



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS DEL PODER DE ENFRIAMIENTO DE SOLUCIONES
POLIMÉRICAS PARA TEMPLE MEDIANTE LA NORMATIVIDAD ISO
9950**

TESINA

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

JOSÉ CARLOS LÓPEZ ALARCÓN

TUTOR

DR. JOSÉ BERNARDO HERNÁNDEZ MORALES



CIUDAD UNIVESITARIA, CDMX, 2023



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: José Bernardo Hernández Morales

VOCAL Profesor: Arturo Alejandro Sánchez

SECRETARIO Profesor: Sergio García Galán

1er. SUPLENTE Profesor: Víctor Antonio Aranda Villada

2° SUPLENTE Profesora: Ana Laura Ramírez Ledesma

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

EDIFICIO “D”

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA

FACULTAD DE QUÍMICA

UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. JOSÉ BERNARDO HERNÁNDEZ MORALES

SUSTENTANTE

LÓPEZ ALARCÓN JOSÉ CARLOS

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mi madre, a mi padre y mis hermanos. Son el tesoro más grande que tengo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, así como a todo su personal docente por haberme brindado la oportunidad de aprender esta hermosa profesión, en especial al doctor José Bernardo Hernández Morales por su apoyo en la elaboración de este trabajo y los últimos años de mi formación académica.

Quiero expresar mi gratitud al jurado revisor de este trabajo ya que ayudaron en gran medida a pulirlo.

Agradezco de todo corazón a mi amigo David Antón y su abuelo Jesús, ya que me ayudaron enormemente a culminar mis estudios. Nunca podré pagar lo que hicieron por mí.

A la Maestra Margarita Mena Zepeda por ser una guía importante y un apoyo, siempre le estaré agradecido.

Agradezco a mis amigos de toda la vida: Cristian, Miguel, Concepción, Osvaldo, Eduardo, Juan y Salvador por ser un apoyo moral importante para mí durante la realización de este trabajo. A mis amigos de la facultad Jesús, Mayra, Isis, Emilio, Miguel, Cristóbal Jennifer y en especial a Nallely por acompañarme por esta etapa de mi formación. También quiero agradecer a los que ya no están conmigo: David, mi tío Rogelio y mi primer amigo Christian.

Por último, quiero expresarle mi eterna gratitud a mi madre Cynthia la cual siempre ha dado todo por sus hijos, Mi Hermana Gabriela por ser como una segunda madre, mi hermano benjamín el cual siempre ha sido mi conciencia, mi hermano Omar por enseñarme que la vida no solo está en los libros y mi padre Carlos por siempre alentarme a desarrollar las virtudes del ser humano. Gracias a ellos es que pude cumplir la meta más importante de mi vida.

CONTENIDO

RESUMEN	1
1 INTRODUCCION	3
1.1 El temple como tratamiento térmico	3
1.2 Criterios de selección de medios de temple	4
1.3 Medios líquidos de enfriamiento	7
1.3.1 Etapas de extracción de calor	7
1.3.2 Agua como medio de enfriamiento	8
1.3.3 Salmuera	10
1.3.4 Aceites de temple	11
1.3.5 Soluciones poliméricas	14
1.4 Cinemática de mojado	15
1.5 Técnicas de temple	17
2 ANTECEDENTES	19
2.1 Polímeros solubles en agua para tratamiento térmico	19
2.1.1 Polivinilpirrolidona (PVP)	22
2.1.2 Poliacrilato de sodio (PSA)	23
2.1.3 Alcohol polivinílico (PVA)	24
2.1.4 Polialquilenglicol (PAG)	24
2.1.5 Poliacrilamida	26
2.1.6 Carboximetilcelulosa de sodio (Na-CMC)	27
2.1.7 Poli(2-ethyl-2-oxazolona) (PEOX)	28
2.1.8 Polietilenglicol (PEG)	29
2.1.9 Glicerol (C ₃ H ₈ O ₃)	29
2.2 Evaluación del poder de enfriamiento	30
2.2.1 Normatividad del análisis de curva de enfriamiento	30
2.2.2 Transferencia de calor en el temple	33
3 MOTIVACION DEL TRABAJO	35
3.1 Planteamiento del problema	35
3.2 Objetivo general	35
3.3 Objetivos particulares	35

