla de distribución T Student	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama TTT de un acero AISI 4340, con 4.2% C, 0,78% Mn, 1,79 Ni, 0.80% Cr y 0,33% Mo. [4]	9
Figura 2. Clasificación principal de los métodos termoanalíticos y calorimétricos [7]	11
Figura 3. Curvas de enfriamiento determinadas por análisis térmico: a) enfriamiento normal; b) anomalías producidas por un cambio de fase; c) curva con cambio horizontal por cambio de estado en un metal puro. [8]	12
Figura 4. Curva de dilataciones y contracciones de una probeta en la determinación del diagrama TTT por método dilatométrico. [9]	13
Figura 5. Curva del diferencial de temperatura entre la muestra de interés y el patrón vs Temperatura obtenida de un ensayo por análisis térmico diferencial por el aparato Saladin- Le Chatelier [10]	14
Figura 6. Sistema de Soporte, A, forma y medidas de las probetas, B, esquema de la probeta montada con el termopar	18
Figura 7. Probeta con la que se realizó el ensayo de espectrometría de emisión atómica.	19
Figura 8. Sistema de Enfriamiento. A, se observa como la manguera va rodeando las paredes internas del reactor, B, se visualiza la manguera que se encuentra en el fondo del reactor en forma de espiral.	21
Figura 9. En la imagen A y B se observa la microestructura de llegada para el acero W1 y O1 respectivamente, se observa glóbulos de cementita inmersos en una matriz ferrítica, las piezas fueron atacadas con Nital 3 por 5 segundos, visualizadas a 2200X mediante MEB.	22
Figura 10. Diseño y Montado del Sistema para realizar el tratamiento térmico de temple.	24
Figura 11. Diagrama TTT para un acero W1 (1% C Steel). A= Austenita, B= Bainita, Ms= Inicio de la transformación Martensítica, M50= 50% de Martensita formada. [13]	25
Figura 12. Microestructura de un Acero W1 a 400X, atacada con Nital 3 y sometida a un tratamiento de desglobulización durante 5 horas a 930°C y enfriado al aire libre por 3 horas, Se observan colonia de perlita gruesa, fina y cementita.	27
Figura 13. Misma microestructura de la figura 14 proveniente del tratamiento de desglobulización a 13000X por microscopia electrónica de barrido, se observan láminas de ferrita y cementita que conforman la perlita, a su vez, se observa cementita delimitando la perlita.	28
Figura 14. Curva de calentamiento y enfriamiento para un acero W1, en la curva se observa la temperatura Ac1 y Acm, la pieza se dejó 15 minutos dentro de la mufla cuando se alcanzó los 930°C.	29
Figura 15. Gráfico de primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo de la curva de calentamiento de la figura 14	30
Figura 16. Curva de calentamiento vs su primera derivada con respecto al tiempo para un acero W1.	30
Figura 17. Curva de enfriamiento de un acero W1 obtenida al realizar un temple a una temperatura de austenización de 830°C durante 15 minutos y enfriada a 0°C en agua helada con aire insuflado.	32
Figura 18. Gráfico de la primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo de la curva de enfriamiento de la figura 17.	32
Figura 19. Curva de Enfriamiento de un acero W1 (curva negra) con su primera derivada (curva roja). Se indica con una línea azul la temperatura Ms.	33
Figura 20. Gráfico de la segunda derivada, de la curva de enfriamiento de la figura 17.	34
Figura 21. Gráfico de control de las distintas pruebas para la determinación de la temperatura de inicio de la transformación martensítica de un acero W1.	37
Figura 22. Microestructura de las piezas 6(A), 7(B) y (8(C), respectivamente producto de los tratamientos térmicos de temple, enfriadas en agua con hielo y aire insuflado a una temperatura de 0°C, se observa en todos los casos martensita y austenita retenida., Los cuadros rojos resaltan	

martensitas con su morfología acicular característica formando ángulos de 60°. Todas las piezas fueron atacadas con Nital 3 y visualizadas a 400X.	38
Figura 23. Microestructura de la pieza 8 observada por microscopia electrónica de barrido a 2000X, 5000X Y 10000X respectivamente, producto de un tratamiento térmico de temple, enfriada en agua con hielo y aire insuflado a una temperatura de 0°C, se observa en todos los casos martensita en forma de placa y austenita retenida. Todas las piezas fueron atacadas con Nital 3	39
Figura 24. Esquema general del perfil de dureza realizado a las diferentes probetas utilizadas para la determinación de la temperatura Ms, cada punto de color indica un sitio donde se midió dureza, el punto amarillo indica una medición en el centro de la pieza.	40
Figura 25. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 240°C por 40 minutos atacada con Nital 3 y visualizadas a 400X, se observan carburos precipitados en una estructura bainítica con morfología incierta, algunas bainitas en forma acicular se muestran formando su ángulo de 90° característico encerradas en los cuadrados rojos.	43
Figura 26. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 240°C por 40 minutos atacada con Nital 3 a 5500X, observada con microscopia electrónica de barrido, se observan bainitas formando distintos ángulos inmersas en diversos granos como las encerradas en el círculo verde, a la vez, aparecen granos de perlita y cementita bordeándola indicadas con círculos rojos.	44
Figura 27. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 240°C por 40 minutos atacada con Nital 3 a 10000X, observada con microscopia electrónica de barrido, se observan bainitas formando distintos ángulos inmersas en diversos granos.	45
Figura 28. Bainita Inversa de un acero Hipereutectoide. [18]	46
Figura 29. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 210°C por 40 minutos atacada con Nital 3 y visualizadas 400X, se observa la aparición de las primeras martensitas en una estructura bainítica, algunas martensitas en forma acicular se muestran formando su ángulo de 60° característico encerradas en los círculos verdes.	47
Figura 30. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 210°C por 40 minutos atacada con Nital 3 vistas a 10000X mediante microscopia electrónica de barrido, se observa la aparición de las primeras martensitas en una estructura bainítica, algunas martensitas en forma acicular se muestran formando su ángulo de 60° característico encerradas en los círculos azules.	48
Figura 31. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 180°C atacada con Nital 3 a 400X, se observa austenita retenida, carburos y martensítica.	49
Figura 32. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 180°C atacada con Nital 3 a 5000X mediante microscopia electrónica de barrido, se observa martensita inmersa en austenita retenida.	50
Figura 33. En la imagen A, se observa una microestructura de perlita y cementita proveniente de un tratamiento de desglobulización, en la imagen B, se observa una microestructura bainítica derivada un tratamiento isotérmico a 240°C, en la imagen C, se visualizan bainita y martensita originaria de un tratamiento isotérmico a 210°C, en la imagen D, se muestra una estructura completamente martensítica formada a partir de un tratamiento isotérmico a 180°C, todas las piezas fueron atacadas con Nital 3 y vistas a 400x.	51
Figura 34. En la imagen A, se observa una microestructura de perlita y cementita proveniente de un tratamiento de desglobulización, en la imagen B, se observa una microestructura bainítica derivada un tratamiento isotérmico a 240°C, en la imagen C, se visualiza bainita y martensita originaria de un tratamiento isotérmico a 210°C, en la imagen D, se muestra una estructura completamente martensítica formada a partir de un tratamiento isotérmico a 180°C, todas las piezas fueron atacadas con Nital 3 y observadas a 13000X, 10000X, 10000X y 10000X respectivamente mediante microscopia electrónica de barrido.	52
Figura 35. Microestructura de un Acero O1 a 5000X, atacada con Nital 3 y sometida a un tratamiento de desglobulización durante 5 horas a 930°C y enfriado al aire libre por 3 horas.	55
Figura 36. Curva de calentamiento para un acero O1, austenizada a 830°C por 15 minutos.	56
Figura 37. Gráfico de primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo de la curva de calentamiento de la figura 36	56

Figura 38. Curva de calentamiento vs su primera derivada con respecto al tiempo para un acero O1. _____	57
Figura 39. Curva de enfriamiento de un acero O1 obtenida al realizar un temple en agua helada con aire insuflado a 0°C desde una temperatura de austenización de 820°C durante 15 minutos. _____	58
Figura 40. Gráfico de la primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo de la curva de enfriamiento de la figura 39. _____	59
Figura 41. Curva de Enfriamiento de un acero W1 (curva negra) con su primera derivada (curva roja). Se indica con una línea azul la temperatura Ms. _____	59
Figura 42. Gráfico de la segunda derivada, de la curva de enfriamiento de la figura 39. _____	60
Figura 43. Micrografías de una acero O1 producto de un tratamiento térmico de temple en agua con hielo y aire insuflado a 0°C atacada con nital 3 observadas mediante microscopia electrónica de barrido. La imagen A se encuentra a 1000X, las fotografías B y C se encuentran a 2200X y se observan encerradas en los círculos verdes martensitas de listón, en la imagen D se observan solamente martensitas en forma de placa a 3000X. _____	62
Figura 44. Esquema general del perfil de dureza realizado a las diferentes probetas utilizadas para la determinación de la temperatura Ms, cada punto de color indica un sitio donde se midió dureza, el punto amarillo indica una medición en el centro de la pieza. _____	63
Figura 45. Diagrama TTT para un acero O1 con 0.88%C, 1.18%Mn, 0.26% Si, 0.50%Cr [19] _____	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de la AISI para diversos aceros grado herramienta [11]	15
Tabla 2. Materiales y Reactivos	16
Tabla 3. Equipos empleados.	17
Tabla 4. Rangos de composición química para los aceros W1 y O1 según AZO Materials. [12]	19
Tabla 5. Composición Química para un Acero W1.	26
Tabla 6. Temperaturas de inicio de la transformación martensítica para un acero W1.	35
Tabla 7. Durezas HRC de las piezas utilizadas para determinar la temperatura Ms con un intervalo de confianza del 95%.	40
Tabla 8. Propiedades de los aceites de cocina, en base a la revista del consumidor de octubre del 2013. [15]	41
Tabla 9. Dureza HRC de diferentes tratamientos térmicos realizados para un acero W1	53
Tabla 10. Composición química para el acero O1.	54
Tabla 11. Temperaturas de inicio de la transformación martensítica para un acero O1.	61
Tabla 12. Durezas HRC de las piezas utilizadas para determinar la temperatura Ms con un intervalo de confianza del 95%.	63
Tabla 13. Comparación de la temperatura Ms obtenida experimentalmente con las ecuaciones de Andrews, Carapella y diagramas TTT.	64

LISTADO DE SÍMBOLOS

Símbolo	
Ms	Temperatura a la cual comienza la transformación de la austenita a martensita.
Mf	Temperatura a la cual finaliza la transformación de la austenita a martensita
γ	Austenita
α	Ferrita
Fe ₃ C	Cementita
A _{cm}	Temperatura a la cual se completa la transformación de cementita en austenita durante el calentamiento
A _{c1}	Temperatura a la cual comienza la formación de austenita durante el calentamiento
A _{c3}	Temperatura a la cual se completa la transformación de ferrita en austenita durante el calentamiento
S	Desviación Estándar Muestral
X	Promedio
A ₂	Constante
R	Rango Muestral
LSC	Límite Superior de Control
LIC	Límite Inferior de Control

Resumen

Este trabajo propone el uso del análisis térmico para determinar la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s) para los aceros hipereutectoides W1 y O1. Este tipo de aleaciones se encuentran clasificados entre los aceros de grado herramienta y tiene un rango muy amplio en el contenido de carbono que puede llegar a poseer.

Inicialmente se realizó un tratamiento térmico de desglobulizado para eliminar la estructura globular de llegada del acero.

Se identificaron las temperaturas Ac_1 y A_{cm} , mediante el análisis de curvas de calentamiento para cada acero, con el propósito, de establecer una temperatura de austenización adecuada para realizar los tratamientos térmicos.

Posteriormente se ejecutaron diversas pruebas para determinar la temperatura M_s mediante tratamientos térmicos de temple.

Mediante un adquisidor de datos, se obtuvo lectura de las temperaturas durante el proceso de enfriamiento de las piezas durante el temple. A partir de los datos obtenidos, se construyeron curvas de enfriamiento con el propósito de identificar de manera gráfica puntos críticos durante el enfriamiento de la pieza. Para determinar la temperatura M_s , se calculó la primera y segunda derivada con respecto al tiempo de la curva de enfriamiento, realizando un análisis gráfico para identificar apropiadamente la temperatura M_s

Para comprobar que el método propuesto para determinar la temperatura M_s mediante el análisis térmico fue el correcto, se realizaron tratamientos isotérmicos por debajo y arriba de la temperatura M_s definida para el acero W1.

Se realizó un tratamiento isotérmico 30°C arriba de la temperatura M_s encontrada, como resultado de dicha experimentación, la microestructura resultante debería estar compuesta por Bainita, en contraste, se hizo un tratamiento isotérmico 30°C por debajo de M_s , buscando obtener una microestructura conformada por martensita.

Se tomó medida de la dureza para cada pieza de cada uno de los diferentes tratamientos térmicos con el propósito de relacionar tal propiedad mecánica con la microestructura resultante.

Finalmente, al obtener la microestructura esperada en todos los diversos tratamientos isotérmicos diseñados a partir de la temperatura M_s , se estableció que el método propuesto para determinar el inicio de la transformación martensítica.

1. Introducción

1.1 Marco de trabajo

Desde la antigüedad, los tratamientos térmicos han jugado un papel muy importante en el desarrollo de muchas civilizaciones. No obstante, hasta la revolución industrial fue que comenzaron diversos estudios para comprender los distintos fenómenos que ocurrían durante el proceso.

Para el inicio del siglo XX, estudiando el tratamiento térmico de temple, se encontró que el microconstituyente producto de este tratamiento tenía una morfología acicular, muy diferente a lo que se venía observando en el ramo de los aceros, este nuevo microconstituyente fue nombrado martensita en honor al metalurgista Adolfo Martens. Posteriores investigaciones, llegaron a la conclusión de que existe una temperatura fija a la cual se debe llegar en un tratamiento térmico para que inicie la transformación de la austenita en martensita. A esta temperatura se le conoció como la temperatura Ms, y su conocimiento empezó a jugar un papel muy importante en el diseño de tratamientos térmicos más adecuados y precisos para una amplia gama de aceros.

Hoy en día, desde el punto de vista metalúrgico, existe un amplio conocimiento sobre los diferentes fenómenos que ocurren en los tratamientos térmicos. No obstante, se siguen investigando métodos capaces de determinar la temperatura de inicio de la transformación martensítica para cualquier acero y que puedan ser utilizados por empresas dedicadas a ese ramo de la metalurgia.

En el caso de las compañías dedicadas a obtener aceros de alta dureza, con una microestructura martensítica o bainítica, conocer la temperatura Ms se vuelve un factor determinante para poder realizar un tratamiento térmico adecuado, que garantice la microestructura deseada con el menor costo posible.

La forma tradicional para obtener la temperatura Ms era por medio de ecuaciones en base a la composición química del acero, no obstante, con el paso del tiempo fueron surgiendo diferentes métodos para determinar el inicio de la transformación martensítica, así como diferentes técnicas que emplean el análisis térmico.

Para satisfacer las necesidades de la industria, diversas formas que emplean el análisis térmico han sido de gran utilidad en desarrollo de conocimiento, un ejemplo claro son diagramas TTT ampliamente utilizados por empresas para diseñar sus procesos. Desde su aparición, han sido una herramienta muy importante en la realización de tratamientos térmicos, asimismo, resumen todas las posibles transformaciones de la austenita en función de una temperatura y tiempo establecidos, además, ayudan a caracterizar la microestructura resultante de un tratamiento térmico. Industrias de todo el mundo se han basado en este tipo de diagramas para el diseño de tratamientos con el fin de modificar las propiedades mecánicas y satisfacer las necesidades de sus clientes.

En este trabajo se presenta un método que utiliza el análisis térmico para determinar la temperatura M_s en aceros hipereutectoides, empleando un análisis de la primera y segunda derivada de la curva de enfriamiento generada durante el tratamiento térmico de temple, con el objetivo, de establecer un método más empírico para la determinación de la temperatura M_s a diferencia de métodos teóricos como son las ecuaciones usadas para predecir la temperatura M_s .

1.2 Justificación

Anteriores trabajos han reportado que el análisis térmico es un método factible para identificar transformaciones de fases en aceros hipoeutectoides y hierros CADI. Sin embargo, este método no había sido aplicado en aceros hipereutectoides y no se tenía conocimiento si se pudieran identificar puntos críticos o si era posible determinar la temperatura M_s para este tipo de aleaciones.

Al no existir una vasta información sobre los aceros hipereutectoides, en específico, acerca de diagramas que permitan estudiar los tratamientos térmicos y resuman las posibles transformaciones de la austenita, este método se vuelve muy factible, económico y rápido para el diseño de tratamientos térmicos en industrias dedicadas a esta área de la metalurgia, sin importar que tipo de acero hipereutectoide sea o que composición química contenga.

1.3 Hipótesis

A partir de la aplicación del análisis térmico se puede determinar la temperatura M_s (inicio de la transformación de la austenita a martensita), asociada a las transformaciones de fase en estado sólido para los aceros W1 y O1, obteniendo una metodología para diferentes aceros hipereutectoides.

1.4 Objetivo general

Determinar la temperatura M_s para los aceros W1 y O1 mediante la aplicación del análisis térmico, utilizando gráficos de la primera y segunda derivada con respecto al tiempo de la curva de enfriamiento, generada durante el tratamiento térmico de temple.

1.5 Objetivos particulares.

- I. Potenciar el análisis térmico como un método factible para localizar la temperatura M_s para diferentes aceros
- II. Identificar la microestructura de cada acero y su correlación con su dureza.

2. Antecedentes

En este capítulo se presentan conceptos generales con respecto a los tratamientos térmicos en los aceros, de forma más específica, una descripción detallada del tratamiento térmico de temple.

Más adelante se habla acerca de los diagramas TTT, los microconstituyentes producto de las transformaciones sólido-sólido, e información acerca de aceros herramienta.

Además se explica en consiste el análisis térmico, las diversas técnicas que utilizan este método y los equipos y como esta técnica se puede utilizar para determinar la temperatura Ms

2.1 Definición de un tratamiento térmico

Un tratamiento térmico es un conjunto de operaciones combinadas de calentamientos y enfriamientos al que un metal se somete para cambiar su microestructura y por consiguiente sus propiedades, durante tiempos y temperaturas determinadas.

Pere Molera Solá, en su obra, tratamientos térmicos de los metales, define los tratamientos térmicos como *“un conjunto de ciclos de calentamientos y enfriamientos a que se someten los metales para modificar su microestructura y, por lo tanto, sus propiedades”* [1]. La microestructura durante un tratamiento térmico se modificará mediante reacciones de estado sólido- sólido, como un conjunto de ciclos de calentamiento y enfriamiento como lo menciona Pere Molera Solá, generando fases fuera del equilibrio diferentes a la inicial y con propiedades mecánicas totalmente distintas. Los cambios de fases debido a un tratamiento térmico tienen su fundamento termodinámico en los diagramas de equilibrio de fases y su fundamento cinético en los diagramas T.T.T y C.C.T.

Todo tratamiento térmico está compuesto por dos operaciones fundamentales: calentamiento y enfriamiento, sin embargo, existe un tercer factor que se ha de considerar en un tratamiento térmico para un acero, el tiempo de permanencia de una pieza a una cierta temperatura, ya sea durante el calentamiento o enfriamiento, jugará un papel muy importante en los resultados del proceso. Los tratamientos térmicos de los aceros se logran clasificar con base en la velocidad de enfriamiento con la que se trabaja, esta dependerá principalmente del medio de severidad que se utilice, ya que entre más severo sea el medio, la velocidad de enfriamiento será mayor. El tratamiento térmico de temple requiere la mayor velocidad de absorción de energía (enfriamiento súbito), los medios más comunes son aceite, agua y salmuera.

2.2 Tratamiento térmico de temple

Se denomina temple de un acero al tratamiento térmico que consiste en un enfriamiento súbito desde la temperatura de austenización hasta temperaturas menores de 0°C (dependiendo del material de trabajo) con una velocidad de enfriamiento constante y rápida, produciendo que el acero se endurezca considerablemente. A nivel microscópico el endurecimiento implica la formación del microconstituyente conocido como martensita.

La primera parte del tratamiento consiste en llevar al acero a la temperatura de austenización, calentando uniformemente por encima de A_{cm} o A_{c3} . La pieza debe permanecer un cierto tiempo a esta temperatura, con el fin de que todos los microconstituyentes presentes en el acero se hayan transformado homogéneamente en austenita. Sin embargo, el procedimiento se puede complicar cuando permanecen algunas partículas de carburos, que aún después de disolverse, subsisten por algún tiempo pequeñas cantidades de éstos en forma de heterogeneidad en la concentración de carbono en la austenita. Por esa razón, en los aceros que contienen una gran cantidad de elementos formadores de carburos, la austenización completa solo se logra a temperaturas más elevadas y un tiempo mayor.

Sin embargo, se debe procurar no sobrepasar el tiempo y temperatura, ya que las temperaturas demasiado elevadas y tiempos excesivos, amplían la tendencia de producir estructuras de grano grande, agrietamiento, distorsión, oxidación y descarburización.

La segunda etapa del tratamiento consiste en enfriar la pieza rápidamente, con el propósito de dificultar la transformación de la austenita a perlita, ferrita o cementita, y permitir la formación de un nuevo constituyente, la martensita. En algunas ocasiones también durante el temple puede quedar cierta proporción de austenita sin transformar, a este constituyente se le conoce como austenita retenida y se presenta cuando la reacción martensítica no se produce completamente.

El microconstituyente producto del temple, es la martensita, esta genera un alto endurecimiento de origen estructural. La distorsión de la red durante el tratamiento se observa como un desplazamiento de los planos, pasando adifusionalmente de una estructura fcc (face centered cubic) a una bct (body centered tetragonal), es decir, que no existe difusión al momento de que ocurre la transformación de austenita a martensita.

2.2.1 Etapas del temple durante el enfriamiento.

Al introducir una probeta de acero a alta temperatura en un medio líquido, tienen lugar una serie de etapas durante el enfriamiento de una pieza.

La primera etapa ocurre cuando se forma una capa de vapor del medio de enfriamiento inmediatamente después de que se sumerge; esta capa se forma en la superficie de la probeta debido a que la temperatura a la que se encuentra el

metal es muy alta, con respecto a la del medio de severidad. Durante esta etapa la transferencia de calor se efectúa por 2 mecanismos: conducción y radiación, al ser muy poco conductora la capa de vapor, dificulta el enfriamiento, por lo que es importante removerla con agitación.

Otros factores que influyen durante esta etapa son: la temperatura inicial del medio de enfriamiento, la temperatura de ebullición y la conductividad de su vapor.

La primera etapa de enfriamiento puede tener una mayor duración cuanto es mayor el desprendimiento de vapor, es decir, entre más bajo sea el punto de ebullición del medio, más volátil es el baño y liberará más vapor, mismo que dificultará el enfriamiento. La temperatura del baño también juega un rol importante, ya que entre más alta se encuentre, prolongará más esta primera etapa.

La segunda etapa se hace presente cuando la capa de vapor se desvanece, debido a que el metal se ha enfriado a una temperatura tal que la película de vapor ya no es estable. Durante esta etapa, la velocidad de enfriamiento aumenta considerablemente con respecto a la primera etapa y se denomina enfriamiento por transporte de vapor. Durante esta etapa el calor de vaporización y la viscosidad del líquido influyen considerablemente. El enfriamiento del acero es principalmente por convección, cuanto menos viscoso sea el líquido más intensas serán las corrientes de convección y más rápido será el enfriamiento.

Cuando la temperatura del metal desciende por debajo de la temperatura de ebullición del líquido de temple ocurre la tercera etapa, el enfriamiento se lleva a cabo por conducción y convección debido a que ya no se produce más vapor, sin embargo, el enfriamiento es lento debido a que la diferencia de temperatura entre el metal y el medio es pequeña.

2.3 La martensita como microconstituyente

Según Muñoz del Corral Francisco, en su obra, Temple del Acero, menciona que *“la martensita es una solución sólida intersticial en la que los átomos de C se encuentran en el centro de las aristas del cubo.”*^[2]. Cuando se produce un sobreenfriamiento rápido de la austenita impide la difusión del carbono debido a que la difusión no puede producirse a temperaturas bajas. Sin embargo, se origina una transformación adifusional durante el proceso, la estructura cristalina FCC de la austenita pasará a convertirse en una estructura centrada en el cuerpo como la de la ferrita, pero con algunas variaciones. El carbono que ahora se encuentra en la red de hierro α , ocupará la misma posición que cuando se encontraba en la red de la γ , esta variación afecta la red de la ferrita de tal manera que se dilata y se hace tetragonal como respuesta a la posición a la que se encuentra inmerso el carbono.

Esta nueva estructura cristalina se le conoce como BCT, en sus siglas en inglés, (body centered tetragonal) y es el tipo de estructura cristalina característica de las martensitas.

Este nuevo constituyente se visualizará a nivel microestructural en forma de placas, agujas o lanzas; Cuando el acero posee un contenido de carbono bajo o medio, la martensita tendrá una forma de listón, no obstante, si el acero tiene un alto contenido de carbono la martensita tendrá forma de placa. Las condiciones del tratamiento térmico de temple también influyen en el tamaño de la martensita; cuando la temperatura de austenización es muy alta, la agujas de las martensitas serán muy gruesas y habrá bastante austenita residual, empero, a bajas temperaturas de austenización las agujas de martensita serán muy finas.

2.4 Cinética de la transformación de la martensita

La martensita no se forma, como uno esperaría a una determinada temperatura, sino en un intervalo de temperaturas. La temperatura a la cual inicia la transformación, se le conoce como Ms, de sus siglas en inglés (martensite start), es decir, representa la fuerza de activación requerida para que se inicie la transformación por corte de la austenita. No obstante al llegar al punto Ms no significa que toda la austenita se transformó en martensita, se requiere que la temperatura siga decreciendo para completar la reacción.

De manera análoga la temperatura a la cual se obtiene el 100% de la martensita se le conoce como Mf, de sus siglas en inglés (martensite finish), que en muchas ocasiones no es tan fácil de identificar, diversos autores mencionan que nunca se obtiene el 100 %, siempre existirá un pequeño contenido de austenita inmersa en el acero conocida como austenita retenida.

Posteriores investigaciones llegaron a la conclusión que la transformación, depende principalmente de la composición química del acero. Esta transformación sucede a una temperatura constante, que puede representarse por una línea recta.

Existen diversas expresiones para determinar la temperatura Ms:

$Ms (^{\circ}F) = 930 - 570C - 60Mn - 50Cr - 30Ni - 20Si - 20Mo - 20W$ (Payson and Savage).

$Ms (^{\circ}F) = 925 X (1 - 0.620C) (1 - 0.092Mn) (1 - 0.033Si) (1 - 0.045Ni) (1 - 0.070Cr) (1 - 0.029Mo)(1 - 0.018W)(1 - 0.120Co)$ (Carapella).

$Ms (^{\circ}F) = 512 - 453C - 16.9Ni + 15Cr - 9.5Mo + 217(C)^2 - 71.5(C) (Mn) - 67.6(C)(Cr)$ (Andrews).

Las ecuaciones en general expresan que los elementos C, Mn, V, Cr, Ni, Cu, Mo, W tienen a disminuir la temperatura Ms, siendo el C el elemento que más afecta en la temperatura de transformación a martensita, es decir, a mayor contenido de carbono la temperatura Ms disminuirá.

No obstante, cabe destacar que los resultados de estas ecuaciones para aceros hipereutectoides son muy distintos a los reportados en los diagramas TTT, por lo cual, fue necesario buscar otras alternativas para determinar la temperatura Ms en este tipo de aceros.

La identificación de la temperatura M_s es muy importante por diversos factores; Cuando se quiere obtener una estructura completamente bainítica, el conocer M_s dará información acerca de la temperatura a la cual no se debe sobrepasar para que el objetivo se cumpla. De manera análoga, te permitirá asegurar una estructura totalmente martensítica o en general poder predecir la fracción de volumen de martensita formada a una temperatura dada, ya que puede variar dependiendo de la composición química.

En la industria también tener el conocimiento sobre M_s ayuda a que los tratamientos térmicos sean exitosos y rentables, como poder elegir el medio de enfriamiento correcto para evitar defectos como grietas y optimizar costos.

2.5 Diagramas de fases y diagramas TTT

Un diagrama de fases al equilibrio es una representación gráfica de la distribución de las fases presentes a una cierta temperatura y composición. Para construirlo, el proceso más utilizado es mediante la obtención de curvas de enfriamiento y calentamiento, estas quedan definidas como una serie de valores de temperatura en función del tiempo y la velocidad con la que se calienta o enfría el metal, debe ser lo más lento posible, alrededor de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Cuando se requiere obtener información acerca de las fases presentes fuera del equilibrio, es decir, a una velocidad de enfriamiento o calentamiento mayor de un $1^\circ\text{C}/\text{min}$, se tiene que recurrir a los diagramas de transformaciones isotérmicas de la austenita.

Jose M. Lasheras enuncia en su libro, Tecnología de Acero, que: *“En 1930 los metalurgistas Bain y Davenport. De la United States Steel Corporation Research Laboratory, estudiando la transformación de la austenita a temperaturas constantes, idearon un diagrama que denominaron TTT (Transformation Time Temperature), que constituye el auxiliar más valioso para el estudio de los tratamientos térmicos, habiéndose incluso desarrollado gracias a él los tratamientos isotérmicos de gran aplicación en la industria moderna.”*^[3].

El diagrama TTT de transformación isotérmica está compuesto por las temperaturas de transformación en el eje de las ordenadas tal y como se observa en la figura 1. El tiempo en que dura una transformación se representan en el eje de las abscisas y se representa en escala logarítmica, partiendo desde un instante muy pequeño pero nunca desde cero.

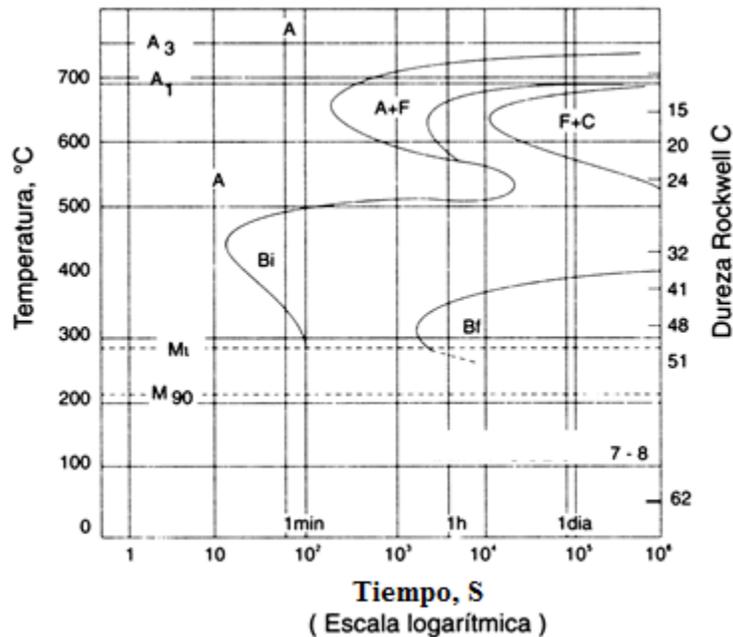


Figura 1. Diagrama TTT de un acero AISI 4340, con 4.2% C, 0,78% Mn, 1,79 Ni, 0.80% Cr y 0,33% Mo. [4]

Las curvas de los diagramas generalmente siempre tienen forma de S, comúnmente reciben el nombre de curvas de las S. Del lado izquierdo de la curva, todo el acero se encuentra en la fase austenítica, del lado derecho de la curva, la transformación ha terminado, es decir, toda la austenita se ha transformado en otros microconstituyentes.

Jose M. Lasheras menciona en su libro, Tecnología de Acero, que: “De acuerdo a Morris Cohen se propuso completar el diagrama TTT con 2 líneas horizontales: Ms, que representa la temperatura de iniciación de la transformación de la austenita a martensita, y otra línea, Mf, que representa la temperatura de fin de transformación. Entre las 2 líneas pueden interpolarse las correspondientes a las temperaturas en que se ha transformado un 25, 50 y 75 % de la transformación”. [5]

La primera manera en la que se llevó a cabo el trazado de un diagrama TTT fue utilizando el método discontinuo. Este método se basa en preparar una serie de probetas de la pieza problema, se austenizan a una temperatura arriba de A_{cm} o A_{c3} , dependiendo del tipo de acero a ensayar por un determinado tiempo. Posteriormente se introducen las probetas rápidamente en un baño de sales o de metal fundido a una temperatura constante. La temperatura del baño se encontrará entre una temperatura menor a A_{c1} (723°C aproximadamente) y la temperatura ambiente. La transformación que sufre la austenita debido al baño a temperatura constante, en otros microconstituyentes dependerá del metal y de la temperatura.

Al cabo de unos instantes las probetas se comenzarán a sacar en intervalos de tiempo determinados, enfriando en algún medio de severidad como salmuera. Con

esta operación, la austenita residual, es decir, la que no se llegó a transformar por el baño de sales, se transformara evidentemente en martensita.

Las probetas se examinarán en el microscopio con la finalidad de evaluar la relación de los diferentes microconstituyentes, dicho de otro modo, qué porcentaje existe de los productos de la transformación isotérmica, y cuanto de la transformación martensítica. Lo que resulta fácil de determinar es el tiempo del principio de la transformación martensita, pues la probeta que lo marque estará compuesta totalmente por Martensita, mientras que la probeta que señale el tiempo final de la transformación no tendrá ninguna traza de Martensita.

El proceso se vuelve a repetir a una temperatura diferente del baño isotérmico, se obtendrán otros diferentes puntos de la curva. El proceso continua hasta completar toda la curva. Para la construcción de estos diagramas es necesario determinar con toda precisión las temperaturas a que tienen lugar los cambios de estructura o alotrópicos de los metales durante su calentamiento o enfriamiento, todas estas determinaciones se estudian mediante el análisis térmico.

2.6 Análisis térmico

Según Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimétrico (ICTAC) define el análisis térmico como: *“el grupo de técnicas en las cuales las propiedades de una muestra son monitorizadas frente al tiempo o frente a la temperatura, mientras que la temperatura de la muestra, en una atmosfera específica, es programada. Pudiendo ser programada en calentamiento o enfriamiento a una velocidad fija o variable. Recibe distintos nombres atendiendo a la propiedad que se mida, si se mide calor tenemos la calorimetría, si medimos la masa, tenemos la termogravimetría, el volumen la dilatometría, etc.”* [6]. Este se realiza mediante la medición precisa de temperaturas ya sea con termopares o pirómetros, y la ayuda de aparatos especializados se determina los puntos críticos donde ocurren los cambios alotrópicos.

La principal clasificación de los métodos de análisis térmico es debida al cambio de las propiedades de la muestra sometida al estudio. En la figura 2 se puede ver la clasificación de los principales métodos termoanalíticos.

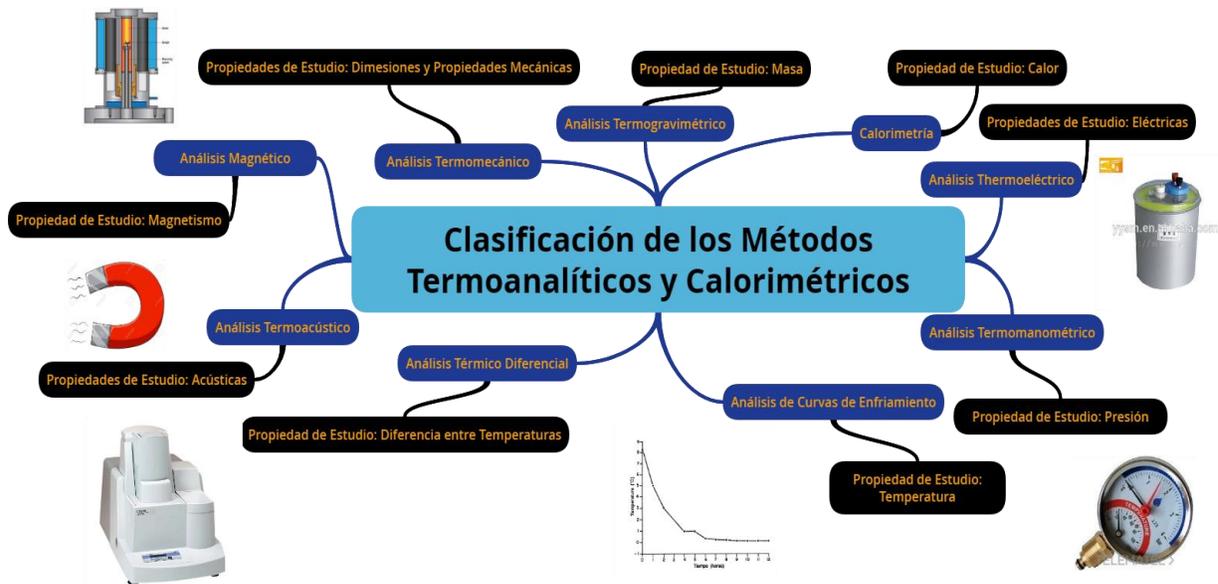


Figura 2. Clasificación principal de los métodos termoanalíticos y calorimétricos [7]

Dentro del estudio de los tratamientos térmicos, posteriores investigaciones, emplearon diversos métodos que utilizaron el análisis térmico para poder trazar diagramas TTT. El método más utilizado para la realización de un diagrama TTT es la dilatometría, hoy en día muchos de los diagramas de transformación isotérmica existentes fueron trazados por este método.

2.7 Determinación de los puntos críticos por análisis térmico

Cuando aparece un cambio en la constitución de la pieza, es decir, cuando se atraviesa un punto crítico, se produce un desprendimiento de calor si se enfría; en cambio, sí se calienta la pieza, experimentará una absorción; Estos cambios tienen su fundamento en el Principio de Le Chantelier, el cual establece que cuando se produce una perturbación en un sistema de equilibrio, las condiciones varían de tal forma que contrarresten dicha perturbación. Esta serie de anomalías se verán reflejadas en una curva de temperatura vs tiempo. Si se trata de un cambio de constitución en un pieza, es decir, un cambio de fase, la variación de la curva no tendrá una determinada forma, sin embargo, si se trata de un punto durante la solidificación de un metal puro, la curva será paralela al eje del tiempo, tomando una forma horizontal tal y como se observa en la figura 3.

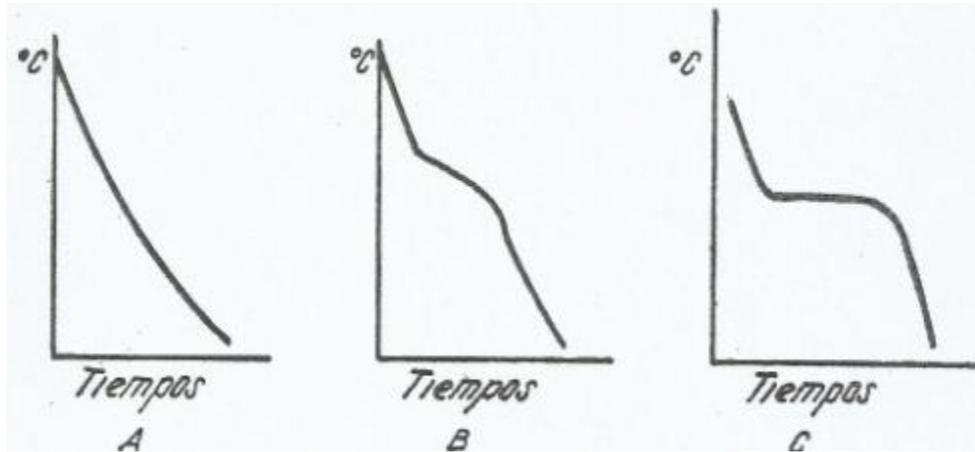


Figura 3. Curvas de enfriamiento determinadas por análisis térmico: a) enfriamiento normal; b) anomalías producidas por un cambio de fase; c) curva con cambio horizontal por cambio de estado en un metal puro. [8]

2.8 Método dilatométrico para trazar diagramas TTT.

Este método se basa en la variación del volumen que experimenta una probeta al calentarla o enfriarla. Cuando en la experimentación, ya sea durante el calentamiento o enfriamiento de la probeta pasa por un punto crítico, hay un cambio en su coeficiente de dilatación que se observa por un sistema que depende del aparato utilizado, el más empleado para determinar los puntos críticos por este método es el dilatómetro con indicador de cuadrante.

Este aparato está compuesto de un tubo de cuarzo, en cuyo interior se coloca un pirómetro o un termopar y una barra de la aleación. La barra está apoyada por un extremo en el fondo de la funda de cuarzo, y en otro a través de una pequeña barra, también de este cerámico. Se aumenta la temperatura de la probeta introduciendo el tubo de cuarzo en un horno de temperatura regulable a voluntad, midiendo la dilatación de la probeta con las indicaciones del comparador.

La contracción que experimenta el metal al enfriarse y la dilatación que experimenta al transformarse la austenita se registra en un gráfico, obteniendo curvas similares a la de la figura 4.

Este mismo procedimiento se repite con otras probetas a diferentes temperaturas del baño de sales, dando como resultado los tiempos de inicio y final de la transformación de la austenita.

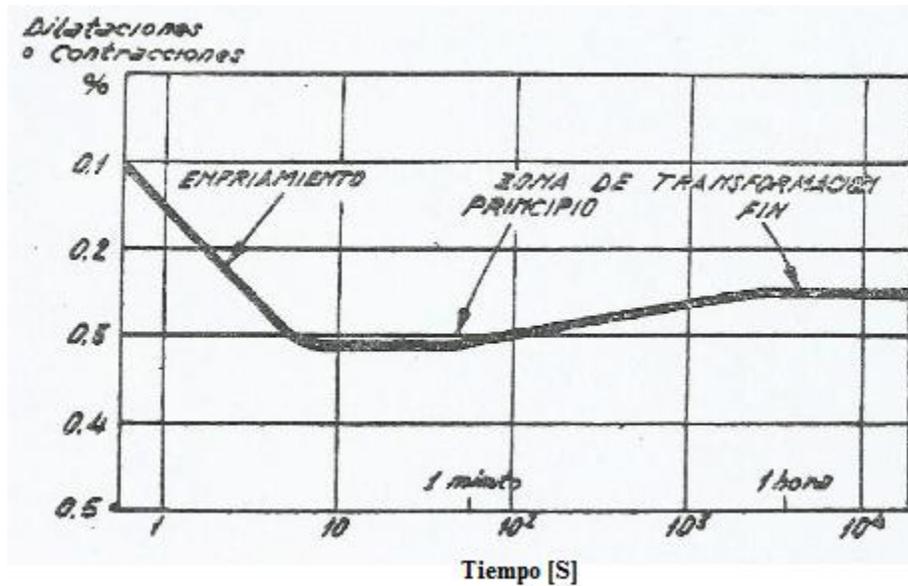


Figura 4. Curva de dilataciones y contracciones de una probeta en la determinación del diagrama TTT por método dilatométrico. [9]

2.9 Análisis Térmico Diferencial para trazar Diagramas TTT

Este método es más utilizado cuando se quieren estudiar cuestiones cinéticas de las transformaciones de los aceros, utiliza una probeta de referencia que no posee puntos críticos o que no van a reaccionar dentro del rango de temperaturas considerado en el ensayo, como pueden ser aceros austeníticos al cromoníquel. La finalidad de emplear una probeta auxiliar es para que en un determinado momento del proceso, la pieza absorba o libere energía y dé como resultado, que se genere una diferencia de temperatura (ΔT) entre muestra de interés y la probeta de referencia.

Los cambios de temperatura durante el experimento se pueden visualizar en un gráfico de ΔT vs tiempo o ΔT vs Temperatura.

En la figura 5 se observa una gráfica de la diferencia de temperaturas entre la muestra de interés y el patrón vs Temperatura, cuando la pieza desprende o absorbe mucho calor debido a una transformación de fase, se produce un alto gradiente de temperatura; y se puede visualizar adecuadamente a que temperatura ocurre algún cambio de fase en este tipo de gráficos.

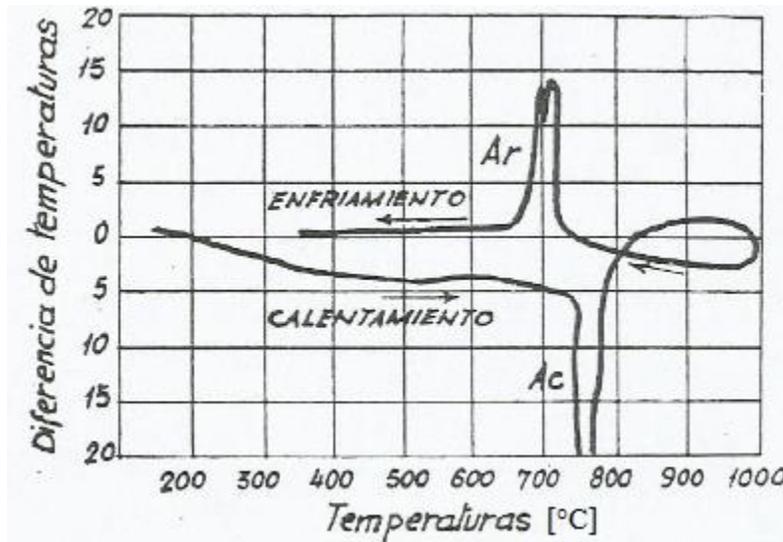


Figura 5. Curva del diferencial de temperatura entre la muestra de interés y el patrón vs Temperatura obtenida de un ensayo por análisis térmico diferencial por el aparato Saladin- Le Chatelier [10]

2.10 Clasificación de los aceros W1 y O1.

Existen diversas formas para clasificar a los aceros, las formas más empleadas son:

- Proceso de manufactura
- Uso y/o aplicación
- Contenido de carbono
- Composición química

El contenido de carbono juega un papel muy importante al momento de clasificarlos, cuando el contenido es menor a 0.76%, se encuentra dentro de los aceros hipoeutectoides, en contraste, los que poseen un porcentaje mayor a 0.76 se encuentran clasificados dentro del rango de los hipereutectoides. Cuando un acero tiene un contenido de 0.76%, se dice que se encuentra en composición eutéctica y está clasificado con un acero eutectoide.

Todos los aceros, incluidos el O1 y W1 no tienen un porcentaje fijo de contenido de C, siempre se reportan rangos específicos de los elementos que conforman la composición química.

Los rangos del % de C de ambos materiales se encuentran arriba de la composición eutéctica, por lo tanto, estos se encuentran dentro de los hipereutectoides.

No obstante, esos se pueden clasificar de otra manera, ya que se encuentran dentro del grupo de los aceros herramienta.

Estos son usados principalmente para fabricar y maquinar otros materiales, por lo tanto, están diseñados para tener alta dureza y mucha durabilidad en condiciones de servicio, además, la mayoría de este tipo tienen un alto contenido de elementos aleantes.

Los aceros herramienta tienen una cierta clasificación y nomenclatura según la American Iron and Steel Institute (AISI). Los que en su nomenclatura, tienen al principio, una letra W, es debido a que el medio de severidad ideal para realizar un tratamiento térmico de temple es el agua y tienen la más baja templabilidad dentro de todos los de grado herramienta debido a que tienen los contenidos más bajos de elementos de aleación.

Existen 3 tipos de aceros herramienta que se emplean para realizar trabajo en frío, los tipo A, D, y O, estos tienen altos contenidos de carbono para obtener alta dureza, resistencia al desgaste y buena templabilidad. Este tipo de aleaciones tienen altos contenidos de elementos de aleación, tal y como se observa en la tabla 1, afectando de manera importante en la templabilidad.

Los clasificados dentro de los grupos O y A, al igual de los W, su nomenclatura proviene de su medio ideal de temple, en el caso de la familia O es el aceite del inglés oil, mientras que para los A su medio ideal es el aire.

En la tabla 1, se muestra una clasificación general de los aceros con el rango de composición química específica para cada uno. Se observa que en la mayoría de los casos, a mayor contenido de carbono y del resto de los elementos aleantes que conforman cada uno de los aceros, en su nomenclatura, va a ir aumentando el número de designación subsecuente a la letra de cada uno.

Tabla 1. Composición química de la AISI para diversos aceros grado herramienta [11]

Designation		Composition* (%)								
AISI	UNS	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
Oil-hardening cold-work steels										
O1	T31501	0.85-1.00	1.00-1.40	0.50 max	0.40-0.60	0.30 max	—	0.40-0.60	0.30 max	—
O2	T31502	0.85-0.95	1.40-1.80	0.50 max	0.50 max	0.30 max	0.30 max	—	0.30 max	—
O4	T31506	1.25-1.55 ^a	0.30-1.10	0.55-1.50	0.30 max	0.30 max	0.20-0.30	—	—	—
O7	T31507	1.10-1.30	1.00 max	0.60 max	0.35-0.85	0.30 max	0.30 max	1.00-2.00	0.40 max	—
Shock-resisting steels										
S1	T41901	0.40-0.55	0.10-0.40	0.15-1.20	1.00-1.80	0.30 max	0.50 max	1.50-3.00	0.15-0.30	—
S2	T41902	0.40-0.55	0.30-0.50	0.90-1.20	—	0.30 max	0.30-0.60	—	0.50 max	—
S5	T41905	0.50-0.65	0.60-1.00	1.75-2.25	0.50 max	—	0.20-1.35	—	0.35 max	—
S6	T41906	0.40-0.50	1.20-1.50	2.00-2.50	1.20-1.50	—	0.30-0.50	—	0.20-0.40	—
S7	T41907	0.45-0.55	0.20-0.90	0.20-1.00	3.00-3.50	—	1.30-1.80	—	0.20-0.30 ^b	—
Low-alloy special-purpose tool steels										
L2	T81202	0.45-1.00 ^a	0.10-0.90	0.50 max	0.70-1.20	—	0.25 max	—	0.10-0.30	—
L6	T81206	0.65-0.75	0.25-0.80	0.50 max	0.60-1.20	1.25-2.00	0.50 max	—	0.20-0.30 ^a	—
Low-carbon mold steels										
F2	T51602	0.10 max	0.10-0.40	0.10-0.40	0.75-1.25	0.10-4.50	0.15-0.40	—	—	—
P3	T51603	0.10 max	0.20-0.60	0.40 max	0.40-0.75	1.00-1.50	—	—	—	—
P4	T51604	0.17 max	0.20-0.60	0.10-0.40	4.00-5.25	—	0.40-1.00	—	—	—
P5	T51605	0.10 max	0.20-0.60	0.40 max	2.00-2.50	0.35 max	—	—	—	—
P6	T51606	0.05-0.15	0.35-0.70	0.10-0.40	1.25-1.75	3.25-3.75	—	—	—	—
P20	T51620	0.28-0.40	0.60-1.00	0.20-0.80	1.40-2.00	—	0.30-0.55	—	—	—
P21	T51621	0.18-0.22	0.20-0.40	0.20-0.40	0.50 max	3.90-4.25	—	—	0.15-0.25	1.05-1.25Al
Water-hardening tool steels										
W1	T72301	0.70-1.50 ^a	0.10-0.40	0.10-0.40	0.15 max	0.20 max	0.10 max	0.15 max	0.10 max	—
W2	T72302	0.85-1.50 ^a	0.10-0.40	0.10-0.40	0.15 max	0.20 max	0.10 max	0.15 max	0.15-0.35	—
W5	T72305	1.05-1.15	0.10-0.40	0.10-0.40	0.40-0.60	0.20 max	0.10 max	0.15 max	0.10 max	—

3. Metodología.

Para determinar la temperatura Ms, se estableció un método que consistió principalmente en 3 partes.