4	METODOLOGIA	36
4.1	Soluciones poliméricas estudiadas	36
4.2	Digitalización de las curvas de enfriamiento	37
4.3	Suavizado de curvas y cálculo de la rapidez de enfriamiento	40
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
5.1	Curvas de enfriamiento	41
5.2	Curvas de rapidez de enfriamiento.....	48
5.3	Parámetros de enfriamiento	56
6	CONCLUSIONES	75
7	BIBLIOGRAFÍA	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema de la interacción de los campos térmico, microestructural y de esfuerzos [3].....	4
Figura 1.2: Esquema de un dispositivo de ensayo Jominy [6].....	5
Figura 1.3: Curvas de enfriamiento de distintos medios de temple en procesos de enfriamiento por inmersión [5].	6
Figura 1.4: Etapas de una curva de enfriamiento [8].....	8
Figura 1.5: Efecto de la viscosidad y el punto de ignición del aceite en el peligro de incendio. En (a) se muestra que una baja viscosidad solo provoca la evaporación del medio; en (b) se observa que a alta viscosidad se provoca la ignición del fluido[5].....	14
Figura 1.6: Presencia de las tres etapas o estados de transferencia de calor (FB: capa de vapor, NB: ebullición nucleada y CONV: convección pura) durante la inmersión de una probeta de acero inoxidable en agua destilada[11].....	15
Figura 1.7: Avance del frente de mojado en una probeta de un acero CrNi (25mm de diámetro x 100 mm de largo) templada en agua y en aceite desde una temperatura de 850°C.(a) Temple en agua a 30 °C; (b) temple en aceite a 60° C [4].	16
Figura 1.8: Proceso de mojado de un acero inoxidable en solución polimérica, se observa una explosión que no origina un frente de mojado [11].	16
Figura 2.1: Representación gráfica de los tipos de polímero: los polímeros lineales y ramificados se usan para temple por ser solubles en agua [14].....	21
Figura 2.2: Los polímeros ramificados y lineales pueden formar puentes de hidrogeno con el agua lo que resulta en su disolución [13].	21
Figura 2.3: Ilustración de la separación térmica reversible de una solución de Polialquilenglicol [15].	22
Figura 2.4: Curvas de enfriamiento de medios de temple a una concentración de 20% y temperatura de baño de 27°C (A) y 60°C (B). La probeta está fabricada de un acero austenítico de 10mm de diámetro por 60 mm de longitud[2].	23
Figura 2.5: Molécula de polialquilenglicol [2].	25
Figura 2.6: Deformación de láminas de aleación de aluminio templadas en; agua fría, caliente y en una solución al 20% de polialquilenglicol [18].	26
Figura 2.7: Estructura de la poliacrilamida [19].	27
Figura 2.8: Estructura de celulosa. Los grupos R están formados por ya sea por – H o CH ₂ COONa para formar carboximetilcelulosa [21].	27
Figura 2.9: Estructura química del PEOX [24].....	28
Figura 2.10: Molécula de polietilenglicol, la letra n en la estructura representa el número promedio de grupos oxietileno [28].	29
Figura 2.11: Molécula de glicerol [30].....	30
Figura 2.12: Esquema de la probeta del estándar ISO 9950 [34].....	32