La primera parte radicó en la preparación de probetas, en la segunda parte se realizó un análisis químico con el fin de conocer la composición química de cada uno de los aceros y finalmente, en la tercera parte, se llevó a cabo el desarrollo de los diferentes tratamientos térmicos necesarios para conocer la temperatura Ms y validarla.

3.1 Materiales y reactivos

Durante toda la experimentación se utilizaron diversos materiales y reactivos que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Materiales y Reactivos

Barras de Aceros O1 y W1 provenientes de Aceros Carpenter	Tornillos de 1/8 de pulgada
Machuelos de 1/8 de pulgada	2 Termopares tipo K de 20 cm
Alúmina de 1 micra	2 Termopares tipo K de 40 cm
Desarmador plano	5 metros de manguera de PVC
Manteca de Cerdo	1 recipiente de polipropileno de 1 litro
Lijas de Agua	Paño Microcloth
Limpiador Ultrasónico	Pintura de Zirconio
Nital 3	Acetona
3 litros de Aceite vegetal 1-2-3	Alcohol etílico
Cubeta de Plástico de 10 litros	Brocas de 1/16 y 1/8 de pulgada
Soporte Universal	2 vasos de precipitado
Guantes de Nitrilo	Pintura de grafito
Termómetro de Mercurio	Hielo
Agua Destilada	Resina
Baquelita	Vernier Analógico

3.2 Equipos

Para determinar la temperatura Ms por medio del análisis térmico, se utilizaron varios dispositivos que se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Equipos empleados.

Equipo	Especificaciones	Imagen
Microscopio Electrónico de Barrido	Equipo: MEB-JCM600 PLUS Marca: JEOL	
Durómetro Micro Vickers	Serie: HMV-G Marca: Shimadzu	
Parrilla	Marca: Benchmark	
Taladro	Marca: Leon Weill. S.A.	
Cortadora	Serie: 304-A-1439 Marca: Buehler LTD Volts: 220 AMPS: 15.3	
Mufia	Equipo: Thermolyne Marca: Thermo Scientific	
Sistema de Adquisición de Datos	Tarjeta: NI cDAQ-9184 Marca: Nacional Instruments	

3.3 Preparación de las probetas

Se llevaron a cabo las siguientes actividades para obtener las probetas:

1. Se adquirieron barras de acero W11 y O1 respectivamente de la distribuidora de aceros CARPENTER.
2. Se realizó una metalografía del material de llegada con el fin de observar la microestructura, ya que en la mayoría de este tipo de acero se someten a un tratamiento de globulización con el fin de que los aceros ganen maquinabilidad.
3. Se cortaron las barras en probetas con un espesor de 7.2 milímetros, cada barra poseía un diámetro 13mm.
4. Se taladraron las piezas con una broca de 1/16 de pulgada con el fin de crear una cavidad para que el termopar entrara y pudiera medir la temperatura en el centro.
5. De manera análoga se perforo otro agujero con una broca de un 1/8 de pulgada con el propósito de que un tornillo se introdujera para dar soporte al termopar y así evitar que este saliera al momento de llevar a cabo los tratamientos térmicos.
6. Se maquinó cuerda a cada pieza utilizando un machuelo y manteca de cerdo como lubricante para que los tornillos pudieran entrar adecuadamente y cumplir apropiadamente con su función.

En la figura 6 se observa un esquema del sistema de soporte establecido para la correcta lectura de la temperatura en el centro de las piezas; el tornillo nunca queda a la mitad de la probeta, para evitar que jamás toque la punta del termopar con el propósito de que no tome lectura y registre datos de otro material.

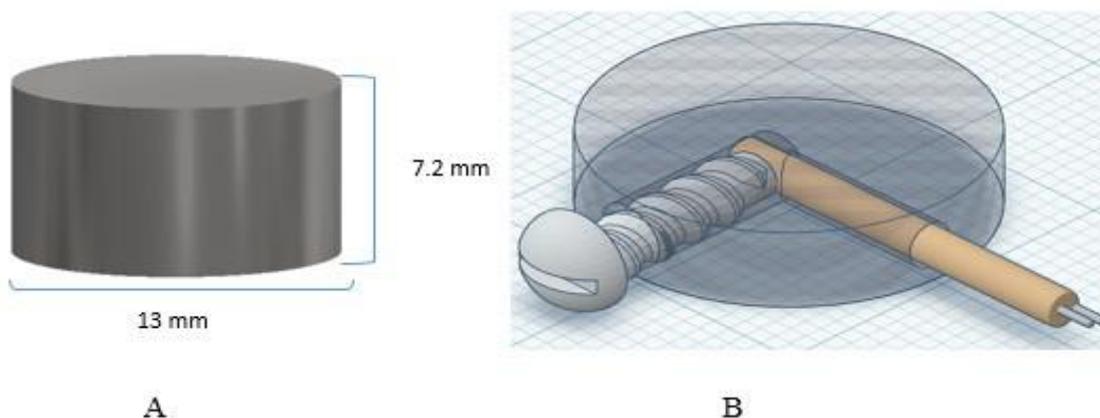


Figura 6. Sistema de Soporte, A, forma y medidas de las probetas, B, esquema de la probeta montada con el termopar

3.4 Determinación de la composición química.

Se realizaron los siguientes pasos para obtener el análisis químico de los aceros:

1. Se cortaron las barras de con el fin de obtener piezas de 6 cm de altura
2. Se laminaron las probetas hasta que cumplieran con el área necesaria para que se pudiera llevar a cabo el ensayo tal y como se observa en la figura 7.
3. Se realizó un análisis químico por espectrometría de emisión atómica



Figura 7. Probeta con la que se realizó el ensayo de espectrometría de emisión atómica.

Los aceros W1 y O1 tienen rangos de composición química establecidos, en la tabla 4 se muestran los límites en composición de dichos aceros. Si la empresa los fabricó bajo las normas de calidad, estos tendrán una composición química dentro de los rangos establecidos.

Tabla 4. Rangos de composición química para los aceros W1 y O1 según AZO Materials. [12]

Composición Química para un Acero W1									
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
(\bar{X}) [%]	0.7-1.50	0.10-0.40	0.10-0.40	0.025	0.025	0.15 máx.	0.1 máx.	0.2 máx.	-
Elemento	Co	Cu	V	W					
(\bar{X}) [%]	-	0.2	0.1 máx.	0.15 máx.					
Composición Química para un Acero O1									
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
(\bar{X}) [%]	0.85-1	0.5 máx.	1.0-1.40	0.03 máx.	0.03 máx.	0.4-0.6	-	0.3 máx.	-
Elemento	Co	V	W						
(\bar{X}) [%]	-	0.30 máx.	0.40-0.60						

3.5 Implementación y desarrollo de los tratamientos térmicos.

Para la determinación y validación de la temperatura Ms se hicieron diversos tratamientos térmicos para llegar a los resultados deseados, cada uno de ellos es descrito ampliamente en los siguientes subtemas.

3.5.1 Diseño del sistema de enfriamiento.

Para llevar a cabo el temple, todas las piezas fueron austenizadas en una mufla marca thermo scientific que trabaja entre 220-240 V. Se diseñó un sistema de enfriamiento que fuera capaz de romper la capa de vapor generada durante la primera etapa del temple. El sistema estaba compuesto por un reactor de polipropileno de una capacidad de un litro tal y como se observa en la figura 8 y fue construido en base a los siguientes pasos:

- 1 Se colocó manguera de pvc en forma de espiral en la parte inferior del reactor, con perforaciones cada 3 cm, cada hoyo tenía un diámetro de 1mm.
- 2 Se rodearon por dentro las paredes con el mismo material, con perforaciones cada un 1 cm.

El objetivo de incluir las mangueras fue para que se pudieran conectar a las válvulas de aire, y poner insuflarlo en el baño. El recipiente fue llenado de agua con hielo, buscando alcanzar una temperatura de 0°C.

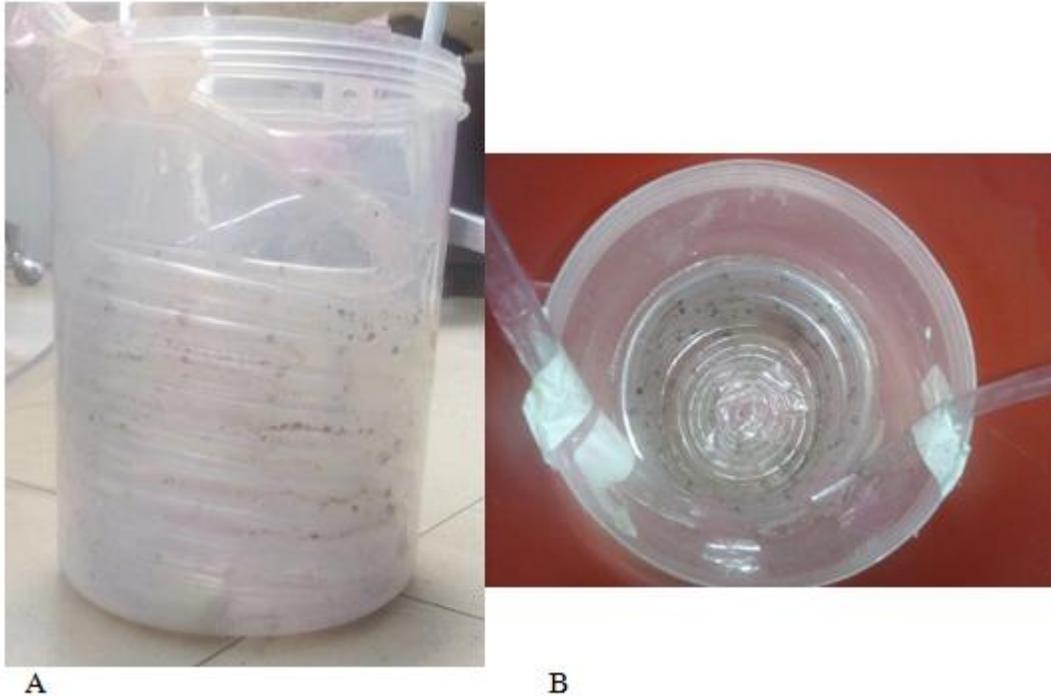


Figura 8. Sistema de Enfriamiento. A, se observa como la manguera va rodeando las paredes internas del reactor, B, se visualiza la manguera que se encuentra en el fondo del reactor en forma de espiral.

3.5.2 Tratamiento de Desglobulización

Los aceros de llegada mostraron una microestructura globulizada, la mayoría de los fabricantes que producen y distribuyen aceros de alto carbono en esta condición, debido a que facilita el maquinado, otras operaciones de acabado (incrementa la vida media de las herramientas) y asegura una mejor respuesta a subsiguientes operaciones de endurecimiento, debido a que promueve un menor grado de agrietamiento y distorsión que pueden ser dañinos. La microestructura globular de ambos aceros se visualiza en la figura 9, en ella, no se observa perlita con su morfología laminar clásica, la cementita de la perlita se visualiza en forma de glóbulos inmersos en una matriz compuesta por ferrita.

Para transformar los glóbulos y obtener una microestructura de Perlita laminar + Cementita y luego observarla al microscopio, se realizaron los siguientes pasos:

- 1 Se ingresaron las piezas a la mufla a una temperatura de 930 °C durante 5 horas.
- 2 Una vez que paso el tiempo esperado, se sacaron y se dejaron enfriar al aire libre durante 3 horas
- 3 Se realizó metalografía para observar la microestructura previa a las pruebas para determinar Ms.

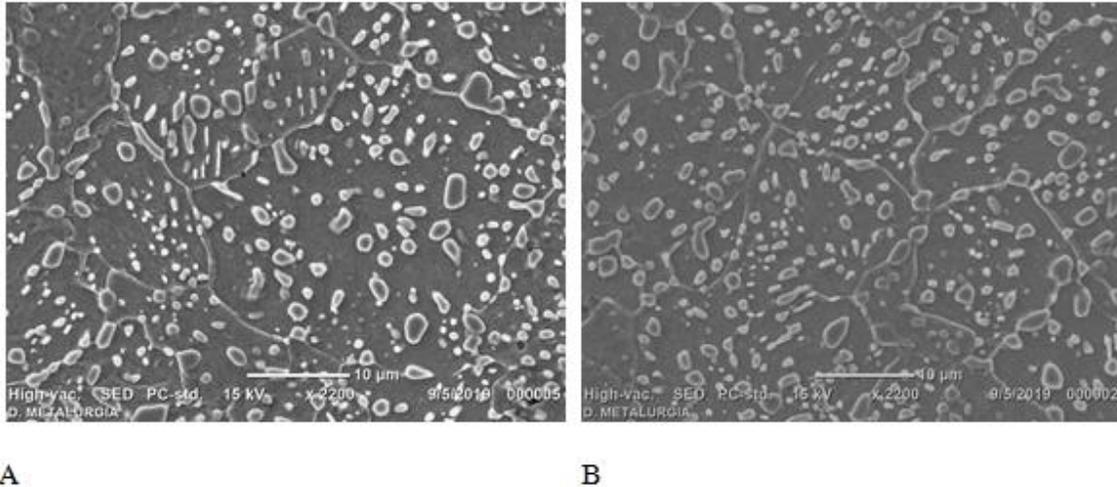


Figura 9. En la imagen A y B se observa la microestructura de llegada para el acero W1 y O1 respectivamente, se observa glóbulos de cementita inmersos en una matriz ferrítica, las piezas fueron atacadas con Nital 3 por 5 segundos, visualizadas a 2200X mediante MEB.

3.5.3 Determinación de la temperatura de austenización.

Para llevar a cabo los tratamientos térmicos siguientes, todas las piezas fueron llevadas a una cierta temperatura, con el fin de que la microestructura de llegada se transformara en austenita. Para determinar dicha temperatura, se obtuvieron curvas de calentamiento utilizando un adquisidor de datos de la marca National Instruments, llevando a cabo los siguientes pasos:

1. Se metió a una mufla a 930°C una probeta del acero W1 con un termopar conectado al adquisidor de datos, tomando lectura del calentamiento de la pieza hasta llegar a temperatura de la mufla.
2. Se obtuvo la curva de calentamiento con los datos arrojados por el adquisidor, en ellas se pueden ver cambios de pendiente que indican transformaciones de fase. En los aceros hipereutectoides estos cambios de pendiente indican específicamente la temperatura en la que la perlita se transforma en $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$, es decir, A_{c1} , por otro lado, también pueden indicar la temperatura a la cual se obtiene únicamente γ , en otras palabras, determinar A_{cm} .
3. Se determinó el inicio y el fin de las temperaturas A_{c1} y A_{cm} para el material de trabajo.
4. Se estableció la temperatura de austenización sumando 40 °C al valor obtenido de A_{cm} , con el objetivo de que el acero estuviera en una zona de 100% γ .
5. Los pasos desde el 1 hasta el 4 se repitieron para el acero O1.

3.5.4 Determinación de la temperatura Ms

Existen muchas variaciones del proceso y aparatos para llevar a cabo la determinación de puntos críticos por análisis térmico.

Para la determinación del inicio de la transformación martensítica no se utilizó una muestra patrón como en método clásico de DTA, sino que se puso en práctica una variación del proceso, en el que solo se usó una probeta de estudio durante todo el tiempo.

El tratamiento térmico utilizado para estas pruebas fue el temple, el equipo montado para realizar los tratamientos se observa en la figura 10.

Para la determinación se llevaron a cabo los siguientes pasos.

1. Se llevaron las piezas a la temperatura de austenización establecida durante 15 minutos.
2. Después de transcurrido el tiempo, las probetas fueron enfriadas en agua con hielo a 0 °C, utilizando el sistema de enfriamiento diseñado
3. Se midió la variación de la temperatura en todo momento durante el enfriamiento de una misma probeta de acero con ayuda de un adquisidor de datos y un termopar, teniendo como resultado, curvas de enfriamiento.
4. Para observar adecuadamente las variaciones de temperatura significativas e identificar Ms se calculó y graficó la primera derivada con respecto al tiempo de cada curva de enfriamiento obtenida, con el propósito, de identificar cambios de fases al momento de visualizar altos gradientes de temperatura.
5. Se determinó la segunda derivada de la curva de enfriamiento, con el fin, de validar el análisis de la primera derivada, ya que la identificación de los puntos donde se observa un cambio de fase muchas veces no es fácil de visualizar.
6. Se realizó la preparación metalográfica de las piezas, con el propósito de observar y caracterizar la microestructura mediante microscopias óptica y electrónica de barrido.
7. Se midió dureza Vickers con un durómetro MicroVickers de la marca Shimadzu con el fin de correlacionar la dureza con la microestructura.

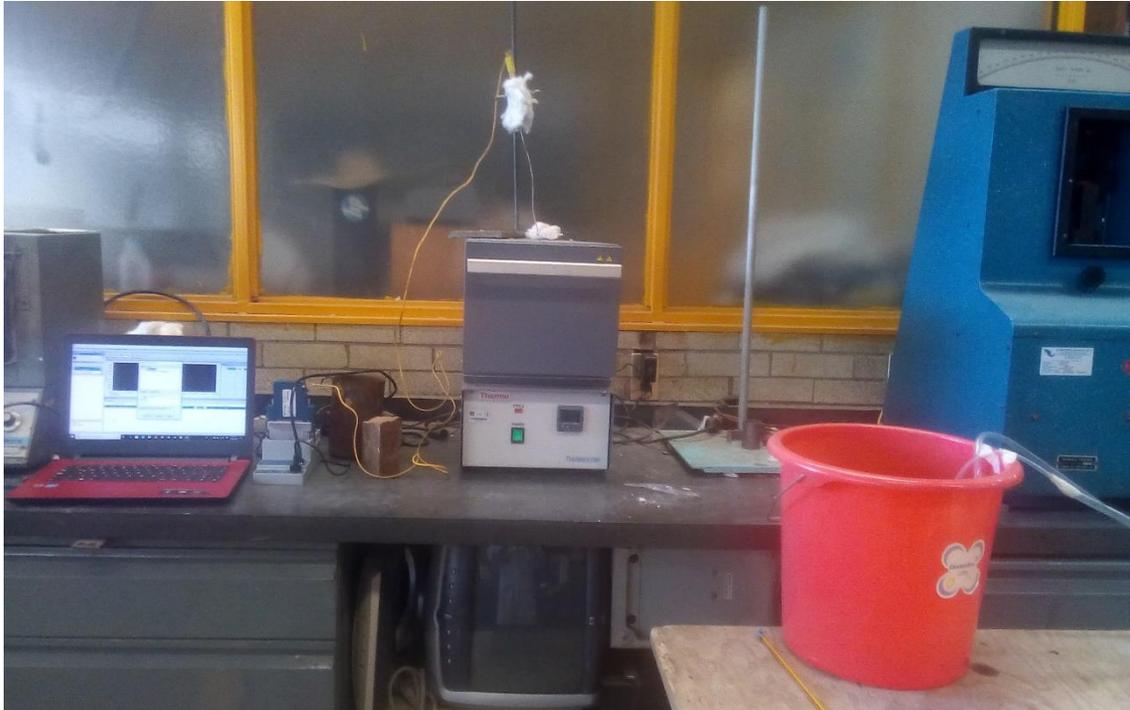


Figura 10. Diseño y Montado del Sistema para realizar el tratamiento térmico de temple.

3.5.5 Validación de Ms.

Mediante el análisis de datos de primera y segunda derivada se identificó el inicio de la transformación martensítica, no obstante, este método para identificar Ms es matemático y de interpretación gráfica del historial térmico de la pieza, en consecuencia, se requiere poner en práctica la temperatura Ms determinada, utilizándola en el diseño de tratamientos térmicos.

Para validar que la temperatura Ms fue la correcta, se realizaron tratamientos isotérmicos utilizando un baño de aceite vegetal con aire insuflado, realizando el siguiente procedimiento:

1. Se llevaron las piezas a temperatura de austenización durante 15 minutos.
2. Se introdujeron las probetas lo más rápido posible al baño de aceite a 3 diferentes temperaturas 30 °C arriba, sobre y por debajo de Ms durante 40 minutos.
3. Una vez transcurrido el tiempo de permanencia, se retiraron y se enfriaron en agua a temperatura ambiente.
4. Se realizó la caracterización comparando la microestructura y la dureza resultante contra la esperada, si la temperatura Ms determinada fue la correcta, la microestructura y dureza resultantes deben ser similares a las encontradas en la literatura.

Se llevaron a cabo tratamientos isotérmicos 30 °C arriba de la temperatura Ms, con el fin de que la microestructura final estuviera compuesta por bainita inferior en lugar de martensita, ya que a una temperatura mayor a Ms solo existen bainitas, asimismo, se realizaron isotérmicos 30 °C debajo, con el fin obtener únicamente martensita. A su vez el propósito de realizar tratamientos a la temperatura Ms determinada fue para observar una mezcla de martensitas y bainitas, debido a que es la temperatura a la cual inicia la transformación martensítica. Cabe resaltar que el tiempo de permanencia, en el baño, se determinó utilizando el diagrama TTT de la figura 11 para un acero W1.

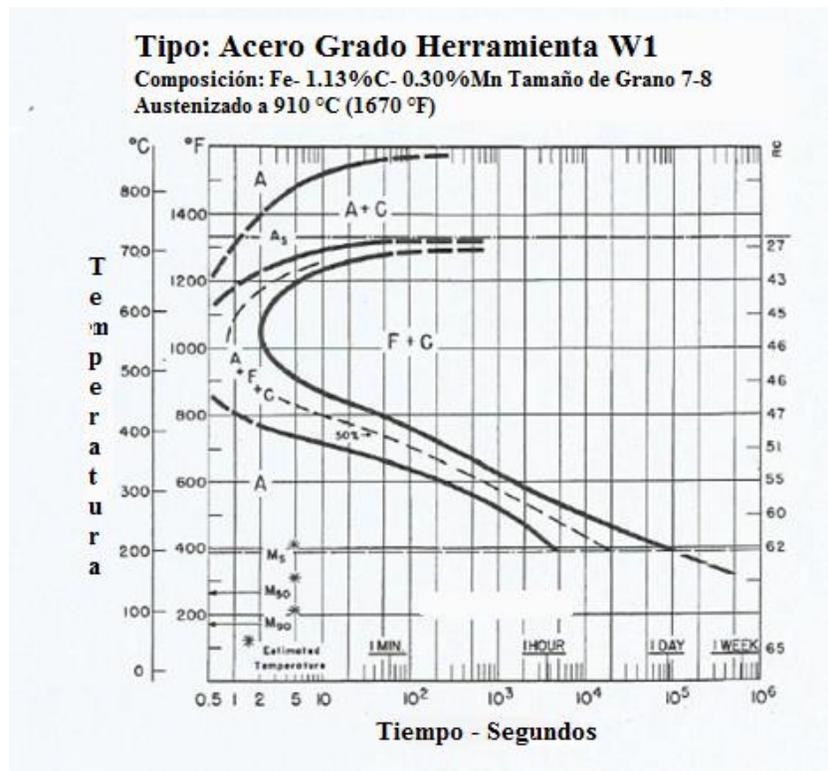


Figura 11. Diagrama TTT para un acero W1 (1% C Steel). A= Austenita, B= Bainita, Ms= Inicio de la transformación Martensítica, M50= 50% de Martensita formada. [13]

4. Resultados y discusión para el acero W1

4.1 Composición química del acero W1

El análisis químico por espectrometría de emisión atómica arroja los valores contenidos en la tabla 5.

Tabla 5. Composición Química para un Acero W1.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
(\bar{X}) [%]	1.327	0.3268	1.179	0.0316	0.0044	0.672	0.0918	0.1983	0.0369
Elemento	Co	Cu	Nb	Ti	V	Pb	Fe		
(\bar{X}) [%]	0.0119	0.1524	0.0010	0.0016	0.1115	0.0050	95.8		

Comparando los resultados obtenidos por el análisis, se observa que la mayoría de los elementos están dentro del rango de composición química con base en la tabla 4, a excepción del contenido de P, Cr y Mn que están muy por encima de lo establecido. El cromo al ser un elemento formador de carburos, es posible que en él se encuentren inmersos carburos complejos como el $(CrFe)_7C_3$.

Este tipo de carburos entran en solución muy lentamente, por lo tanto, es necesario que la pieza este un tiempo más prolongado en austenización para permitir que se disuelvan antes de que se realice el enfriamiento. El cromo al ser un elemento que disminuye temperatura M_s , se espera que con el exceso de Cr reportado en el análisis, la temperatura M_s sea un poco más baja que la reportada en el diagrama TTT de la figura 11.

4.2 Microestructura resultante del tratamiento de desglobulización.

La microestructura resultante del tratamiento térmico de desglobulización, está compuesta por una matriz perlítica y en muy poca proporción cementita con una morfología de río que delimitan las colonias tal y como se observa en la figura 12. Del mismo modo, en la figura 13, se visualiza de una mejor manera con microscopia electrónica de barrido, las láminas de ferrita y cementita que conforman la perlita al igual que cementita libre que rodea a la perlita.

Con base en la regla de la palanca, se establece, que el porcentaje de perlita correspondiente al acero tendría que ser del 91%, en contraste, el porcentaje de cementita debería ser aproximadamente del 9%.

Al comparar los porcentajes establecidos con base al diagrama de fases, se observa que la proporción de perlita y cementita resultante del tratamiento es muy similar a los valores establecidos mediante la regla de la palanca, por lo tanto, se establece, que no disminuyo significativamente el contenido de carbono en función del tratamiento térmico.

En la microestructura también se observa que la estructura globular fue suprimida por completo, por lo tanto, un tiempo de permanencia de 5 horas a 930°C es suficiente para erradicarla. La pieza en su mayoría contiene perlita fina, sin embargo, se alcanzan a observar algunas colonias de perlita gruesa con morfología de capas o láminas alternas de ferrita y cementita.

Se midió dureza Vickers a la pieza con un microdurómetro marca Shimadzu del Instituto de Materiales de la UNAM, la conversión a HRC da un valor de dureza con una confianza del 95% entre $31.4 \leq \mu \leq 35.1$. Este valor de dureza es característico de las perlitas finas formadas durante un normalizado, por lo tanto, la dureza corresponde con la microestructura.

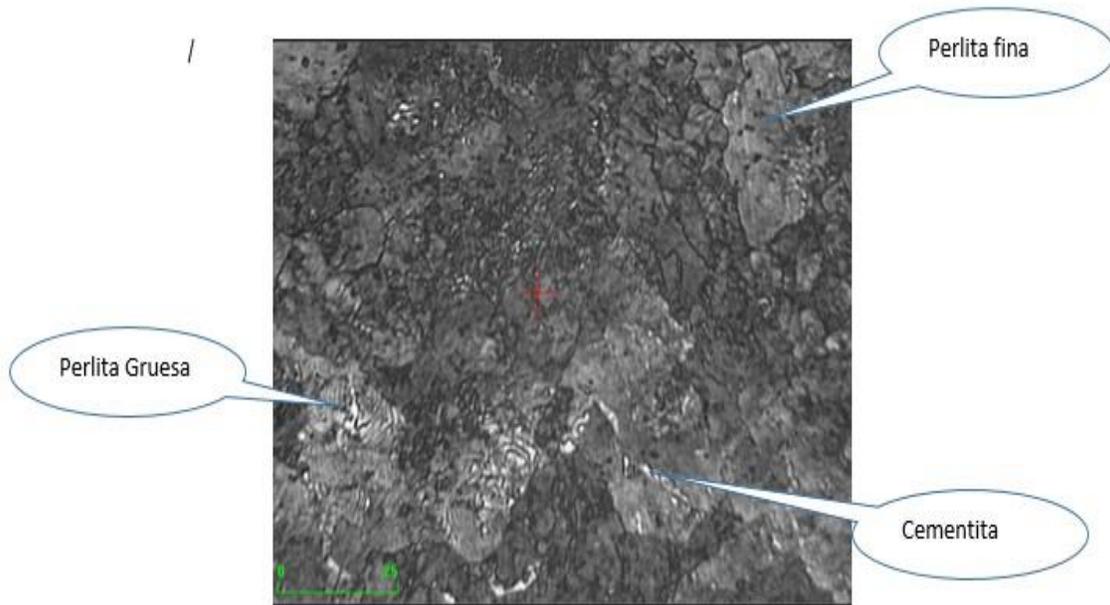


Figura 12. Microestructura de un Acero W1 a 400X, atacada con Nital 3 y sometida a un tratamiento de desglobulización durante 5 horas a 930°C y enfriado al aire libre por 3 horas, Se observan colonia de perlita gruesa, fina y cementita.

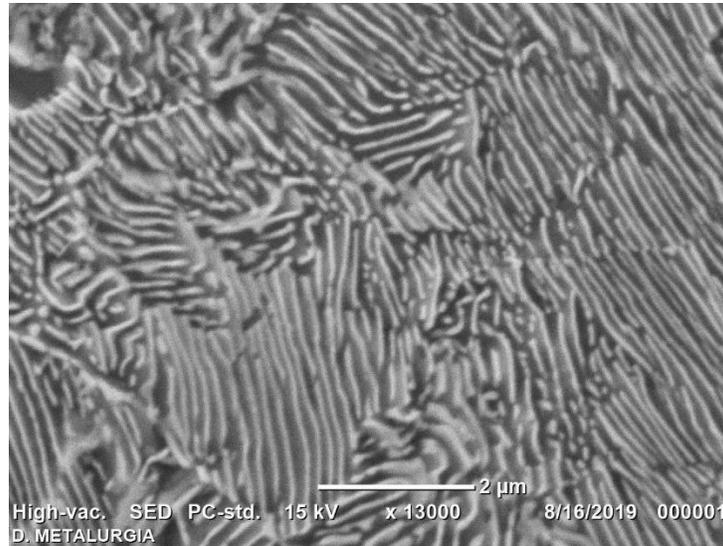


Figura 13. Misma microestructura de la figura 14 proveniente del tratamiento de desglobulización a 13000X por microscopia electrónica de barrido, se observan láminas de ferrita y cementita que conforman la perlita, a su vez, se observa cementita delimitando la perlita.

4.3 Análisis de curvas de calentamiento para determinar temperatura de austenización.

Para identificar correctamente a que temperatura de austenización se deben realizar los tratamientos térmicos para conocer la temperatura M_s de un acero W1, se realizaron curvas de calentamiento.

En una curva de calentamiento, al igual que las de enfriamiento, cuando existe algún cambio de pendiente es consecuencia de que ocurre una transformación de fase.

En la figura 14 se observa la curva de calentamiento y enfriamiento para un acero W1, en ella se visualiza un cambio de pendiente significativo (flecha azul). Esta transición, en base al diagrama de fases hierro carbono, es la temperatura a la cual comienza a formarse austenita durante el calentamiento, es decir, ese punto es el comienzo de A_{c1} .

Otro cambio de pendiente importante se indicado con una flecha roja, esta transición, en aceros hipereutectoides, es el límite de solubilidad de carbono en austenita, en otras palabras, a partir de esa temperatura, en cuestiones termodinámicas, solo estará presente la austenita como fase. Sin embargo, no se llegan a observar claramente los cambios de pendiente en la curva de calentamiento, por lo cual, se realizó un análisis de los datos obtenidos de por medio de la primera derivada con respecto al tiempo, con ella, es posible vislumbrar cambios en la velocidad de calentamiento significantes en consecuencia a la absorción de calor cuando se atraviesa un punto crítico durante la austenización.

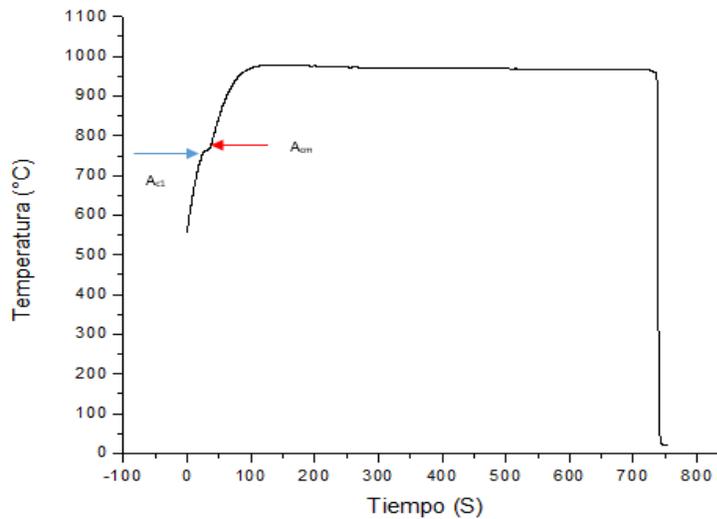


Figura 14. Curva de calentamiento y enfriamiento para un acero W1, en la curva se observa la temperatura A_{c1} y A_{cm} , la pieza se dejó 15 minutos dentro de la mufla cuando se alcanzó los 930°C .

En figura 15, se observa el gráfico de la primera derivada vs el tiempo, en la curva, es posible percatarse de una disminución significativa de la velocidad de calentamiento en el punto rojo a causa de una absorción de calor relevante. Este cambio en la velocidad es consecuencia de que se ha llegado a la temperatura a la cual comienza a formarse la austenita, es decir es el inicio de A_{c1} . La velocidad de calentamiento sigue disminuyendo hasta llegar al punto verde, atribuido al final de A_{c1} . Posteriormente, la velocidad de calentamiento vuelve a disminuir a causa de que el acero cruza la temperatura A_{cm} (punto azul) hasta llegar a su final en el punto amarillo.

En base a los datos obtenidos de la curva de calentamiento se encontró que el valor en el cual termina A_{cm} es (783.29°C) y fue posible establecer una temperatura de austenización en la que se encontrara pura austenita como fase presente en el acero. Se fijó como temperatura de austenización 820°C , con el propósito, de estar trabajando con toda certeza en el campo de la austenita.

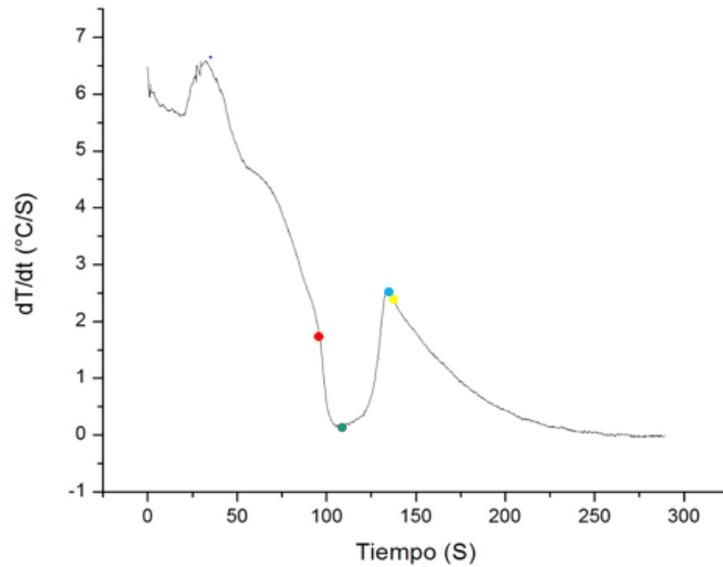


Figura 15. Gráfico de primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo de la curva de calentamiento de la figura 14

No obstante, con el objetivo de visualizar de una mejor manera los cambios significativos encontrados con la primera derivada en la curva de enfriamiento, se realizó un gráfico en el que estuvieran presentes ambas curvas, tal y como se observa en la figura 16.

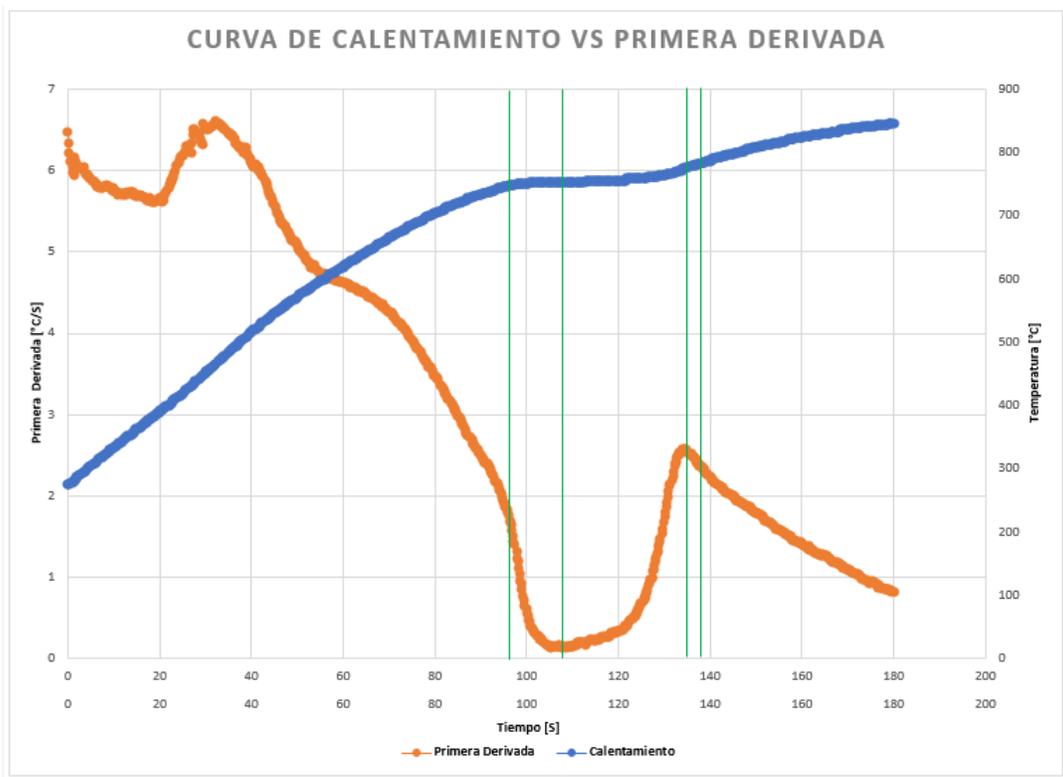


Figura 16. Curva de calentamiento vs su primera derivada con respecto al tiempo para un acero W1.

En la figura 16, se observan líneas verdes que pasan por los puntos de inicio y final de A_{c1} y A_{cm} , prolongándose estas hasta llegar a la curva de calentamiento, con el fin de conocer los cambios de pendiente significativos que no se observan claramente en esa curva.

4.4 Determinación de la temperatura M_s de un acero W1 mediante análisis térmico.

Se llevaron a cabo 8 diferentes pruebas para la determinación de la temperatura M_s empleando un tratamiento térmico de temple. Las piezas fueron austenizadas durante 15 minutos por el tamaño de la pieza a una temperatura de austenización.

Con los datos provenientes del enfriamiento se llevaron a cabo curvas de enfriamiento. En la figura 17, se observa una obtenida durante el proceso, en ella, se visualiza un cambio de pendiente debido a que en ese momento el acero experimenta una transformación de fase, este cambio se manifiesta desprendiendo calor y modificando su velocidad de enfriamiento.

Esta transformación ocurre a los 211 °C y es atribuida al inicio de la formación de la martensita por las condiciones del tratamiento térmico, sin embargo, no se alcanza a visualizar claramente este punto crítico, por lo que se requiere obtener otro tipo de gráfico, para obtener información más detallada y mediante un diagrama de dispersión de la primera derivada con respecto al tiempo de la curva de enfriamiento se puede obtener información más concreta.

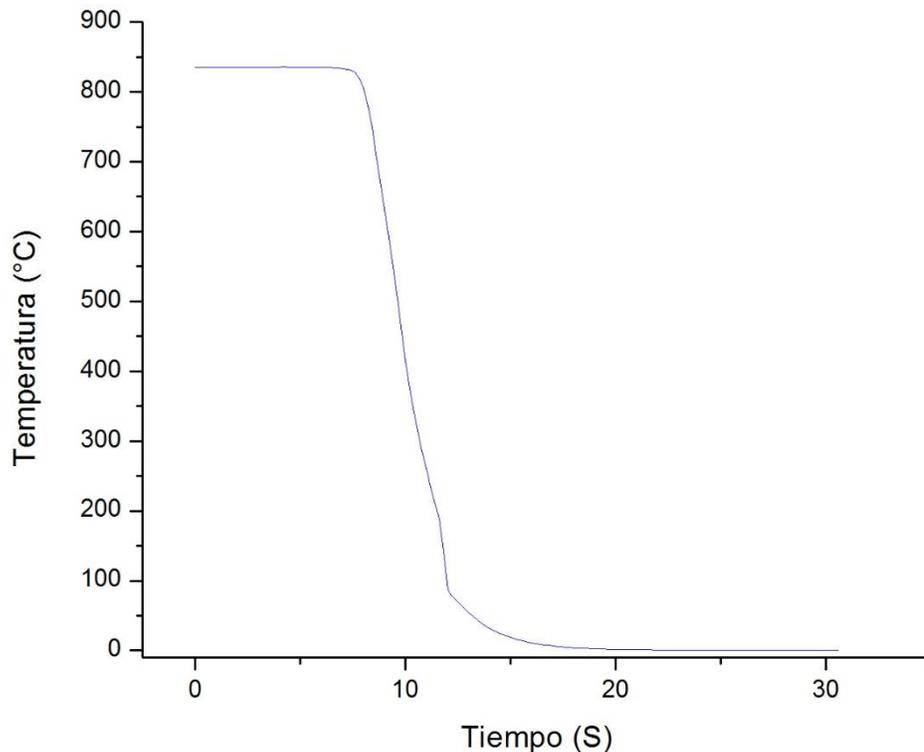


Figura 17. Curva de enfriamiento de un acero W1 obtenida al realizar un temple a una temperatura de austenización de 830°C durante 15 minutos y enfriada a 0°C en agua helada con aire insuflado.

En la figura 18, se observa el gráfico de la primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo obtenido de la curva de enfriamiento presentada en la figura 17. Los gráficos de la primera derivada con respecto al tiempo de una curva de enfriamiento presentan como va cambiando la velocidad con que se enfría la pieza durante el tratamiento térmico. Es por tal motivo que en este tipo de gráficos se pueden visualizar fácilmente puntos en donde la velocidad de enfriamiento aumenta y disminuye de forma drástica.

En la figura 18, se observa que la velocidad de enfriamiento comienza aumentar notablemente en el punto rojo, esta velocidad de enfriamiento sigue aumentando considerablemente hasta llegar al mínimo de la función, el cual se denotará con un punto verde, cuando cruza este punto crítico desciende la velocidad de enfriamiento y continua así hasta ya no sufrir oscilaciones, es decir, hasta llegar al término del tratamiento

Al ser de sumo interés el punto rojo, con ayuda de los datos obtenidos con el adquisidor, se logra conocer el valor de dicho punto. La temperatura a la que ocurre tal cambio drástico en la velocidad de enfriamiento corresponde a 211 °C, siendo esta misma en la que se observa un cambio de pendiente en la curva de enfriamiento de la figura 17, así también, este cambio de velocidad es atribuido a la transformación de fase de la austenita a martensita por las condiciones del tratamiento.

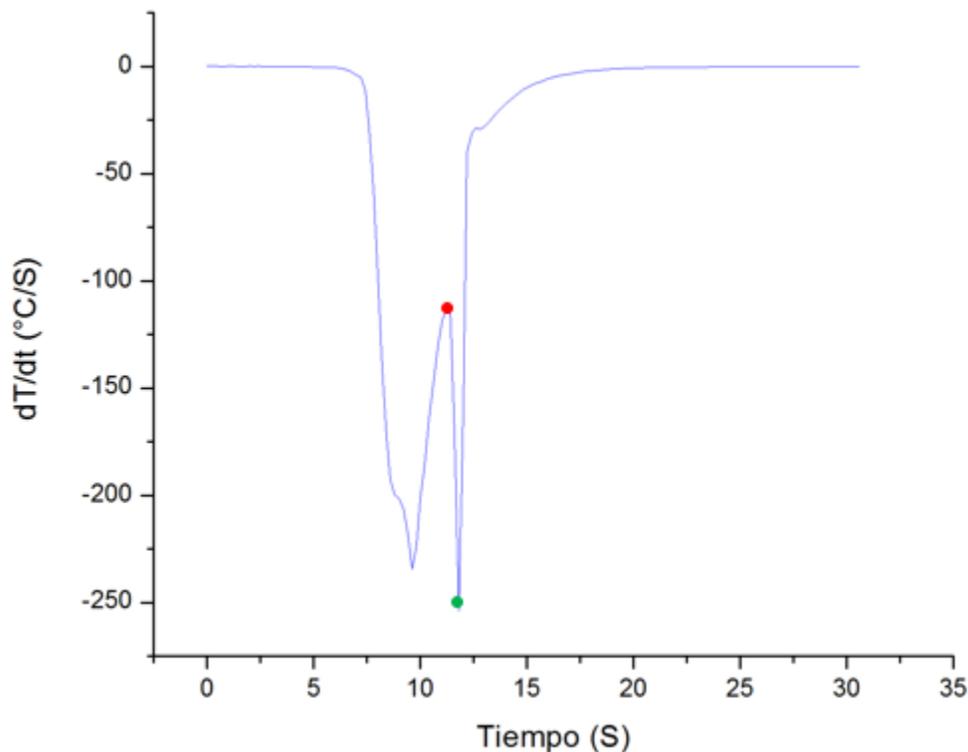


Figura 18. Gráfico de la primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo de la curva de enfriamiento de la figura 17.

Para observar de una mejor manera los puntos de interés de la curva de enfriamiento y la primera derivada, ambos se trazaron en un mismo gráfico tal y como se observa en la figura 19.

En este gráfico se trazó una línea vertical que transitó por el punto donde comienza un aumento significativo de la velocidad de enfriamiento de la primera derivada, la línea se prolongó hasta llegar a la curva de enfriamiento. El punto donde cruza la línea es justamente un cambio de pendiente de la curva de enfriamiento, al tomar lectura de la temperatura a la cual acontece este suceso, se observa, que ese valor corresponde a la temperatura del inicio de transformación martensítica.

Cabe destacar que si la prueba fue exitosa, con base en el análisis térmico con la primera derivada, cuando la línea vertical trazada atraviese la curva de enfriamiento, este cruce acontecerá siempre en el inicio del cambio de pendiente, tal y como se observa en el gráfico de la figura 19.

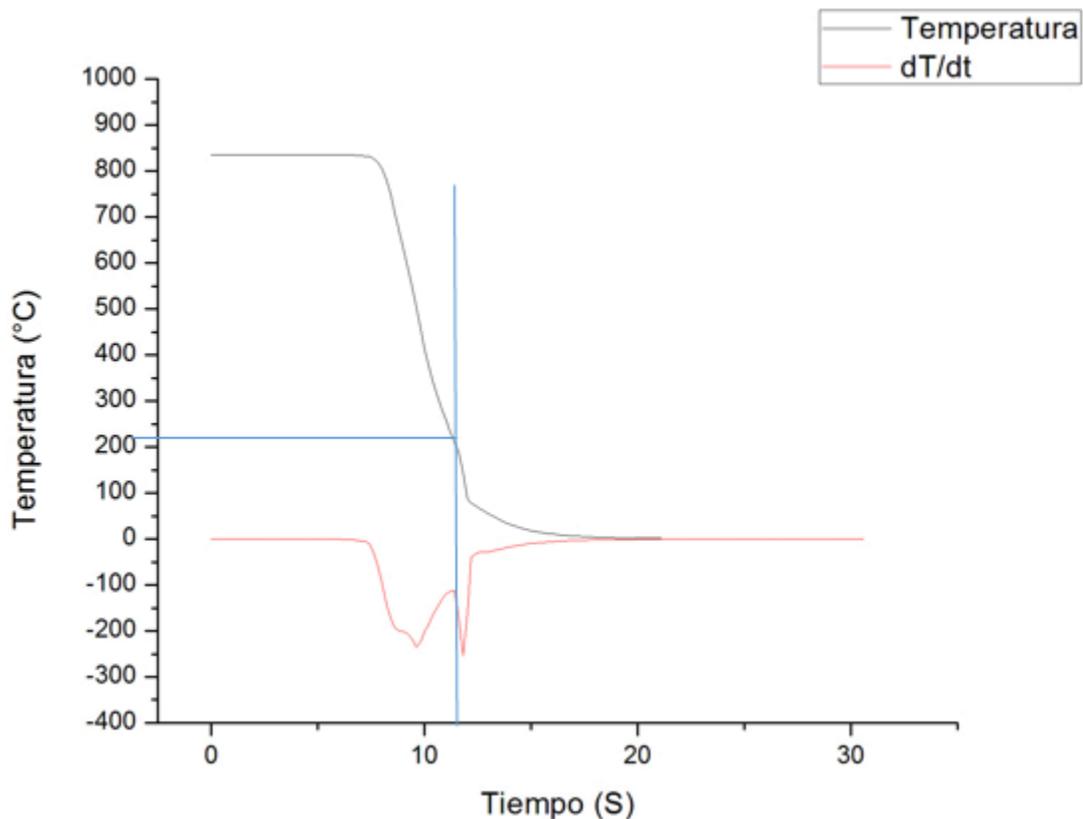


Figura 19. Curva de Enfriamiento de un acero W1 (curva negra) con su primera derivada (curva roja). Se indica con una línea azul la temperatura Ms.

Con 2 diferentes gráficos se ha podido identificar la temperatura que potencialmente podría ser la temperatura Ms. No obstante, se puede obtener información de una tercera curva para validar los 2 anteriores.

En la figura 20, se observa este tercer tipo de gráfico correspondiente a la segunda derivada de la temperatura con respecto al tiempo de la curva de enfriamiento de la figura 17.

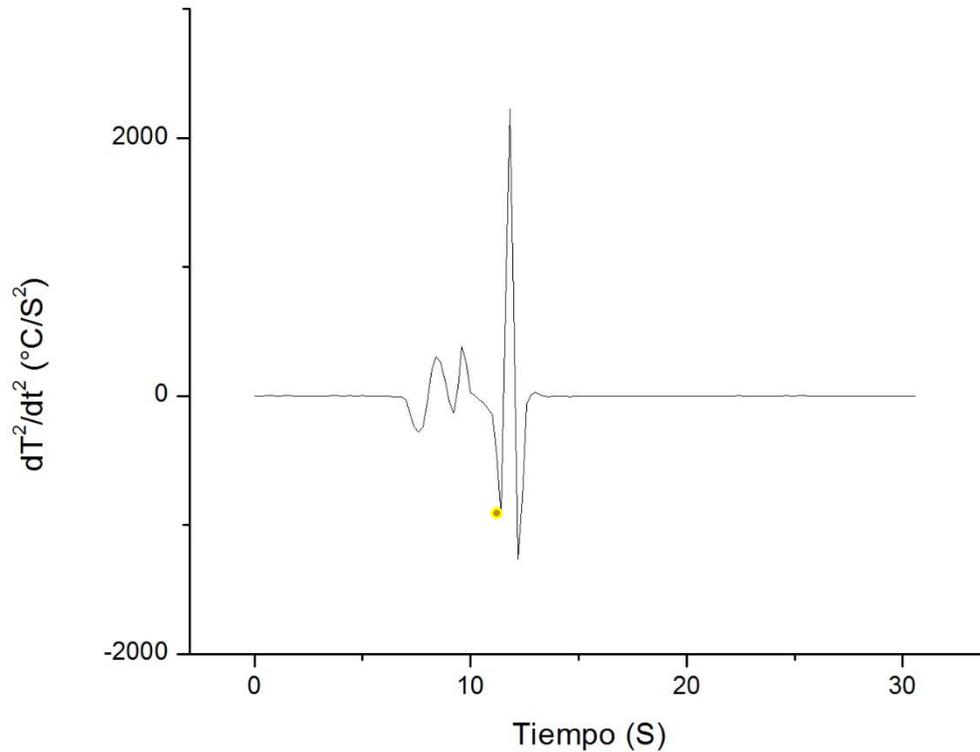


Figura 20. Gráfico de la segunda derivada, de la curva de enfriamiento de la figura 17.