Figura 2.13: (a) Probeta Lissic-NANMAC para medir la temperatura superficial [37].	34
Figura 4.1: Captura de pantalla de la página web de la herramienta Webplotdigitizer [41].	38
Figura 4.2: Captura de pantalla de la operación de alineación de los puntos de referencia de 4 puntos conocidos de la grafica con el aplicativo <i>WebPlotDigitizer</i> . A) Calibración de los puntos de referencia en la grafica a trabajar. B) Definición de los extremos de los ejes de la gráfica para la extracción de los valores.	39
Figura 4.3: Captura de pantalla del proceso de extracción de datos con el aplicativo <i>WebPlotDigitizer</i> . A) El marcado de la curva negra se muestra con una línea de color amarillo que indica la curva de interés. B) Se muestra en puntos de color rojo sobre la curva negra los datos de los que se esta extrayendo la información.	39
Figura 4.4: Datos de temperatuta vs tiempo de la curva de enfriamiento digitalizada.	40
Figura 4.5: Captura de pantalla de: A) Curva de enfriamiento suavizada y B) Curva de rapidez de enfriamiento obtenidas con la rutina de programación desarrollada en Wolfram Mathematica ®.	40
Figura 5.1: Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG y Na-CMC [10] al 1 w/o.	42
Figura 5.2: Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG [39], glicerol [29], PEOX [23] y PEG [27] al 5 w/o.	43
Figura 5.3: Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG[39] y PAA [38] al 5 w/o.	44
Figura 5.4 : Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG [39], PEOX [23] y PEG [27] al 10 w/o.	45
Figura 5.5: Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG [40], PEOX [23] y PEG [27] al 15 w/o.	46
Figura 5.6: Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG, PVP y ACR [12] al 20 w/o con agitación de 0.5 m/s.	47
Figura 5.7: Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG, PVP y ACR [12] al 30 w/o con agitación de 0.5 m/s.	48
Figura 5.8: Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG y Na-CMC al 1w/o [10].	49
Figura 5.9: Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG [39], Glicerol [29], PEOX [23], PVP [16] y PEG [27] al 5 w/o.	50
Figura 5.10 (A): Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG [29] y PAA [38] al 5 w/o.	51

Figura 5.11 (B): Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG [29] y PAA [38] al 5 w/o con vista ampliada hasta -50 °C / s.	52
Figura 5.12: Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG [39], PEOX [23] y PEG [27] y PVP [16] al 10 w/o.	53
Figura 5.13: Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG [40], PEOX [23] , PVP [16], Glicerol [29] y PEG[27] al 15 w/o.....	54
Figura 5.14: Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG, PVP y ACR [12] al 20 w/o con agitación de 0.5 m/s.	55
Figura 5.15: Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG, PVP y ACR [12] al 30 w/o con agitación de 0.5 m/s.	56
Figura 5.16: Resumen de los datos presentados en la tabla 5.1 para soluciones al 1 w/o de PAG y Na-CMC para tiempos de enfriamiento.	58
Figura 5.17: Resumen de los datos presentados en la tabla 5.1 para soluciones al 1 w/o de PAG y Na-CMC para Máxima rapidez de enfriamiento y Rapidez de enfriamiento a 300°C.....	59
Figura 5.18: Resumen de los datos presentados en la tabla 5.1 para soluciones al 1 w/o de PAG y Na-CMC para temperatura de máxima velocidad de enfriamiento.	59
Figura 5.19: Resumen de los datos presentados en la tabla 5.2 para soluciones al 5 w/o de PAG, glicerol, PEOX, PVP y PEG para tiempos de enfriamiento.	61
Figura 5.20: Resumen de los datos presentados en la tabla 5.2 para soluciones al 5 w/o de PAG, glicerol, PEOX, PVP, PAA y PEG para rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C.....	62
Figura 5.21: Resumen de los datos presentados en la tabla 5.2 para soluciones al 5 w/o de PAG, glicerol, PEOX, PVP, PAA y PEG para temperatura de máxima rapidez de enfriamiento.	62
Figura 5.22: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.3 para soluciones al 10 w/o de PAG, PEOX, PVP y PEG para tiempos de enfriamiento.....	64
Figura 5.23: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.3 para soluciones al 10 w/o de PAG, PEOX, PVP y PEG para rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C.	65
Figura 5.24: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.3 para soluciones al 10 w/o de PAG, PEOX, PVP y PEG para temperatura de máxima rapidez de enfriamiento.....	65
Figura 5.25: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.4 para soluciones al 15 w/o de PAG, PEOX y PEG para tiempos de enfriamiento.....	67