Al igual que la primera derivada, la segunda proporciona información acerca de las distintas variaciones de la velocidad de enfriamiento durante el proceso. Al buscar en los datos el valor de la segunda derivada correspondiente a la supuesta temperatura Ms encontrada en los 2 gráficos anteriores, se observa en la figura 20 que ese punto en la curva corresponde a un mínimo (punto amarillo).

Cuando el acero pasa la temperatura del punto al cual ocurre una aceleración sustancial, es decir, cuando la pieza se enfría más rápidamente de lo habitual, trae como consecuencia el inicio de una transformación de fase, la austenita comienza a formarse en Martensita.

Al realizar el análisis de la curva de enfriamiento, su primera y segunda derivada, se encuentra una metodología para identificar la transformación de fase asociada al temple. Para todas las pruebas siguientes se estableció que la temperatura, en la cual ocurre la transformación, será cuando se presente un cambio de pendiente en la curva de enfriamiento, el inicio de un descenso significativo en la curva de la primera derivada debido a un aumento en la velocidad de enfriamiento y un mínimo en el gráfico de la segunda derivada consecuencia del comienzo de una aceleración significativa en el enfriamiento. Si todos estos valores encontrados en las diferentes curvas corresponden a la misma temperatura, se podrá aceptar tal temperatura como válida.

Poniendo en práctica el método establecido para determinar la temperatura Ms se realizaron 7 pruebas más con las mismas condiciones de operación. Cabe resaltar que en los resultados de todas las pruebas, las curvas (enfriamiento, primera y segunda derivada) tenían la misma forma, como consecuencia, fue posible llevar la metodología establecida para determinar la temperatura Ms. Los resultados que se obtuvieron del análisis térmico se observan en la tabla 6.

Tabla 6. Temperaturas de inicio de la transformación martensítica para un acero W1.

Pieza	Temperatura Ms [°C]
1	211.24
2	184.23
3	219.67
4	227.32
5	221.53
6	198.86
7	213.39
8	203.46
X	210

4.5 Control estadístico de la calidad del proceso

Los resultados de la tabla 6 muestran que existe una gran variabilidad en los resultados, es por eso que se llevó a cabo un control estadístico de la calidad del proceso para identificar si los resultados son válidos.

Tener distintos valores de la temperatura Ms permite establecer límites alrededor de las muestras para mostrar qué tanta variación puede esperarse, estos, en calidad, reciben el nombre de Límite Superior de Control (LSC) y Límite Inferior de Control (LIC).

Alberto Isaac Pierdant Rodríguez menciona en su artículo, Control estadístico de la Calidad de un servicio mediante gráficas X y R que *“La gráfica de control de procesos tiene como objetivo mostrar fluctuaciones de los datos muestrales que se presentan dentro de estos límites. Si los valores caen dentro de los límites establecidos para un proceso (rango de aceptación), se dice que la variación que presenta el proceso sólo es aleatoria. Pero si los datos muestrales exceden el límite superior de control (LSC) o bien, caen por debajo del límite inferior de control (LIC), entonces el proceso está fuera de control y deberá corregirse.”*[14]

Para lograr identificar los límites de control superior e inferior, se emplea una regla empírica que establece que, el 99.74% de todas las observaciones en una distribución normal estarán dentro de este rango. Sin embargo, en la práctica el error estándar de la media muestral se desconoce, entonces su valor se estima a través de A_2R , en donde, R es el rango muestral y A_2 , es una constante

determinada con base al tamaño de la muestra y cuyos valores se obtienen al consultar la tabla denominada: "Factores críticos de las gráficas de control". Con base en estas estimaciones, nuestros límites de control del proceso se determinan con:

Límite superior de control (LSC) del proceso:

$$LSC = \bar{X} + A_2R$$

Límite inferior de control (LIC) del proceso:

$$LIC = \bar{X} - A_2R$$

En base a nuestros datos experimentales se establece que el límite superior e inferior utilizando un valor de A_2 de 0.373 cuando $n=10$, una media $[\bar{X}] = 210.06$ y un rango 96.566 tienen valores de:

$$LSC = 210 + (0.373) (43.09) = 226.13 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$LIC = 210 - (0.373) (43.09) = 193.98 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Una vez establecidos los límites de control, se puede determinar que pruebas están dentro de rango y cuáles no. Mediante un gráfico de control como el que se muestra en la figura 21 se visualiza de manera rápida los valores que se encuentran fuera del límite de aceptación.

En la gráfica de la figura 21, se observa que únicamente las temperaturas M_s de las muestras 2 y 4 son las que están fuera de rango, es decir, que 6 de las 8 pruebas realizadas para determinar la temperatura de inicio de la transformación martensítica son válidas en base a los estándares de calidad, y que la variación de la temperatura de 6 piezas es aleatoria.

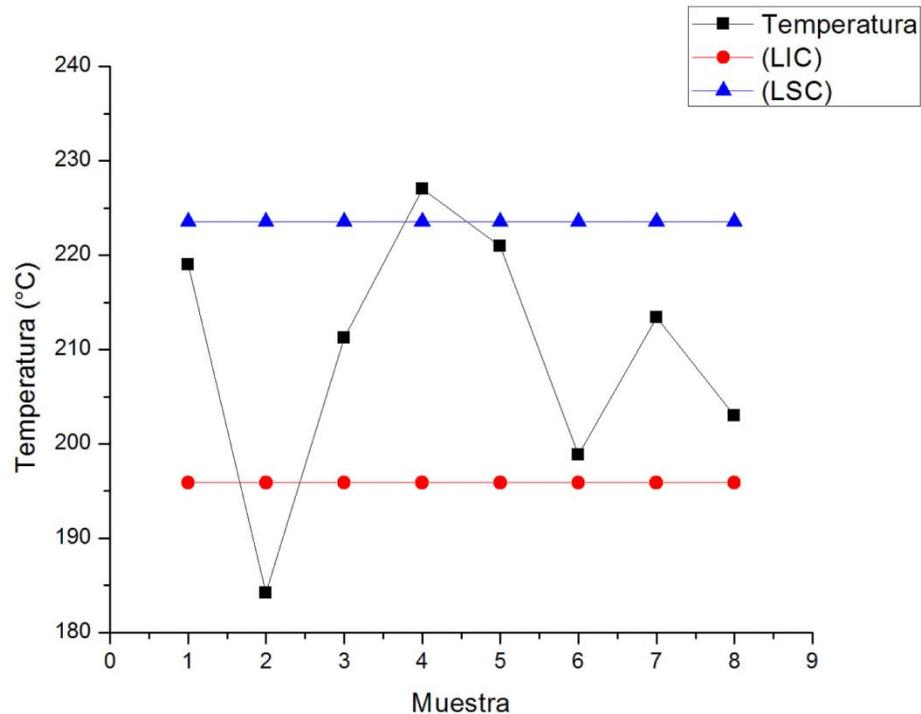


Figura 21. Gráfico de control de las distintas pruebas para la determinación de la temperatura de inicio de la transformación martensítica de un acero W1.

Los datos arrojan 2 pruebas que no se encuentran dentro de los límites, por lo que tienen una variación sistemática, en otras palabras, que la variación de la temperatura M_s durante estas prueba fue consecuencia de una causa especial como podría ser una mala práctica durante la experimentación, como pudo haber sido la forma y el tiempo en sacar la pieza de la mufla al momento de enfriarla.

Cuando se obtiene una variación aleatoria en un proceso, también es posible reducirla, sin embargo, para reducir la variación inherente es necesario reestructurar completamente el proceso.

El adquirente de datos empleado como máximo adquiere lecturas de la temperatura cada 0.2 segundos. Una manera para mejorar el método e identificar la temperatura M_s por medio del análisis térmico, es tomando lectura con un adquirente de mayor capacidad, el temple al ser un tratamiento térmico instantáneo, las transformaciones de fases ocurren un tiempo demasiado corto, por lo tanto, el empleo de un adquirente que pudiera tomar lectura de la temperatura en la pieza cada 0.1 segundos podría ayudar a eliminar la variabilidad inherente y que la temperatura M_s fuese más exacta.

4.6 Microestructura resultante del temple para determinar Ms

Para validar que se halla formado martensita, se realizó la metalografía de cada una de las piezas, el reactivo de ataque para todas las probetas fue Nital 3 y se observaron a 400X.

En la figura 22, se observa la microestructura de 3 diferentes piezas, en todos los casos se muestra que los tratamientos dieron como resultado martensita, se visualizan las agujas de martensita formando los ángulos de 60° característicos de este tipo de microconstituyente.

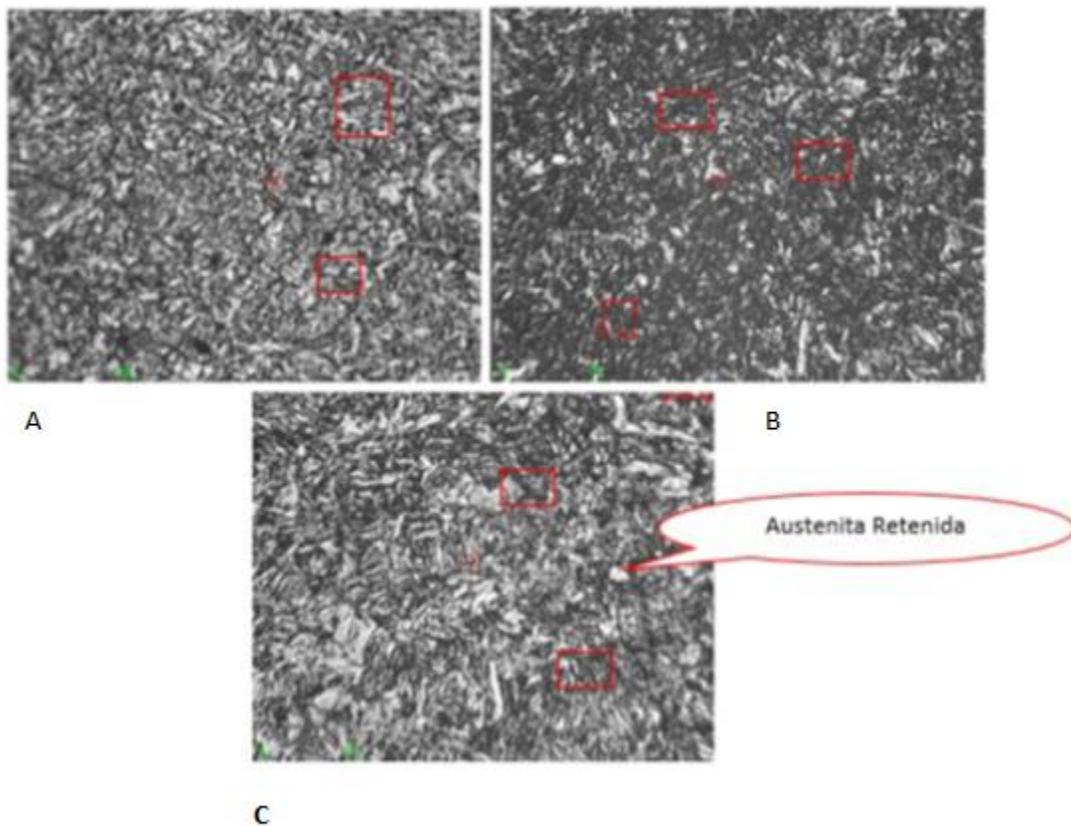


Figura 22. Microestructura de las piezas 6(A), 7(B) y (8(C)), respectivamente producto de los tratamientos térmicos de temple, enfriadas en agua con hielo y aire insuflado a una temperatura de 0°C, se observa en todos los casos martensita y austenita retenida., Los cuadros rojos resaltan martensitas con su morfología acicular característica formando ángulos de 60°. Todas las piezas fueron atacadas con Nital 3 y visualizadas a 400X.

Al ser un acero con alto contenido de carbono, no toda la austenita se va a transformar en martensita, la parte que no se llega a transformar es llamada austenita retenida, para este tipo de acero es muy común que se tenga un alto porcentaje de austenita retenida.. Sin embargo, la aparición de la austenita retenida si varia la dureza, pero no de manera significativa, ya que la dureza de todas las piezas, en promedio, tiene un valor de 66 HRC tal y como se observa en la tabla 7.

Al enfriar súbitamente hasta 0°C, se denota que la temperatura del medio está por debajo de la temperatura Ms (210°C) de manera considerable, en consecuencia, la mayoría de las agujas de martensita formada van ser muy pequeñas, por lo tanto, a bajos aumentos es poco probable caracterizar la acicularidad característica de este microconstituyente en un microscopio óptico

No obstante, con el fin de observar de manera más clara la forma de la martensita, las piezas fueron vistas por medio de microscopia electrónica de barrido con electrones secundarios. En la figura 23 se observan micrografías de la pieza 8 a diferentes aumentos. A 2000X y 5000X se visualiza claramente la forma acicular de la martensita de tipo placa, ya que esta se forma en aceros con alto contenido de carbono y consiste en arreglos no paralelos de cristales, son más largas y forman ángulos grandes entre ellas, sin formarse de una manera paralela, sino que crecen cortando la masa de austenita.

La micrografía a 10000X muestra principalmente de una manera más clara la matriz del acero compuesta por austenita retenida (zonas blancas), a su vez se observan resaltadas con negro las martensita de placa formando ángulos.

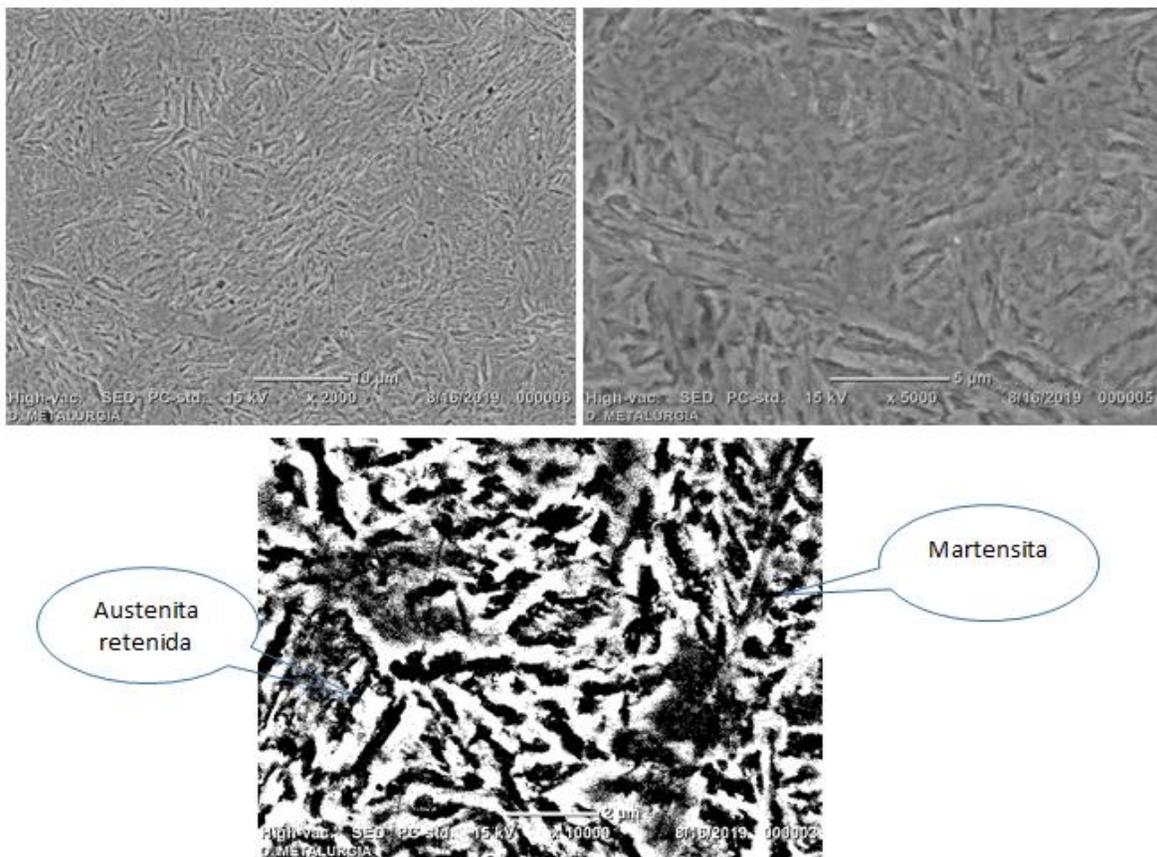


Figura 23. Microestructura de la pieza 8 observada por microscopia electrónica de barrido a 2000X, 5000X Y 10000X respectivamente, producto de un tratamiento térmico de temple, enfriada en agua con hielo y aire insuflado a una temperatura de 0°C, se observa en todos los casos martensita en forma de placa y austenita retenida. Todas las piezas fueron atacadas con Nital 3

4.7 Dureza del acero W1

Se midió dureza Vickers de todas las probetas utilizadas durante la determinación de la temperatura M_s , realizando un perfil de dureza desde la orilla y superficie de la pieza hasta el centro tal y como se observa en el esquema de la figura 24, siendo el centro de la pieza, la media luna color negro. Se empleó un equipo MV-6 Shimadzu proveniente del instituto de materiales de la UNAM y se utilizó una carga de 980.7 mN, el equipo muestra la dureza HV y su conversión a HRC.

Los valores obtenidos se observan en la tabla 7, la dureza se reporta con un factor de confianza del 95%.

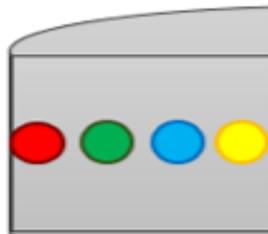


Figura 24. Esquema general del perfil de dureza realizado a las diferentes probetas utilizadas para la determinación de la temperatura M_s , cada punto de color indica un sitio donde se midió dureza, el punto amarillo indica una medición en el centro de la pieza.

Tabla 7. Durezas HRC de las piezas utilizadas para determinar la temperatura M_s con un intervalo de confianza del 95%.

Pieza	HRC (\bar{X})	●	●	●	●
1	$65.2 \leq \mu \leq 67.4$	67.6	67.2	65.3	64.8
2	$64.4 \leq \mu \leq 67.1$	67.1	67.5	65.7	64.2
3	$67.3 \leq \mu \leq 67.7$	67.9	68.1	67.5	67.3
4	$66.3 \leq \mu \leq 66.9$	67.1	66.9	66.4	66.3
5	$65.7 \leq \mu \leq 67.3$	67.5	67.1	65.9	66.7
6	$63.8 \leq \mu \leq 66.2$	66.3	64.5	64.1	63.8
7	$64.8 \leq \mu \leq 67.5$	66.5	67.9	65.3	64.8
8	$64.4 \leq \mu \leq 67.1$	67.2	66.8	64.3	65.7

Los valores obtenidos de dureza establecen un intervalo que es típico de una microestructura martensítica sin revenir, al comparar la microestructura con los datos de dureza se corrobora que se obtuvo martensita en todos los tratamientos térmicos para determinar M_s . El perfil de dureza realizado, muestra una tendencia en todas las piezas a disminuir la dureza conforme nos acercamos al centro de la pieza. Este fenómeno es debido a que la parte de las orillas y superficie de la pieza en la primera es transformarse, mientras que conforme se avanza al centro de la pieza, la transformación de la austenita a martensita toma más tiempo debido a que

la transferencia de calor es más lenta y no se alcanza tan rápidamente la temperatura Ms como en la superficie de la probeta.

4.8 Validación de la temperatura Ms para el acero W1

Se utilizó la Temperatura Ms promedio (210 °C) para el diseño de tratamientos térmicos isotérmicos utilizando como baño aceite vegetal comestible 1-2-3 con aire insuflado.

Al tener un valor de 210 °C la temperatura Ms promedio, se buscó un medio de enfriamiento con las propiedades termodinámicas y físicas necesarias para realizar isotérmicos por encima de Ms (240°C), por debajo de Ms (180°C) y justo en la temperatura Ms (210°C).

Se eligió este aceite vegetal comestible como medio de enfriamiento debido principalmente a la temperatura de humos a la que opera. En la tabla 8 se observa que en general todas las temperaturas de humos de los aceites comestibles se encuentran en un rango adecuado para poder realizar isotérmicos por encima y debajo de la temperatura Ms. Sin embargo en la tabla presentada solamente el aceite 1-2-3 es el único que posee una temperatura de humos exacta, asimismo, no se encuentra muy alejada de la temperatura de operación establecida para los isotérmicos por encima de Ms (240°C).

Tabla 8. Propiedades de los aceites de cocina, en base a la revista del consumidor de octubre del 2013. [15]

				
	Aceite Vegetal comestible Aurrera	Aceite Vegetal Comestible VILLA CAMPO	Aceite Vegetal Comestible 1-2-3	Aceite Vegetal Comestible Capullo
Presentación	1 L	900 ml	1 L	1 L
Saturadas	2.14 g	2.22 g	1.01 g	1.54 g
Monoinsaturadas	3.06 g	3.13 g	8.03 g	5.51 g
Poliinsaturadas	8.55 g	8.43 g	4.40 g	6.66 g
Información al consumidor	Completa	Completa	La información nutrimental en composición de ácidos grasos no corresponde con la del producto envasado	Declara contener 80% IDR por porción de 14 g de vitamina E y mostró tener 37.2%
Resistencia a la Rancidez	8 a 9 horas	13 a 14 horas	19 a 21 horas	8 horas
Temperatura de Humeo	212 a 214 °C	218 a 220 °C	233 °C	234 a 235 °C
Costo por 100 ml	\$2	\$ 1.50	\$ 1.90	\$ 2.50

4.8.1 Caracterización de los tratamientos isotérmicos a una temperatura superior a Ms (240°C)

A partir de la temperatura Ms establecida (210°C) mediante el análisis térmico, se espera que a 240 °C la microestructura resultante este compuesta por bainita inferior. En la figura 25, se observa la microestructura de este tratamiento isotérmico está formada por bainita, sin embargo, no es posible visualizarla claramente con su forma acicular característica formando ángulos de 90°, por lo que se esperaría, que esta microestructura no estuviera compuesta por bainita. No obstante, Karl-Erik Thelning, en su obra, *Steel and its Heat Treatment*, muestra una microestructura bainítica para un acero W1 muy parecida a la obtenida. Para corroborar que la microestructura era bainítica, Thelning midió dureza Vickers, el valor reportado por el autor indica una dureza de 401 HV, que en términos de dureza HRC, posee un valor de 40.9; este valor de dureza, concuerda con valores reportados en la literatura para una bainita. [16]

Sin embargo, existen en las piezas algunas bainitas que poseen una morfología acicular formando ángulos de 90°, en la figura 25, estas bainitas están encerradas en los cuadros rojos. No obstante, se determinó dureza micro Vickers para comparar el valor con el propuesto por Thelning, los resultados de las mediciones señalan un valor de dureza con un 95% de confianza entre $397 \leq \mu \leq 409$ HV, este rango de dureza, es muy parecido a los valores encontrados por Thelning, por consiguiente, se ratifica la obtención de bainita durante los tratamientos isotérmicos.

Existen diversos tipos de bainitas, cada una posee una morfología característica, el Dr Harshad Bhadeshia, de la Universidad de Cambridge, , enuncia en su libro, *Bainite in Steels*, que existen diversas morfologías de la Bainita, por ejemplo, la Bainita inversa, granular, columnar, y la Bainita Inferior en límite de grano. Cada una tiene sus propias características, algunas solo aparecen en aceros con composiciones químicas específicas, otras a condiciones de operación particulares y en algunas todavía su mecanismo de nucleación es incierto, como es el caso de la bainita inversa. Sin embargo, este tipo de morfologías solo se visualizan de una manera clara utilizando microscopía electrónica. [17]

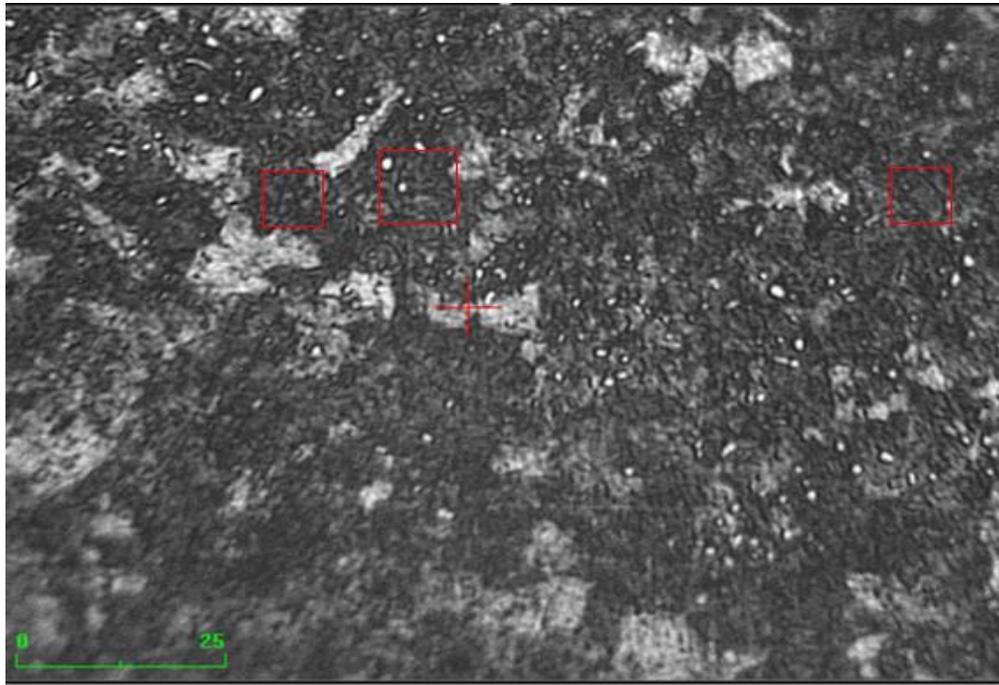


Figura 25. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 240°C por 40 minutos atacada con Nital 3 y visualizadas a 400X, se observan carburos precipitados en una estructura bainítica con morfología incierta, algunas bainitas en forma acicular se muestran formando su ángulo de 90° característico encerradas en los cuadrados rojos.

Para visualizar de una mejor manera la microestructura de este tratamiento térmico, se observó la pieza con microscopía electrónica de barrido, en la figura 26 se muestra una micrografía a 5500X en la que se observa la ferrita de la bainita en forma acicular inmersas en granos formando diversos ángulos de 90° y 45 ° en diversas partes de la pieza, principalmente, en la zona encerrada en el círculo verde, al igual, se observan algunos granos de perlita y cementita rodeando los granos.

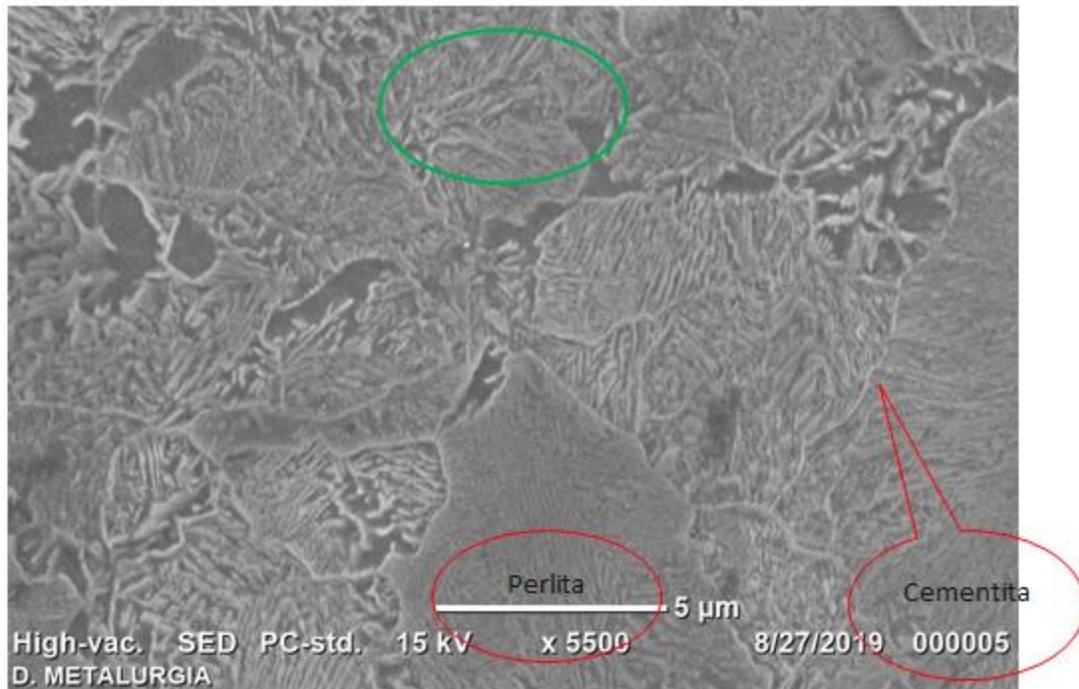


Figura 26. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 240°C por 40 minutos atacada con Nital 3 a 5500X, observada con microscopia electrónica de barrido, se observan bainitas formando distintos ángulos inmersas en diversos granos como las encerradas en el círculo verde, a la vez, aparecen granos de perlita y cementita bordeándola indicadas con círculos rojos.

No obstante, en la micrografía de la figura 27 se visualizan la microestructura a 10000X con microscopia electrónica de barrido, se observa de manera más clara la ferrita acicular (agujas blancas) siendo rodeada por la cementita, formando ambas partes la bainita. En la mayoría de las bainitas se observa que forman ángulos de 90°, sin embargo, algunas se observan formando otros ángulos debido a que en algunos casos la forma en que nuclea la cementita alrededor de la aguja de ferrita hace que el ángulo se vea disminuido, al igual, se observa cementita libre que rodea los granos.

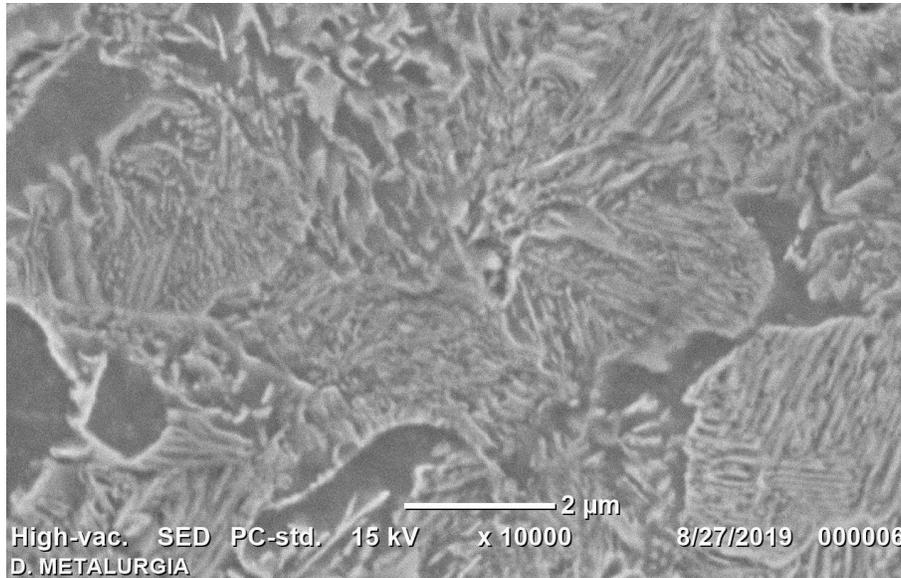


Figura 27. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 240°C por 40 minutos atacada con Nital 3 a 10000X, observada con microscopía electrónica de barrido, se observan bainitas formando distintos ángulos inmersas en diversos granos.

Al obtener como microestructura resultante bainita y en menor proporción perlita y cementita, se denota que el tratamiento no fue en su totalidad efectivo, sin embargo, la aparición de la perlita en la microestructura no afectó de manera significativa en la propiedades mecánicas ya que la dureza no cambio tan gradualmente.

Al comparar con la literatura la microestructura obtenida con diversas morfologías que una microestructura bainítica puede llegar a alcanzar, se encuentra en la obra del Dr Bhadeshia, "*Bainite in Steels*", que la bainita inversa se asemeja a la microestructura obtenida. Este tipo de morfología ha sido encontrada en aceros hipereutectoides, y se caracteriza porque la primera fase que nuclea primero es la cementita, seguido de una aguja de ferrita. Actualmente se desconoce el mecanismo de transformación que ocurre para que aparezca primero la Fe_3C en lugar de la ferrita y que dé como resultado la morfología acicular de la ferrita inmersa en una especie de granos delimitados por cementita, tal y como se observa en la figura 28.

No obstante, no se puede afirmar que la morfología de la bainita obtenida sea inversa, se necesitaría conocer las condiciones del tratamiento y datos del acero para poder realizar una mejor comparación y poder concluir de una mejor manera.

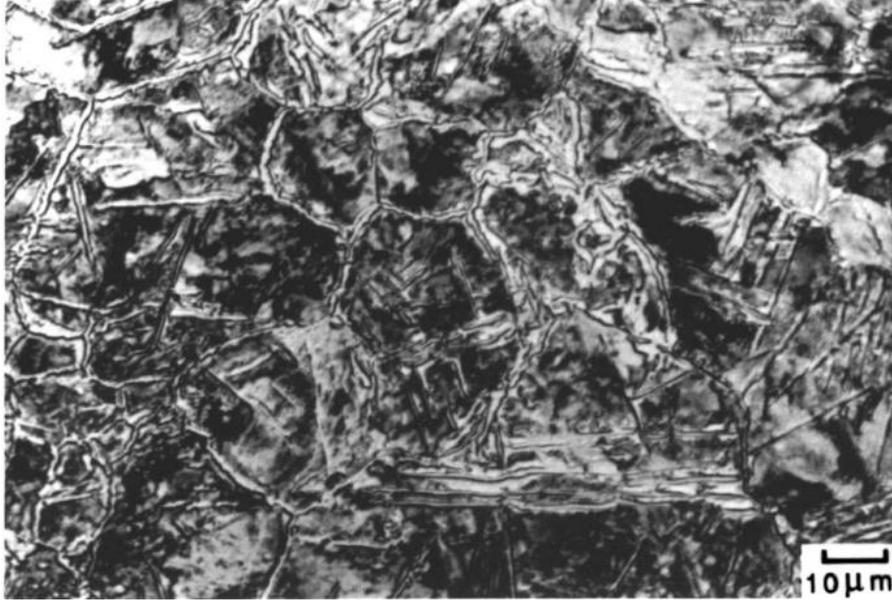


Figura 28. Bainita Inversa de un acero Hipereutectoide. [18]

4.8. 2 Caracterización de los tratamientos isotérmicos a la temperatura Ms (210°C)

Llevar a cabo un tratamiento térmico a la temperatura de inicio de la formación martensítica tiene como objetivo, observar las primeras martensitas precipitadas y obtener un ligero aumento en la dureza de la pieza, producto de la aparición de la martensita.

En la figura 29, se observa que la microestructura resultante de este tratamiento está compuesta por bainita y en menor proporción martensitas. La pieza al ser enfriada súbitamente hasta temperatura Ms, presenta una microestructura compuesta por bainita principalmente, sin embargo, al llegar a la temperatura a la cual comienza la transformación de la austenita a martensita, comienzan a aparecer las primeras martensitas.

Al igual que en la figura 29, las bainitas, por medio de microscopía óptica, se visualizan en una especie de morfología granular, sin embargo, es necesario mayores aumentos para observarla de una mejor manera. Así mismo, en esta micrografía, se observan encerradas en un cuadrado verde las primeras martensitas, formando el ángulo de 60 ° característico de este microconstituyente.

Al determinar la dureza de las piezas sometidas a este tratamiento térmico, se observa que la dureza aumenta ligeramente, producto de la aparición de las primeras martensitas. El valor de dureza se encuentra en un intervalo entre $43.5 \leq \mu \leq 47.2$ HRC, con un factor de confianza del 95%. Al medir dureza, se denota, que los valores más altos de dureza corresponden a las primeras martensitas, mientras que un valor intermedio corresponde a la dureza de la bainita.

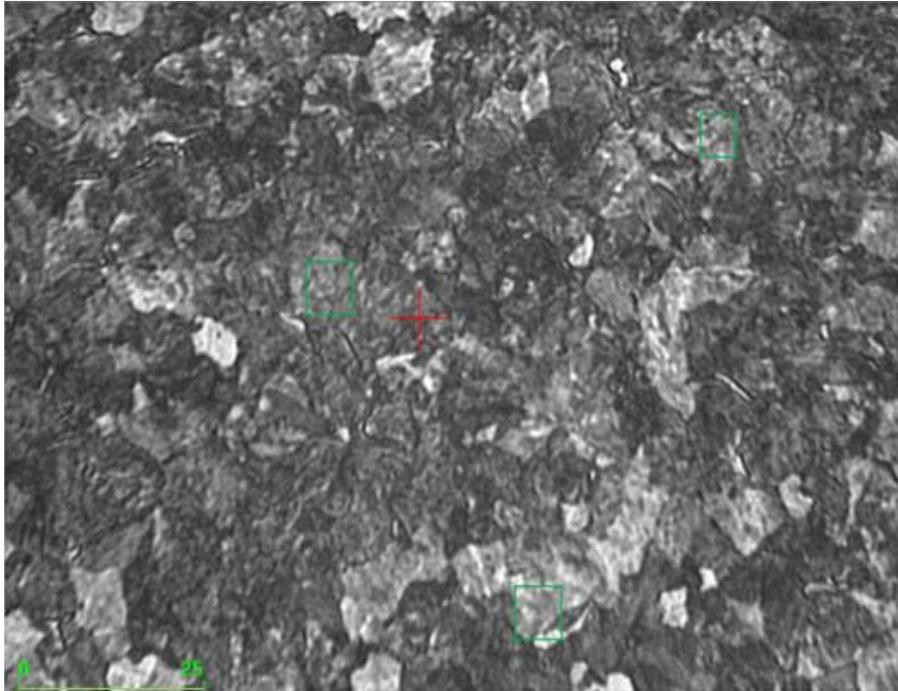


Figura 29. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 210°C por 40 minutos atacada con Nital 3 y visualizadas 400X, se observa la aparición de las primeras martensitas en una estructura bainítica, algunas martensitas en forma acicular se muestran formando su ángulo de 60° característico encerradas en los círculos verdes.

La pieza fue observada mediante microscopía electrónica de barrido con el fin de visualizar de una mejor manera la microestructura proveniente del tratamiento isotérmico a 210°C, en la micrografía de la figura 30 se observa que la pieza está compuesta en mayor proporción por bainita y en menor por cementita, a su vez se observa la aparición de las primeras martensitas encerradas en círculos azules.

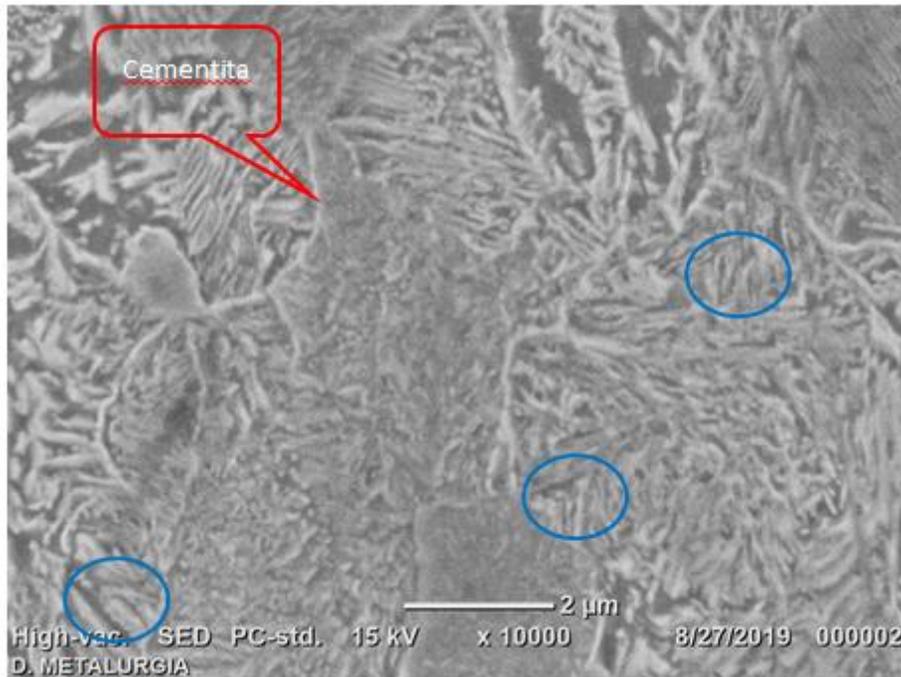


Figura 30. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 210°C por 40 minutos atacada con Nital 3 vistas a 10000X mediante microscopía electrónica de barrido, se observa la aparición de las primeras martensitas en una estructura bainítica, algunas martensitas en forma acicular se muestran formando su ángulo de 60° característico encerradas en los círculos azules.

4.8.3 Caracterización de los tratamientos isotérmicos a una temperatura por debajo de Ms (180 °C)

A una temperatura de 180°C, 30°C menor que la Ms se espera que la microestructura este compuesta solamente por Martensita.

En la figura 31, se observa que la microestructura si está compuesta por martensita, sin embargo, al estar muy cerca del inicio de la transformación martensítica no toda la austenita se llega a transformar. No obstante, se observa claramente su forma acicular característica, llegando a tener una dureza entre $53.3 \leq \mu \leq 56.2\text{HRC}$ con una confianza del 95%.

La microestructura no solo está compuesta por martensita y austenita retenida, asimismo también se observan algunos carburos que no fueron eliminados. En base a la composición química del material, es posible que el carburo sea de cromo por el alto contenido que el acero posee de este elemento químico.

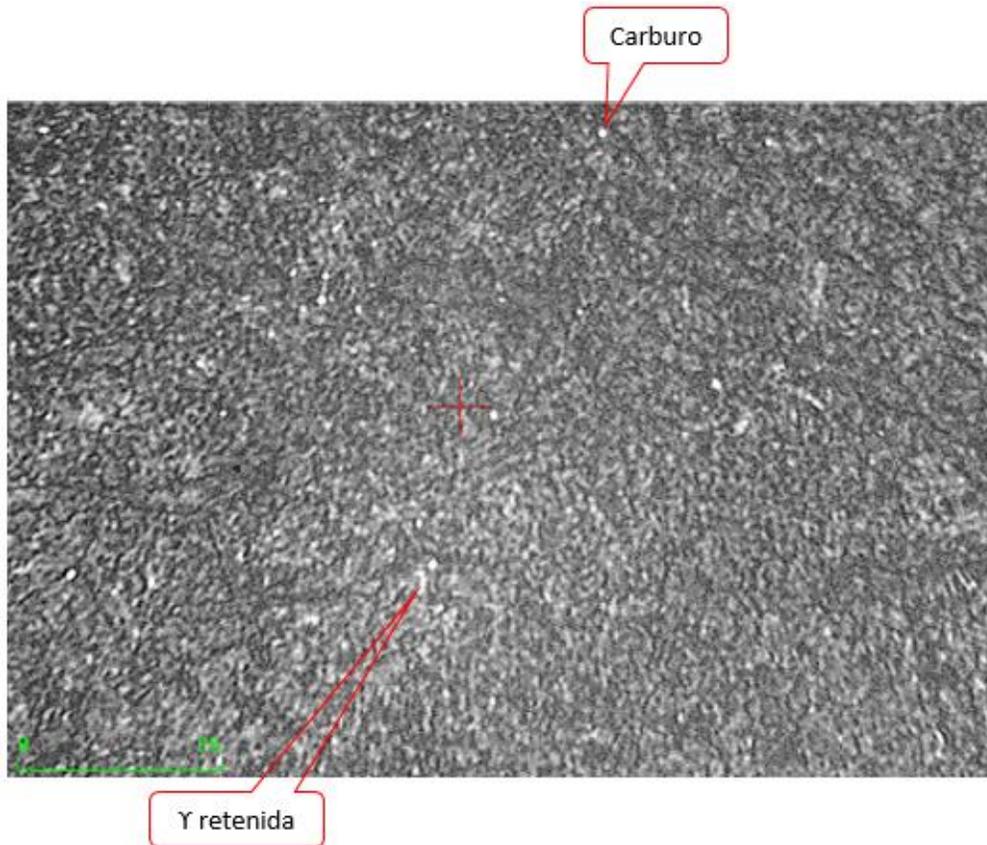


Figura 31. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 180°C atacada con Nital 3 a 400X, se observa austenita retenida, carburos y martensítica.

De igual forma, se observó la pieza mediante microscopía electrónica de barrido para visualizar de una manera más clara la microestructura. En la figura 32 se muestra la micrografía del acero proveniente de este tratamiento térmico a 5000X, se observan martensitas en forma de placa formando la mayoría ángulos de 60 ° inmensas en una matriz de austenita retenida.

Al comparar la microestructura proveniente del isotérmico a 180 °C con la de un temple a 0 °C de la figura 23, se observa que en ambos casos se obtuvo martensita, sin embargo, la cantidad de austenita retenida no es la misma. La pieza proveniente de un isotérmico por debajo de M_s denota tener más austenita retenida. Este fenómeno es debido a que la temperatura a la que se realizó el tratamiento isotérmico está mucho más cerca de la temperatura M_s que de M_f , es decir, que faltó una mayor cantidad de energía para que se completara la transformación de la austenita en martensita. La aparición de una mayor cantidad de austenita retenida también repercute en las propiedades mecánicas, ya que aunque ambas piezas poseen una microestructura martensítica, las probetas provenientes de un temple a 0°C tienen una mayor dureza.

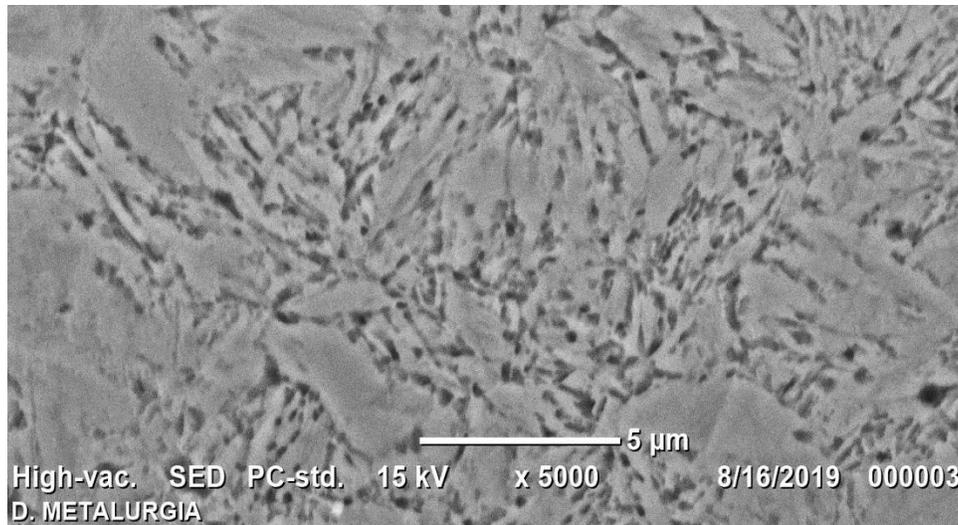


Figura 32. Microestructura de un tratamiento isotérmico a 180°C atacada con Nital 3 a 5000X mediante microscopia electrónica de barrido, se observa martensita inmersa en austenita retenida.

En la figura 33 y 34 se observa por MEB, de una mejor manera como cambia la microestructura en función de los distintos tratamientos térmicos realizados tanto en microscopia óptica, como en microscopia electrónica de barrido. Comparando la pieza proveniente del tratamiento de desglobulización, que tiene como microestructura Perlita y Cementita, es muy diferente la morfología de la bainita obtenida a un tratamiento isotérmico, ya que a bajos aumentos, en primer instante, este tipo de bainita se podría confundir con colonias de perlita, sin embargo, a altos aumentos, se observó que si existen, no obstante, se alcanza observar de una manera clara la diferencia entre estas, ya que se visualiza bien la diferencia entre las láminas alternadas sin formar ningún ángulo entre cementita y ferrita que conforman la perlita y la forma acicular de la ferrita que conforma la bainita formando ángulos entre las agujas. A su vez, este tipo de morfología de la bainita en microscopia óptica no puede ser confundida con perlita ya que como se observa de una mejor manera en la imagen C de la figura 34 existe ferrita en forma acicular dentro de los supuestos granos, mientras que en la perlita proveniente del desglobulizado no se observan tal morfología en las colonias.

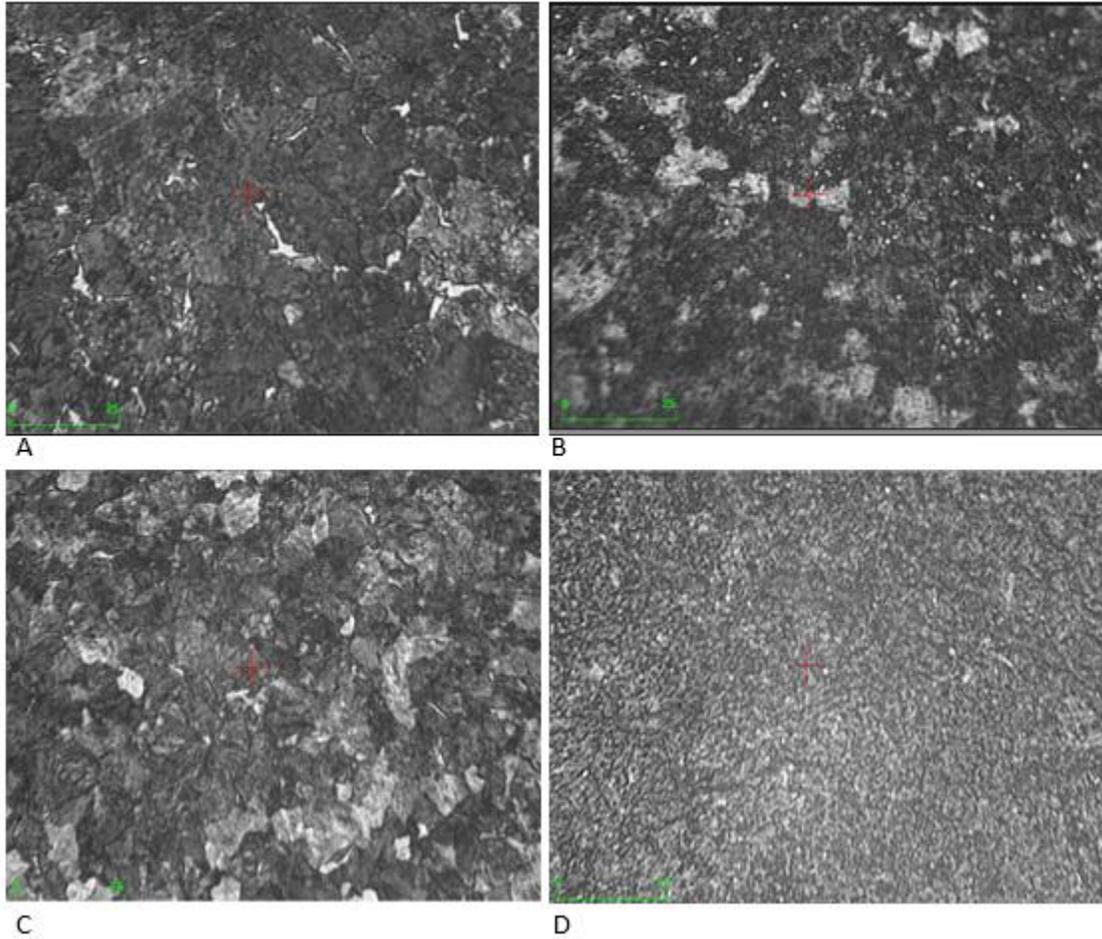


Figura 33. En la imagen A, se observa una microestructura de perlita y cementita proveniente de un tratamiento de desglobulización, en la imagen B, se observa una microestructura bainítica derivada un tratamiento isotérmico a 240°C, en la imagen C, se visualizan bainita y martensita originaria de un tratamiento isotérmico a 210°C, en la imagen D, se muestra una estructura completamente martensítica formada a partir de un tratamiento isotérmico a 180°C, todas las piezas fueron atacadas con Nital 3 y vistas a 400x.