Figura 5.26: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.4 para soluciones al 15 w/o de PAG, PEOX, PVP, glicerol y PEG para rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C.	68
Figura 5.27: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.4 para soluciones al 15 w/o de PAG, PEOX, PVP, glicerol y PEG para temperatura de máxima rapidez de enfriamiento.....	68
Figura 5.28: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.5 para soluciones al 20 w/o de PAG, PVP y ACR para tiempos de enfriamiento.	70
Figura 5.29: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.5 para soluciones al 20 w/o de PAG, PVP y ACR para rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C.....	71
Figura 5.30: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.5 para soluciones al 20 w/o de PAG, PVP, ACR para temperatura de máxima rapidez de enfriamiento.	71
Figura 5.31: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.6 para soluciones al 30 w/o de PAG, PVP y ACR para tiempos de enfriamiento.	73
Figura 5.32: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.6 para soluciones al 30 w/o de PAG, PVP y ACR para rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C.....	73
Figura 5.33: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.6 para soluciones al 30 w/o de PAG, PVP, ACR para temperatura de máxima rapidez de enfriamiento.	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Severidad de distintos medios de temple, modificado.....	6
Tabla 1.2: Clasificación de aceites para temple [5].	13
Tabla 2.1: Polímeros solubles en agua usados para temple [13].....	20
Tabla 2.2: Normas para obtención de curvas de enfriamiento [32].	31
Tabla 2.3: Composición química (w/o) de Inconel 600 [33].	31
Tabla 2.4: Características de fluidos para calibración [34].	33
Tabla 4.1: Matriz de condiciones experimentales.....	36
Tabla 4.1(continuación): Matriz de condiciones experimentales.	37
Tabla 5.1: Parámetros de enfriamiento de soluciones poliméricas de Na-CMC y PAG al 1 w/o sin agitación a temperatura de baño de 20 °C	57
Tabla 5.2: Parámetros de enfriamiento de soluciones poliméricas de PAG, glicerol, PEOX, PVP, PAA y PEG al 5 w/o sin agitación a temperatura de baño de 30 °C.	60
Tabla 5.3: Parámetros de enfriamiento de soluciones poliméricas de PAG, PEOX, PVP y PEG al 10 w/o sin agitación a temperatura de baño de 30 °C.....	63
Tabla 5.4: Parámetros de enfriamiento de soluciones poliméricas de PAG, PEOX, PVP, glicerol y PEG al 15 w/o sin agitación a temperatura de baño de 30 °C.	66
Tabla 5.5: Parámetros de enfriamiento de soluciones poliméricas de PAG, PVP, ACR al 20 w/o con agitación de 0.5 m/s a temperatura de baño de 30 °C.....	69
Tabla 5.6: Parámetros de enfriamiento de soluciones poliméricas de PAG, PVP, ACR al 30 w/o con agitación de 0.5 m/s a temperatura de baño de 30 °C.....	72

RESUMEN

El temple es un tratamiento térmico usado ampliamente en el campo de la ingeniería metalúrgica para aumentar la dureza de piezas fabricadas principalmente con acero.

Durante los procesos de temple con medios vaporizables puede existir el riesgo de que la pieza se distorsione debido a las altas rapidezces de enfriamiento necesarias para producir la dureza requerida, en ocasiones puede llegar a presentarse agrietamiento de las piezas.

El uso de aceites para temple tiene por objetivo reducir los problemas relacionados con la distorsión debido a que producen una menor rapidez de enfriamiento que el agua, pero suficiente para producir la dureza necesaria para ciertos materiales de ingeniería, sin embargo, el uso de estos medios genera problemas de salud al personal operario debido a que el vapor producido durante el proceso es toxico, además se corre el riesgo de incendio si el proceso no es controlado adecuadamente.

Los problemas asociados con el uso de medios de temple convencionales como el agua, las salmueras y los aceites de temple han motivado el estudio de alternativas que puedan tener severidades intermedias entre el agua y el aceite. Una alternativa que ha mostrado grandes ventajas tecnológicas y ecológicas son los medios de temple a base de soluciones poliméricas.