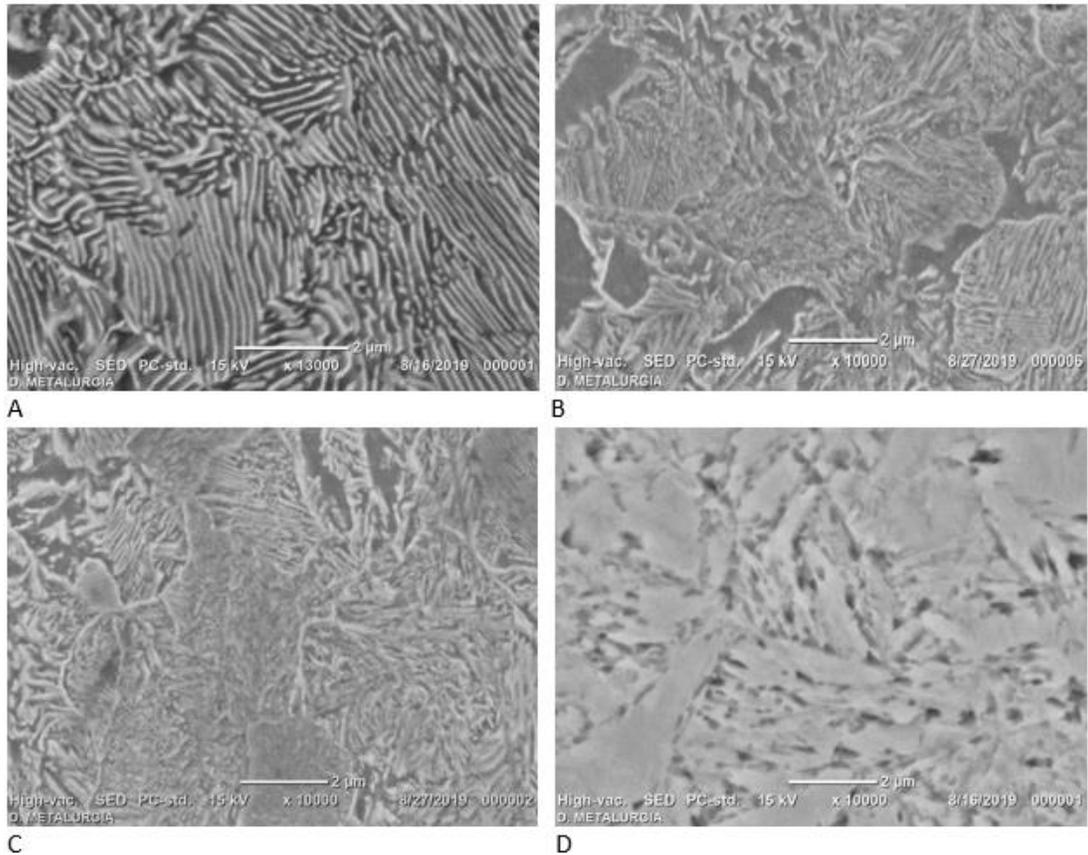


Figura 34. En la imagen A, se observa una microestructura de perlita y cementita proveniente de un tratamiento de desglobulización, en la imagen B, se observa una microestructura bainítica derivada un tratamiento isotérmico a 240°C, en la imagen C, se visualiza bainita y martensita originaria de un tratamiento isotérmico a 210°C, en la imagen D, se muestra una estructura completamente martensítica formada a partir de un tratamiento isotérmico a 180°C, todas las piezas fueron atacadas con Nital 3 y observadas a 13000X, 10000X, 10000X y 10000X respectivamente mediante microscopía electrónica de barrido.

4.9 Estudio de la dureza de los microconstituyentes en diferentes tratamientos térmicos.

Cada uno de los diferentes tratamientos térmicos estuvo sometido a distintas condiciones de operación, por lo tanto, la microestructura y las propiedades mecánicas (dureza) resultante en cada tratamiento fueron diferentes. En la tabla 4, se observa la variación de la dureza en función del tratamiento térmico y la microestructura.

Tabla 9. Dureza HRC de diferentes tratamientos térmicos realizados para un acero W1

Tratamiento Térmico	Microestructura Inicial	Microestructura Final	Dureza HRC
Desglobulizado	cementita globular en una matriz ferrítica	perlita y cementita	$31.4 \leq \mu \leq 35.1$
Isotérmico a 240 °C	perlita	bainita, cementita y perlita	$40.4 \leq \mu \leq 41.7$
Isotérmico a 210 °C	perlita	bainita, cementita, perlita y martensita	$43.5 \leq \mu \leq 47.2$
Isotérmico a 180 °C	perlita	martensita y austenita retenida	$53.3 \leq \mu \leq 56.2$
Temple a 0 °C	perlita	martensita y austenita retenida	$65.7 \leq \mu \leq 66.8$

En la tabla 9 se muestra que tanto en el temple a 0°C como en el isotérmico 180°C se obtiene martensita y austenita retenida, sin embargo, los valores de dureza son muy distintos. Esta diferencia significativa en la dureza es debido a que el enfriamiento durante el temple es más agresivo que en el isotérmico, sumado a que la solución de agua con hielo a 0°C es un medio más severo que el aceite de cocina a 180 °C. Esta diferencia, provoca que se generen más tensiones a una velocidad de enfriamiento mayor, dando como resultado, el aumento de dureza.

A su vez, los resultados obtenidos muestran que la dureza aumenta proporcionalmente en base a la velocidad de enfriamiento, entre más severo sea el medio, se presentará un cambio más significativo en el aumento de dureza. No obstante, al final de cuentas, las propiedades obtenidas estarán en función principalmente de la microestructura, por ejemplo, nunca se podrá obtener una dureza de 60 HRC si la pieza está conformada por Perlita. Sin embargo, se puede obtener la misma microestructura y diferentes propiedades, como en el caso de las martensitas debido a la velocidad de enfriamiento y el medio de severidad.

5 Resultados y discusión para el acero O1

5.1 Composición Química del Acero O1.

Mediante un análisis químico por espectrometría de emisión atómica se determinó que este acero está compuesto por los siguientes elementos de aleación.

Tabla 10. Composición química para el acero O1.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
(\bar{X}) [%]	1.452	0.2300	0.4267	0.0065	0.0078	0.0475	0.0412	0.0340	0.0306
Elemento	Co	Cu	Nb	Ti	V	Pb	Fe		
(\bar{X}) [%]	0.0041	0.0721	0.0000	0.0025	0.000	0.0054	97.6		

En la tabla 10 se observa que el acero contiene un porcentaje de carbono superior a la composición eutectoide, por lo que se establece que si es un acero hipereutectoide, con un porcentaje de carbono superior al del W1, sin embargo, en base a los rangos de composición química establecidos por la AISI para un acero O1, nuestro acero tiene mucho más contenido de carbono, ya que las tablas indican que este tipo de acero puede tener por máximo 1% de C.

De igual forma, existen elementos característicos de esta familia que se encuentran por debajo del rango, como lo son el Mn y el Cr. Al existir una amplia variación en la composición química, se denota que este acero no es un O1

Existe una amplia gama de aceros que se asemejan en algunos elementos en la composición química con nuestro acero, como lo es el O6, que contiene un rango de contenido de carbono que concuerda con la composición del acero en sugestión. Además, algunos otros elementos de este tipo de acero como es el Mo, Mn y Cr entran dentro del rango de composición de este material, por lo que se puede denotar que este tipo de acero se asemeja más a un acero O6 que a un O1.

No obstante, por fines prácticos, este acero hipereutectoide seguirá siendo nombrado conforme la nomenclatura de O1 durante el resto del documento.

5.2 Microestructura proveniente del tratamiento de desglobulización.

Se realizó un tratamiento de desglobulización a 930°C durante 5 horas con el fin de transformar la estructura globular proveniente de fábrica.

La microestructura resultante del tratamiento se muestra en la figura 35, se observa que la microestructura globular fue transformada completamente a granos de perlita

y cementita, por lo cual, las condiciones del tratamiento seleccionadas fueron las adecuadas para cumplir con el objetivo establecido.

En la imagen se observa claramente las placas de ferrita y de la cementita que se van alternando para poder formar la perlita, mientras que la cementita libre se visualiza como una línea blanca que delimita los granos del microconstituyente.

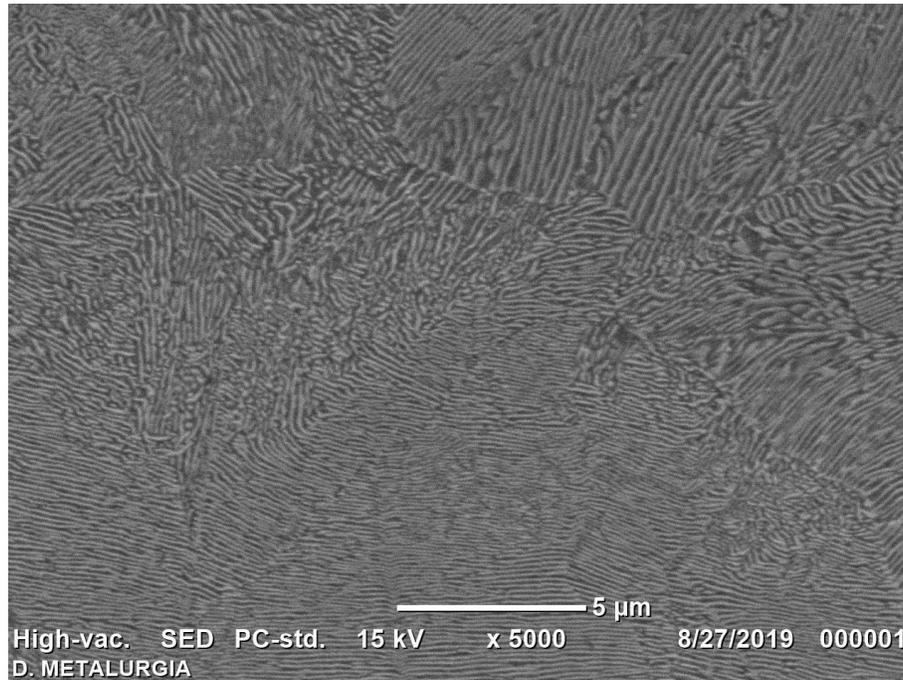


Figura 35. Microestructura de un Acero O1 a 5000X, atacada con Nital 3 y sometida a un tratamiento de desglobulización durante 5 horas a 930°C y enfriado al aire libre por 3 horas.

5.3 Determinación de la temperatura de austenización mediante curvas de calentamiento.

Al igual que en el acero W1, se realizaron curvas de calentamiento para encontrar los valores de A_{c1} y A_{cm} , para posteriormente determinar una temperatura de austenización conveniente.

En la figura 36 se observa la curva de calentamiento para un acero O1, en el gráfico se observa un cambio de pendiente muy pronunciado alrededor de los 750°C, este cambio, al igual que en el acero W1, es debido a una disminución en velocidad de calentamiento atribuido a las diferentes reacciones en estado sólido. Con el fin de visualizar de una mejor forma, los cambios de pendiente en una curva de calentamiento, se calculó la primera derivada con respecto al tiempo tal y como se observa en la figura 37.

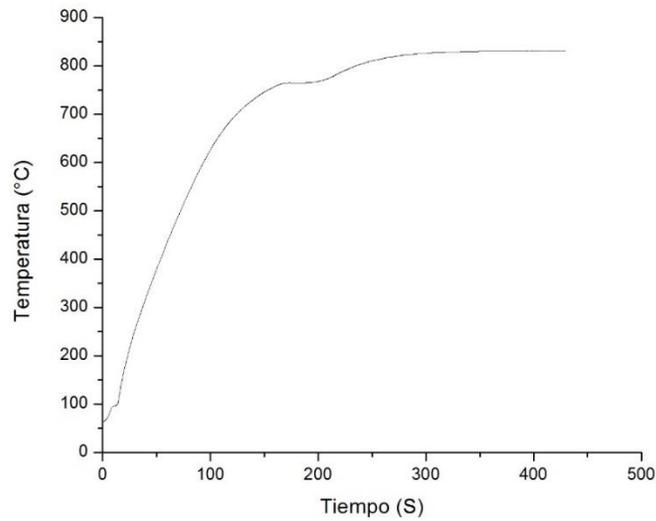


Figura 36. Curva de calentamiento para un acero O1, austenizada a 830°C por 15 minutos.

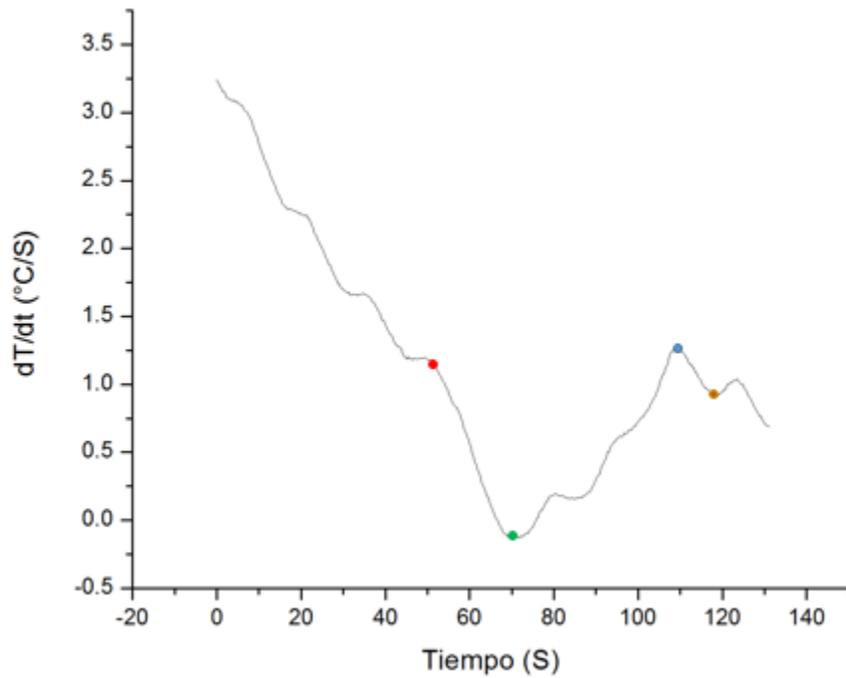


Figura 37. Gráfico de primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo de la curva de calentamiento de la figura 36

En la curva de la primera derivada se observa que ocurre el primer cambio significativo en el punto rojo ya que disminuye la velocidad con que se va calentando debido a que comienza la transformación de la perlita a austenita, es decir, ese punto es el inicio de la temperatura A_{c1} , y tiene como fin, cuando pasa el

punto verde, ya que después de cruzar por ese punto, existe un aumento en la velocidad de calentamiento.

Otro cambio importante en la velocidad de calentamiento del material ocurre cuando el material llega al punto azul, ya que a esa temperatura ocurre otra transformación en estado sólido, la cementita contenida en el acero comienza a transformarse en austenita, en otras palabras, el material llegó en ese punto a la temperatura A_{cm} , y tiene su término cuando cruza por el punto café. Este punto tiene un valor de $790.76\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para observar más detalladamente los cambios en ambas curvas, se realizó un gráfico en donde se encuentren ambas curvas trazadas (figura 38). En ese gráfico se encuentran trazadas líneas verticales verdes con el propósito de mostrar en que puntos de la curva de calentamiento ocurren los cambios más importantes en la velocidad de calentamiento de la primera derivada. Es decir, en que puntos de la curva de calentamiento tiene su inicio y final A_{c1} y A_{cm} .

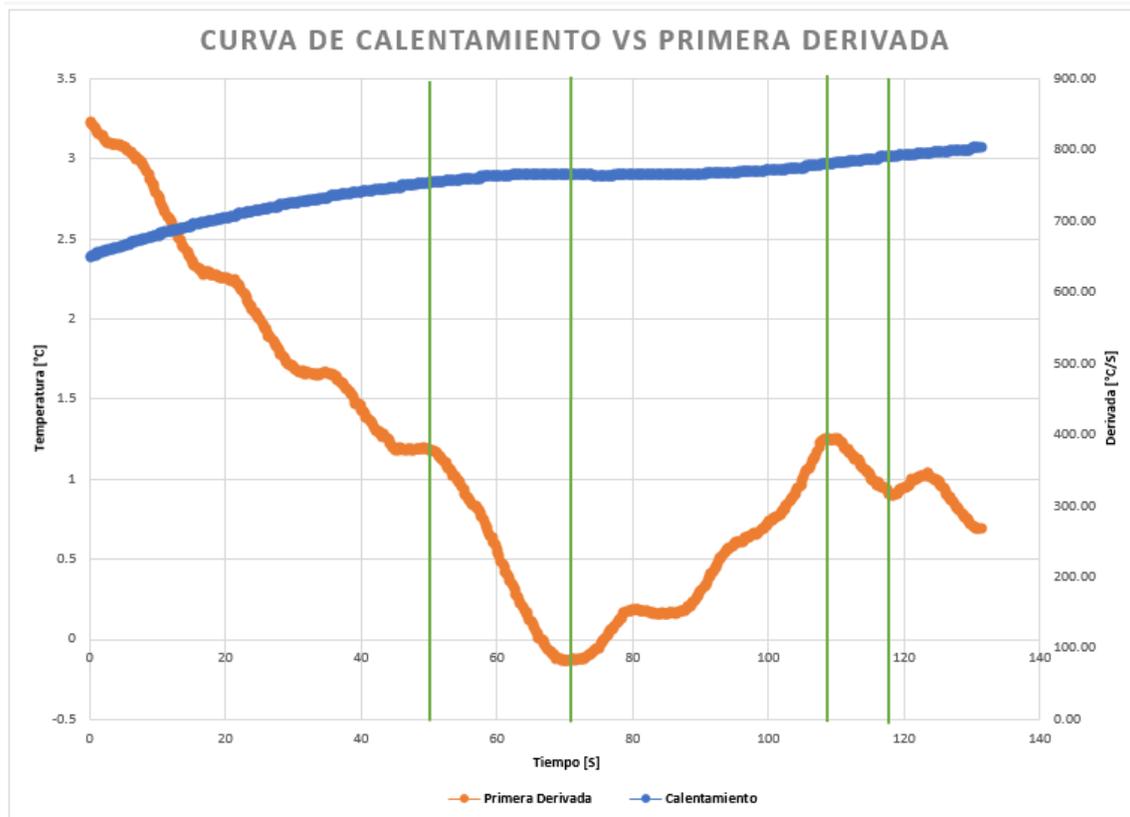


Figura 38. Curva de calentamiento vs su primera derivada con respecto al tiempo para un acero O1.

5.4 Determinación de la temperatura Ms de un acero O1.

Para determinar la temperatura Ms, se utilizó la misma metodología utilizada durante la determinación de dicha temperatura para el acero W1, empleando análisis térmico.

En la figura 39 se observa una curva de enfriamiento durante un tratamiento térmico de temple. En ella, se observa un cambio de pendiente significativo atribuido a una transformación sólido-sólido.

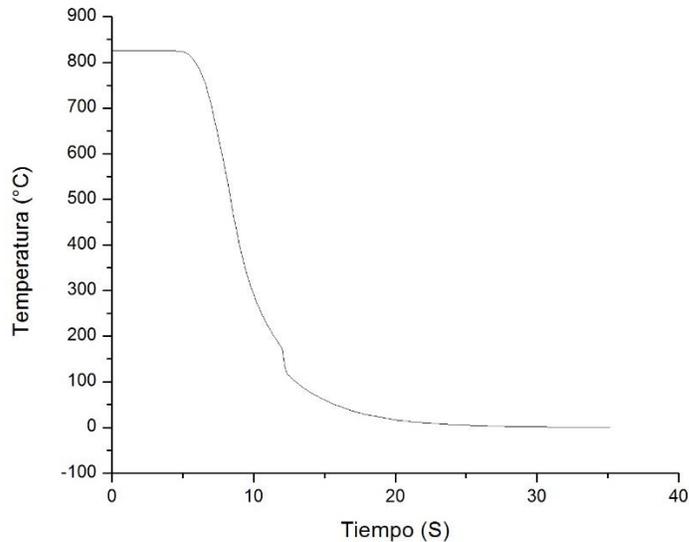


Figura 39. Curva de enfriamiento de un acero O1 obtenida al realizar un temple en agua helada con aire insuflado a 0°C desde una temperatura de austenización de 820°C durante 15 minutos.

Del mismo modo, para observar de una mejor manera este cambio de pendiente, se obtuvo la primera derivada de la curva de enfriamiento con respecto al tiempo, en este gráfico de la figura 40 se observa un descenso importante en la curva a partir del punto rojo debido al inicio de la transformación martensítica. Los datos de la temperatura a la que comienza esta variación importante en la curva de la primera derivada, concuerda con el valor de temperatura en la cual ocurre el cambio de pendiente. Este suceso se puede visualizar de una mejor manera al juntar ambas curvas en un solo gráfico tal y como se observa en la figura 41.

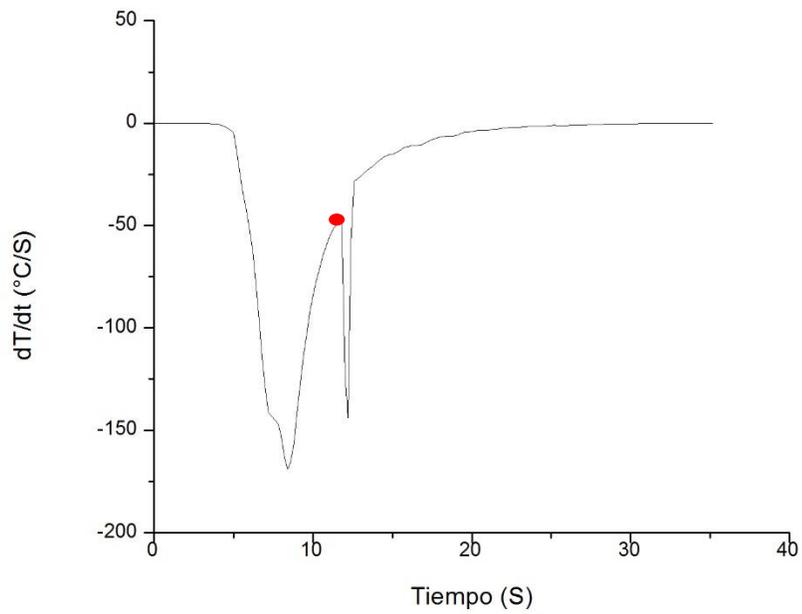


Figura 40. Gráfico de la primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo de la curva de enfriamiento de la figura 39.

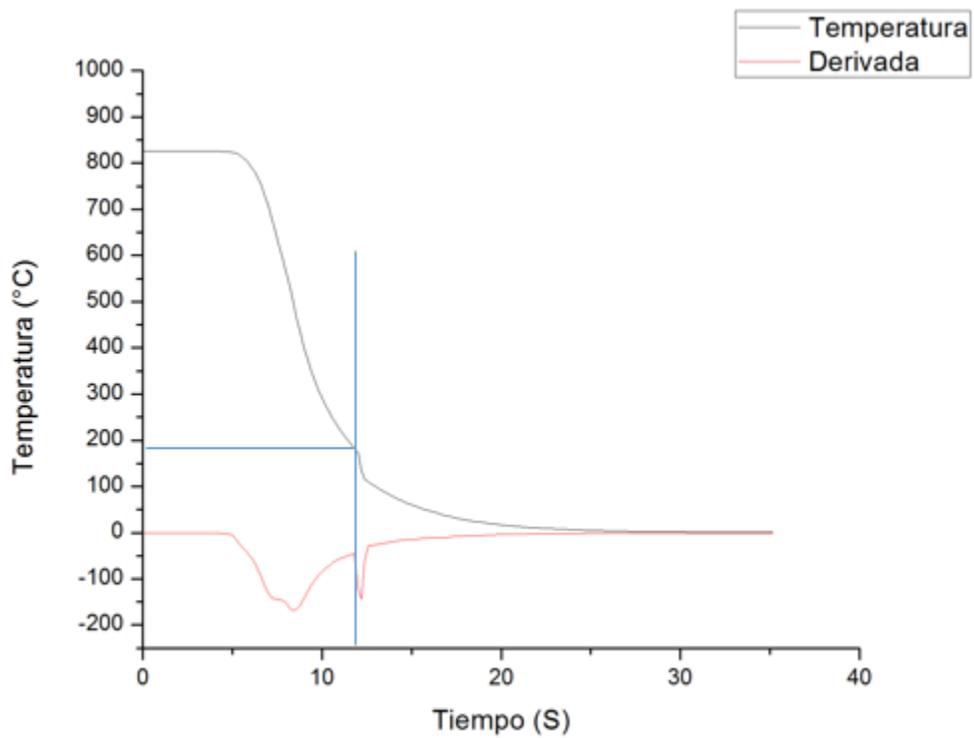


Figura 41. Curva de Enfriamiento de un acero W1 (curva negra) con su primera derivada (curva roja). Se indica con una línea azul la temperatura M_s .

En la figura 41, se trazó una línea recta de manera vertical, que pasara por el cambio significativo de pendiente de la curva de la primera derivada, con el propósito, de que en el momento que toque la curva de enfriamiento se pueda tomar lectura de la temperatura a la cual ocurre dicho suceso. El valor de esta temperatura es de 182.98 °C, siendo esta la temperatura de inicio de la transformación martensítica.

Continuando con la metodología empleada para determinar la temperatura M_s , se obtuvo la segunda derivada con respecto al tiempo de la curva de enfriamiento, se localizó en los datos, el valor al cual corresponde la temperatura M_s obtenida del análisis de la curva de enfriamiento y su primera derivada, con el propósito, de que ese punto correspondiera con un mínimo de la función. En la figura 42, se observa el gráfico de la segunda derivada con respecto al tiempo de la curva de enfriamiento de la figura 39, en ella, se observa tal punto, representado con un color rojo, e indica el inicio de aumento significativo en la velocidad de enfriamiento atribuido al inicio de la transformación martensítica.

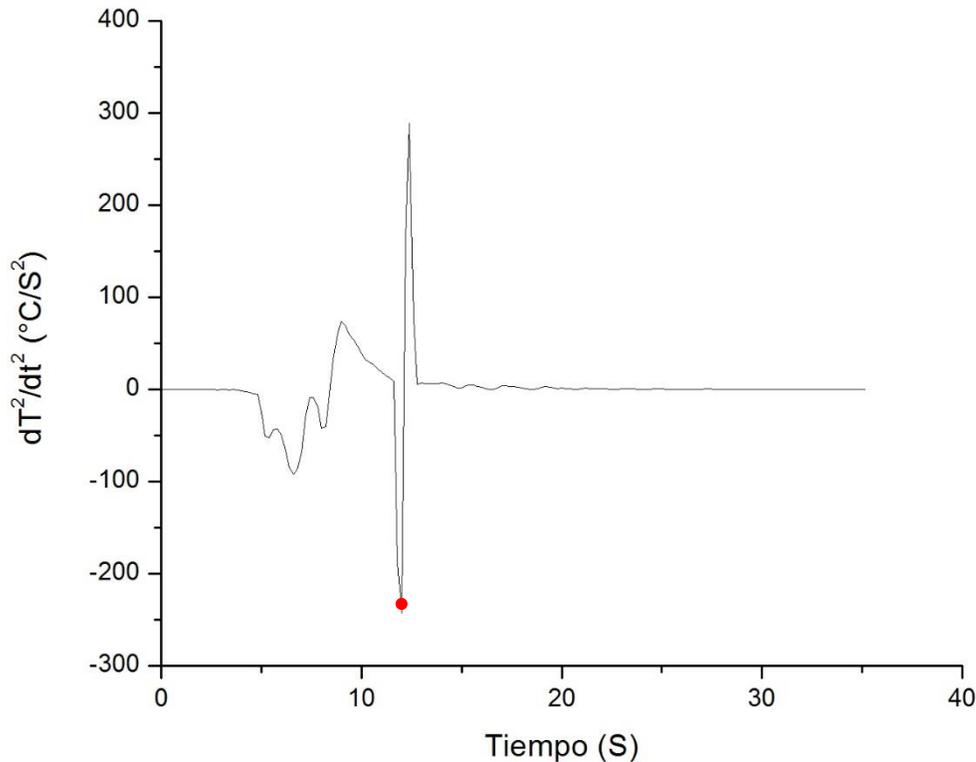


Figura 42. Gráfico de la segunda derivada, de la curva de enfriamiento de la figura 39.

Se realizaron 2 pruebas más para determinar la temperatura M_s empleado las mismas condiciones de operación del primer tratamiento térmico de temple, además, se realizó la misma metodología de análisis de los datos durante el

enfriamiento de la pieza para determinar la temperatura Ms. Los resultados se pueden observar en la tabla 11.

Tabla 11. Temperaturas de inicio de la transformación martensítica para un acero O1.

Pieza	Temperatura Ms [°C]
1	182.16
2	182.98
3	182.86
\bar{X}	182.66
S	0.36

Se observa en la tabla 11, que las temperaturas Ms determinadas son muy parecidas entre sí, solo difieren en decimales, es por eso, que por cuestiones de calidad, no fue necesario realizar más pruebas para la determinación de la temperatura Ms ya que la desviación estándar es muy pequeña.

5.5 Microestructura resultante del tratamiento térmico de temple para un acero O1

Se caracterizó la microestructura con el fin de encontrar martensita y austenita retenida como microconstituyentes principales. En la figura 43 se muestra diversas micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido a varios aumentos en la que se observa que la pieza está conformada en su totalidad por martensita y austenita retenida. En la imagen B y C se observa que la pieza está compuesta por los 2 tipos de martensitas, de listón y de placa. Por el contenido de carbono que posee el acero (mayor a 0.6), se esperaría que el único tipo de martensita fuera de placa, sin embargo, se observa que hay martensitas en forma de listón debido a que hubo zonas en las que el contenido de carbono disminuyó de tal manera de que el único tipo de martensita que se podía generar en dicha zona era de listón, algunas martensitas de este tipo se encuentran encerradas en los círculos verdes y está formada por una especie de paquetes de tiras paralelas que no son de gran tamaño y nuclean cerca del límite de grano, además, estas solo pueden ser observadas con microscopía electrónica de barrido o de transmisión.

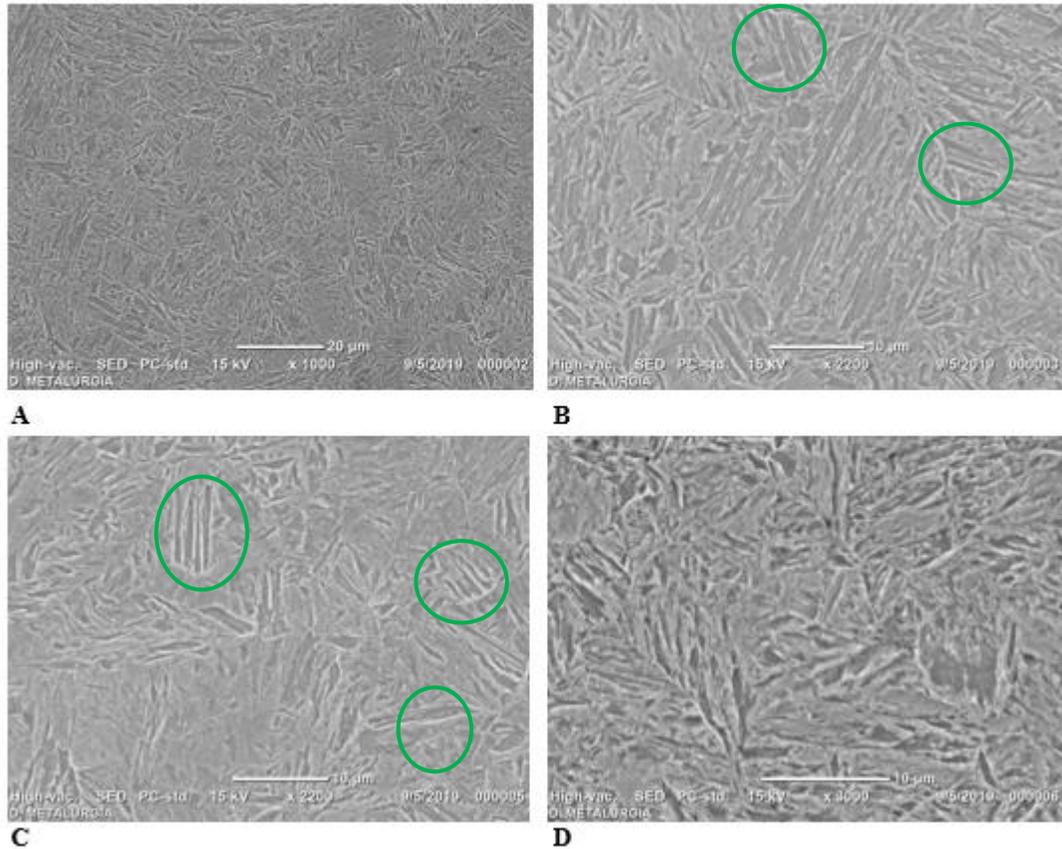


Figura 43. Micrografías de una acero O1 producto de un tratamiento térmico de temple en agua con hielo y aire insuflado a 0°C atacada con nital 3 observadas mediante microscopía electrónica de barrido. La imagen A se encuentra a 1000X, las fotografías B y C se encuentran a 2200X y se observan encerradas en los círculos verdes martensitas de listón, en la imagen D se observan solamente martensitas en forma de placa a 3000X.

5.6 Dureza del acero O1

Al igual que en el acero W1, se midió dureza Vickers de todas las probetas utilizadas durante la determinación de la temperatura M_s empleado el mismo equipo y realizando un barrido desde la orilla de la pieza hasta el centro. Los valores obtenidos se observan en la tabla 8, la dureza se reporta con un factor de confianza del 95%.

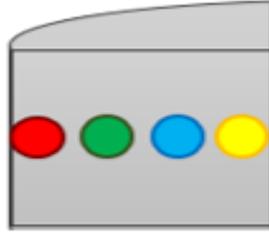


Figura 44. Esquema general del perfil de dureza realizado a las diferentes probetas utilizadas para la determinación de la temperatura M_s , cada punto de color indica un sitio donde se midió dureza, el punto amarillo indica una medición en el centro de la pieza.

Tabla 12. Durezas HRC de las piezas utilizadas para determinar la temperatura M_s con un intervalo de confianza del 95%.

Pieza	HRC (\bar{X})	●	●	●	●
1	$59.55 \leq \mu \leq 62.10$	61.7	62.4	60.3	58.9
2	$62.00 \leq \mu \leq 63.05$	63.1	62.7	62.7	61.6
3	$56.76 \leq \mu \leq 63.79$	63.4	63.2	60.3	54.2

Los valores obtenidos concuerdan con la dureza típica de la martensita sin revenir, al igual se denota que existe una tendencia en todas las piezas en la que va disminuyendo conforme se avanza al centro de la probeta. Este suceso es debido que el punto rojo está muy cerca de la superficie y es el primer lugar donde comienza la transformación de la austenita a martensita, mientras que el punto amarillo se encuentra pegado al centro y es el último punto donde ocurre la transformación en estado sólido.

6. Comparación de resultados entre ambos aceros.

Tras haber determinado la temperatura Ms mediante el análisis térmico para 2 aceros hipereutectoides (W1 y O1), en la tabla 13, se muestra una comparación de los resultados obtenidos entre sí, con los valores de la temperatura Ms calculados mediante las ecuaciones de Andrews, Carapella y la encontrada en los diagramas TTT para ambos aceros de la figura 11 y 45 respectivamente.

Tabla 13. Comparación de la temperatura Ms obtenida experimentalmente con las ecuaciones de Andrews, Carapella y diagramas TTT.

Acero	Temperatura Ms Experimental [°C]	Temperatura Ms Mediante Diagramas TTT [°C]	Temperatura Ms Ecuación Andrews [°C]	Temperatura Ms Ecuación Carapella [°C]	Dureza HRC Exp.	Dureza HRC por Diagramas TTT
W1	210	202	160.27	57.78	$65.7 \leq \mu \leq 66.8$	Mayor a 62
O1	182	204	224.0	30.78	$55.15 \leq \mu \leq 63.92$	Mayor a 66

En la tabla 13, se observa que para el acero W1 la temperatura Ms experimental es muy parecida a la temperatura obtenida con el diagrama TTT, sin embargo, que no sean iguales es debido principalmente a que la composición química con la que se realizó el diagrama es distinta a la obtenida por emisión atómica del acero en sugestión. Al tener un mayor contenido de C, Mn y Cr principalmente, se esperaría que la temperatura Ms experimental fuera más baja que la reportada por el TTT sin embargo, no se da información acerca de los demás elementos de aleación que también pueden influir de una manera significativa, asimismo, existen otros parámetros que pueden influir de gran manera en las transformaciones de fase, y por lo tanto, en el inicio de la transformación martensítica, como puede ser, el tamaño de grano o el proceso con que se manufactura la barra de acero. El diagrama TTT reporta un tamaño de grano entre 7-8, por lo que este parámetro puede ser influyente en la ligera diferencia entre la temperatura reportada y la obtenida por análisis térmico.

Asimismo, al comparar el valor experimental con el dato obtenido mediante las ecuaciones de Andrews y Carapella, se observa que existe una diferencia mucho más evidente. Esto es debido a que las ecuaciones se basan principalmente en datos termodinámicos y cinéticos de los elementos aleantes durante las transformaciones de fase y no en tamaño de grano, temperatura y tiempo de

austenización o en el procesamiento. Aunado a esto, tanto las ecuaciones para determinar la temperatura M_s como para determinar A_{c1} o A_{c3} están diseñadas para aceros hipoeutectoides ya que la información para aceros hipereutectoides es mucho menor y más limitada.

Por otro lado, en base al diagrama TTT, al realizar un temple a 0°C se espera que la dureza del material sea ligeramente mayor a 65 HRC, comparando lo mencionado con el valor reportado experimentalmente, se observa que la dureza tiene un valor arriba de 65 HRC, concordando con lo que se esperaba.

De igual modo, para el acero O1 se observa que existe una amplia diferencia entre el valor reportado en la pruebas por análisis térmico y el valor obtenido del diagrama TTT de la figura 45. Eso es debido a que el acero no es como tal un acero O1, sino un acero que en la mayoría de los elementos de aleación que lo conforman se encuentran fuera de rango, que por cuestiones prácticas, como ya se ha mencionado anteriormente, se le dejó su nomenclatura. Esta diferencia ampliamente marcada en los porcentajes de los elementos de aleación hace que el valor de la M_s sea distinto. Se buscó hacer la comparación con el diagrama TTT para un O6 (acero herramienta que más se asemeja a la composición química del material), sin embargo, no se encontró información fiable, por lo cual, fue imposible realizar una comparación con los datos encontrados y solo realizar la comparación con el O1.

Al comparar la dureza reportada en el TTT con la experimental, se observa que si existe una diferencia, ya que como se mencionó antes, la composición de este acero no corresponde con la del diagrama del O1, ya que aunque el contenido de carbono del acero es superior al del reportado en el diagrama, los demás elementos de aleación que dan dureza y aumentan la templabilidad como el Cr, Mn, Ni y Co, que se encuentran por debajo de la composición establecida en el diagrama.

Cabe destacar que los valores de M_s calculados mediante la ecuación de Carapella se encuentran muy distantes de lo reportado mediante la ecuación de Andrews, el diagrama TTT y lo experimental, debido a que como se había mencionado anteriormente, este tipo de ecuaciones, no solo con Carapella, sino con diversos Autores más como Lasheras, aplican solamente para aceros hipoeutectoides, ya que si se aplican a hipereutectoides se obtiene un valor erróneo fuera de rango.

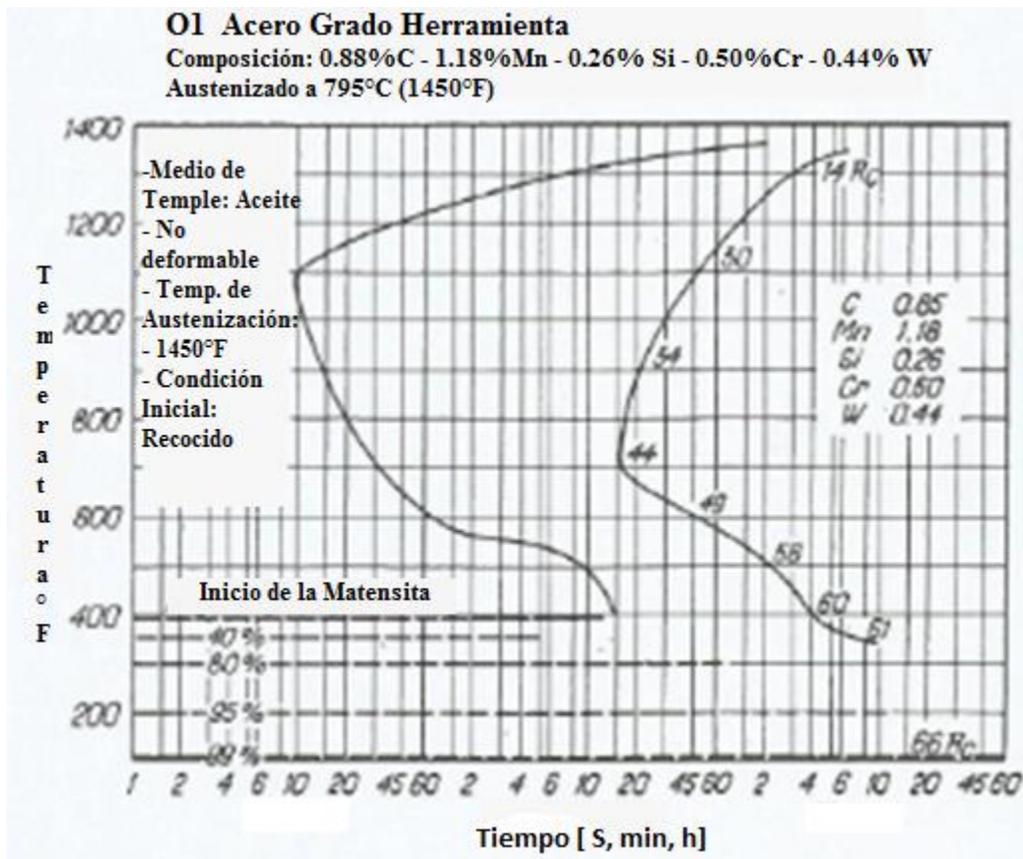


Figura 45. Diagrama TTT para un acero O1 con 0.88%C, 1.18%Mn, 0.26% Si, 0.50%Cr [19]

Al comparar ambos aceros, se observa en primer plano que aunque la composición del acero W1 posea un mayor contenido en los elementos aleantes como Mn, Cr, Mo, Si, que el O1, este último tiene una temperatura M_s mucho menor. Eso es debido a que el elemento que más afecta en la temperatura de inicio de la transformación martensítica es el carbono, ya que a mayor contenido de carbono menor será la temperatura M_s .

De la misma forma, al comparar los resultados de la dureza entre ambos aceros, se observa que al acero W1 tiene una mayor dureza que el O1, este suceso es debido a que el W1, como ya se había señalado con anterioridad, posee una mayor cantidad de elementos aleantes como el Cr, Si, Mn, Mo, Ni y Co. Todos estos elementos modifican en gran manera las propiedades mecánicas, ya que a mayor cantidad aumentan las propiedades mecánicas como la dureza, templabilidad y resistencia al desgaste.

7. Conclusiones

1. Mediante curvas de calentamiento se encontró que A_{c1} para un acero W1 tiene un valor de inicio y final 747.95°C y 753.69°C , mientras que para un O1 es de 754.29°C y 764.68°C .
2. A través de curvas de calentamiento se encontró que A_{cm} tiene un valor de inicio y final 773.31°C y 783.29°C para un acero W1, mientras que para un O1 es de 781.41°C y 790.72°C .
3. La temperatura de Austenización establecida para los aceros W1 y O1 en base al valor de A_{cm} obtenido del análisis de curvas de calentamiento, fue de 820°C y 830°C respectivamente.
4. Por medio del análisis térmico la temperatura de inicio de la transformación martensítica para el acero W1 es de 210°C y para el O1 es de 183°C .
5. En base al análisis de gráficos de la primera y segunda derivada con respecto al tiempo de una curva de enfriamiento es factible encontrar la temperatura M_s .
6. A partir del control estadístico de calidad aplicado a los resultados para determinar M_s para el acero W1, se establece que el método es aceptable.
7. La temperatura M_s encontrada para el acero W1 mediante el análisis térmico es válida con base en los tratamientos isotérmicos realizados debido a que la microestructura resultante en cada uno fue la esperada.
8. El acero O1 tienen un valor de temperatura M_s menor que un acero W1 debido a que el O1 tiene un mayor contenido de carbono.
9. El acero W1 tiene una mayor dureza que el O1 debido a que posee un mayor contenido de elementos aleantes que aumenta la dureza.

8 Bibliografía.

- [1]. Molera Solá, P. (1991). Tratamientos Térmicos de los Metales. 2ª Edición.- Barcelona, España: Marcombo. p. 11
- [2]. Klaus Wanke, E. (1972). Tratamientos Térmicos de los Metales. 1ª Edición.- Madrid, España: Aguilar Ediciones. p. 66
- [3]. Lasheras, J. (1978). Tecnología del Acero. 3ª Edición.- Barcelona, España: Cedel. p. 300
- [4]. ASM International. (1975). Atlas of Time Temperature Diagrams For Irons And Steels. 1ª Edición.- EUA: ASM p. 35
- [5]. Lasheras, J. (1978). Tecnología del Acero. 3ª Edición.- Barcelona, España: Cedel. p. 301-302
- [6] Lázaro D. (2015). Estado del Arte Análisis Térmico de la Fase Sólida, Catambria, España: ResearchGate, p.3
- [7] Lázaro D. (2015). Estado del Arte Análisis Térmico de la Fase Sólida, Catambria, España: ResearchGate, p.6
- [8] Lasheras, J. (1978). Tecnología del Acero. 3ª Edición.- Barcelona, España: Cedel. p.703
- [9] Lasheras, J. (1978). Tecnología del Acero. 3ª Edición.- Barcelona, España: Cedel. p.307
- [10] Lasheras, J. (1978). Tecnología del Acero. 3ª Edición.- Barcelona, España: Cedel. p.705
- [11] Payson, P. (1962). The Metallurgy of Tool Steels. 1ª Edición.- EUA: John Wiley & Sons, Inc.. p. 11 y 13
- [12] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9114> consultado 23/05/19
- [13] ASM International. (1975). Atlas of Time Temperature Diagrams For Irons And Steels. 1ª Edición.- EUA: ASM p. 16
- [14] Pierdant Rodriguez, A. (2009). Control Estadístico de la Calidad de un Servicio Mediante Graficas X y R: Política y Cultura, Otoño 2009, núm 32. p. 156.
- [15] Profeco. (2013). Estudio de Calidad: Aceites Vegetales Comestibles.-México: Revista del Consumidor,.p. 36-39
- [16] Thelning, K. (1975). Steel and Its Heat Treatment. 1ª Edición. - Inglaterra: Butterworth.,p. 14-22, 90-95.
- [17] Bhadeshia, H. (2015). Bainite in Steels. 3ª Edición. - Inglaterra: Maney Publishing. p. 287-30.

[18] Bhadeshia, H. (2015). Bainite in Steels. 3ª Edición. -Inglaterra: Maney Publishing. p. 290

[19] ASM International. (1975). Atlas of Time Temperature Diagrams For Irons And Steels. 1ª Edición.- EUA: ASM p. 509

Bibliografía Complementaria

Morrall F.R. (1985). Metalurgia General tomo II. 1ª Edición. España: Reverté, p. 1087-1104

Chang, R. (1999). Química. 6ª Edición. México: McGraw-Hill Companies p. 579

Totten, G. Steel Heat Treatment. 2ª Edición, EUA: Taylor & Francis Group. p. 3-40.

Lasheras, J. (1978). Tecnología del Acero. 3ª Edición.- Barcelona, España: Cedel. p. 300-322, 333-350, 700-706

Avishad, B. (2017). Effect of prolonged isothermal heat treatment on the mechanical behavior of advanced nanobain steel: International J. of Minerals, Metallurgy and Materials, Sep. 2017, Vol 24. p. 1010.

Bourithis, L. (2006). Comparison of wear properties of tool steel AISI D2 and O1 with the same hardness: Tribology International, n.39. p. 479-489.

Lauralice, C.F. (2008). A historical overview of steel tempering parameters: International Journal of Microstructure and Materials Properties, Enero 2008, Vol. 3, Nos. 4/5.

Mola, J. (2018). On the hardness of high carbon ferrous martensite: Conference Paper, Institute of Iron and Steel Technology, marzo 2018.

<http://www.acerosfortuna.com.mx/productos/aceros-especiales.html> consultado 23/05/19.

9. Anexos

9.1 Tabla de factores críticos de las gráficas de control

n	Gráfica para promedios		Gráfica para rangos		
	Factor para el límite de control	Factor para la recta central	Factores de los límites de control		
	A_1	a_1	D_3	D_4	d_3
2	1.880	1.128	0	3.267	0.8525
3	1.023	1.693	0	2.575	0.8884
4	0.729	2.059	0	2.282	0.8798
5	0.577	2.326	0	2.115	0.8641
6	0.483	2.534	0	2.004	0.8480
7	0.419	2.704	0.076	1.924	0.833
8	0.373	2.847	0.136	1.864	0.820
9	0.337	2.970	0.184	1.816	0.808
10	0.308	3.078	0.223	1.777	0.797
11	0.285	3.173	0.256	1.744	0.787
12	0.266	3.258	0.284	1.716	0.778
13	0.249	3.336	0.308	1.692	0.770
14	0.235	3.407	0.329	1.671	0.762
15	0.223	3.472	0.348	1.652	0.755
16	0.212	3.532	0.364	1.636	0.749
17	0.203	3.588	0.379	1.621	0.743
18	0.194	3.640	0.392	1.608	0.738
19	0.187	3.689	0.404	1.596	0.733
20	0.180	3.735	0.414	1.586	0.729
21	0.173	3.778	0.425	1.575	0.724
22	0.167	3.819	0.434	1.566	0.720
23	0.162	3.858	0.443	1.557	0.716
24	0.157	3.895	0.452	1.548	0.712
25	0.153	3.931	0.459	1.541	0.709

FUENTE: los valores de a_1 y d_3 provienen de E.S. Pearson, "The Percentage Limits for the Distribution of Range in Samples from a Normal Population", *Biometrika*, 24, 1932, p. 416. Utilizado con la autorización de los fideicomisarios de *Biometrika*.

$$A_1 = 3/(a_1 \bar{n}), D_3 = 1 - 3(a_3/d_3), D_4 = 1 + 3(a_3/d_3).$$

FUENTE: Allen L. Webster, *Estadística aplicada a los negocios y la economía*, Colombia, Irwin McGraw-Hill, 2000, p. 626.

9.2 Tabla de distribución T Student

v	0,6	0,75	0,9	0,95	0,975	0,99	0,995	0,9975	0,999	0,9995
1	0,325	1,000	3,078	6,314	12,706	31,821	63,656	127,321	318,289	636,578
2	0,289	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	22,328	31,600
3	0,277	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,214	12,924
4	0,271	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,267	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,894	6,869
6	0,265	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,263	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,262	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,261	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,260	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,260	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,259	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,259	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,258	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,258	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,258	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,257	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,257	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,257	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883