Las investigaciones sobre soluciones poliméricas se remontan desde la época de los 60's hasta la actualidad, por lo que el objetivo del presente trabajo es analizar de fuentes bibliográficas, curvas de enfriamiento de estos medios para poder compararlos entre sí y de esta manera tener un mayor entendimiento de estos medios de temple. Para poder comparar los resultados obtenidos en distintos laboratorios se buscan aquellos trabajos de investigación que tengan las mismas condiciones experimentales, pero además también necesitan estar reguladas por una normatividad específica. En el caso de este trabajo se tomarán en cuenta

aquellos evaluados mediante la norma ISO 9950 "*Determination of cooling characteristics-Nickel-alloy probe test method*".

1 INTRODUCCION

1.1 El temple como tratamiento térmico

Los tratamientos térmicos son muy importantes en la industria ya que permiten el diseño de materiales de ingeniería con propiedades específicas tales como dureza, ductilidad y resistencia entre otras. La definición de tratamiento térmico dada por la *ASM INTERNATIONAL* es “Serie de tratamientos en los que se usa calor para alterar las propiedades de un metal o aleación” [1].

Existen diferentes tipos de tratamientos térmicos para diferentes propósitos. En el presente trabajo se abordará el tratamiento térmico de temple, que se define como “Proceso de enfriamiento rápido de piezas metálicas a partir de una temperatura de austenización o de tratamiento de solución, típicamente en el rango de entre 815 a 870 °C para el acero” [2]. Este tratamiento tiene por objetivo aumentar la dureza del material al garantizar la microestructura deseada; así, en caso de aceros de baja aleación, al carbono o grado herramienta se buscan cantidades controladas de martensita” [2].

La rapidez de enfriamiento durante el temple, además de producir el endurecimiento de la pieza, tiene efectos secundarios significativos como los son los cambios en volumen y tensiones térmicas, que pueden llegar a ser perjudiciales para la calidad de la pieza por que pueden llegar a producir distorsión y agrietamiento de esta. Un temple ideal tiene por objetivo “transformar la austenita en martensita produciendo la menor distorsión posible”[3].

El temple es un fenómeno complejo derivado de la interacción de los campos térmicos, microestructurales y de esfuerzos en la pieza (ver Figura 1.1), dichos campos cambian durante todo el proceso.

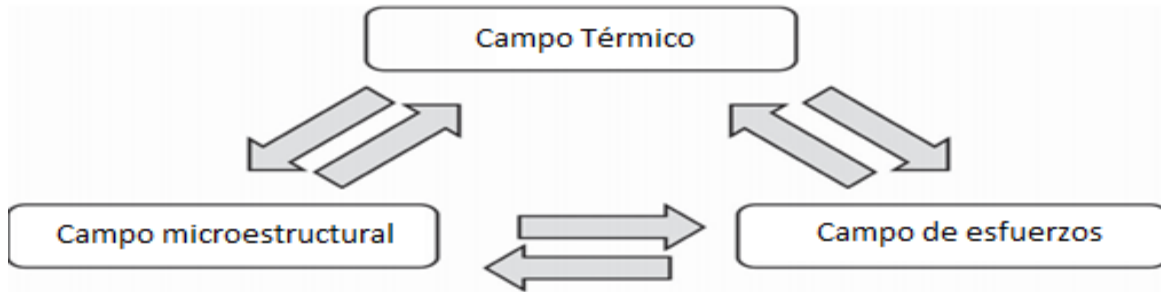


Figura 1.1: Esquema de la interacción de los campos térmico, microestructural y de esfuerzos [3].

1.2 Criterios de selección de medios de temple

En la práctica industrial del temple, los medios de enfriamiento usados son líquidos (agua, soluciones salinas, aceites de temple y soluciones poliméricas), sales fundidas, metales fundidos, lechos fluidizados y gases (aire, gases inertes) [4].

Para poder realizar un correcto templado es necesario seleccionar adecuadamente el medio de temple, que debe cumplir con los siguientes requisitos [5]:

1. La extracción de calor debe ser a una rapidez no menor a la tasa crítica de enfriamiento (“Tasa mínima a la cual se asegura que la austenita sobre enfriada no sufrirá una transformación perlítica y por lo tanto la microestructura resultante será principalmente martensítica” [5])
2. La tasa de enfriamiento que produce el medio de temple debe ser adecuada durante todo el proceso; por ejemplo, la tasa de enfriamiento debe ser suave en temperaturas inferiores a la de M_s para evitar deformaciones inaceptables por enfriamiento
3. Deben ser resistentes a la degradación térmica y/o química
4. Deben ser inertes con respecto a la atmosfera, pieza a templar o tanques de almacenamiento del medio de temple
5. Deben ser seguros para su operación y también amigables con el medio ambiente (o, por lo menos sus residuos deben ser fáciles de tratar)
6. Después del proceso debe ser sencillo poder remover el medio de temple de la superficie de la pieza

7. Los costos de operación deben ser lo más bajos posibles

Un medio de enfriamiento puede ser seleccionado dependiendo del grado de dureza que imparte a la pieza templada; a esto se le conoce como poder de endurecimiento. Una forma de medir el poder de endurecimiento es con el ensayo Jominy (ASTM A 235), que consiste en usar una probeta fabricada del material de interés y, después del ensayo, medir el perfil de dureza a lo largo de la sección transversal de la probeta después de enfriarla con un chorro de agua desde un extremo (ver Figura 1.2).

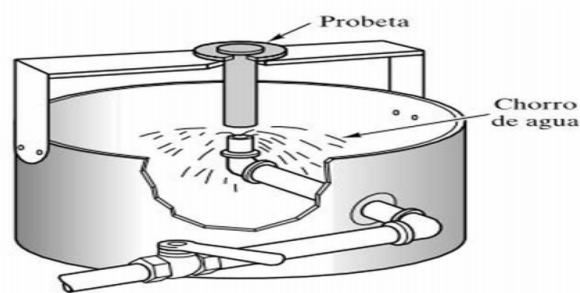


Figura 1.2: Esquema de un dispositivo de ensayo Jominy [6].

Otro enfoque posible para seleccionar el medio de temple es mediante su poder de enfriamiento. Existen varios parámetros para poder evaluar esta característica, entre ellos destacan [5]:

1. Determinación del valor H de Grossman (severidad del medio)
2. Determinación del coeficiente de transferencia de calor
3. Tiempo que tarda una probeta en enfriar desde 850 °C a 500°C
4. Análisis de curvas de enfriamiento

De las anteriores, la que ha mostrado más utilidad y que mejor describe los mecanismos de transferencia de calor es la curva de enfriamiento (ver Figura 1.3). En comparación con el valor de H (que usualmente es constante), las curvas de enfriamiento permiten “estimar la variación de la rapidez de enfriamiento local de la pieza templada dentro de todo el rango de temperaturas” [5]. Los valores de H de la Tabla 1.1 muestran los valores aproximados de la severidad de distintos medios, en ella se sugiere que el agua quieta tiene la misma capacidad de

enfriamiento que el aceite con agitación vigorosa, lo que en la práctica resulta no ser así.

Tabla 1.1: Severidad de distintos medios de temple, modificado de [5].

Agitación del fluido	Rango de severidad	Aceite		Agua		Salmuera	
		in ⁻¹	mm ⁻¹	in ⁻¹	mm ⁻¹	in ⁻¹	mm ⁻¹
Medio sin agitación	Inferior	0.25	0.01	0.9	0.035	2	0.079
	Superior	0.30	0.012	1	0.039		
Agitación suave	Inferior	0.30	0.012	1	0.039	2	0.079
	Superior	0.35	0.014	1.1	0.043	2.2	0.087
Agitación moderada	Inferior	0.35	0.014	1.2	0.047	-	-
	Superior	0.4	0.016	1.3	0.051		
Buena agitación	Inferior	0.4	0.016	1.4	0.055	-	-
	Superior	0.5	0.020	1.5	0.063		
Agitación fuerte	Inferior	0.5	0.020	1.6	0.063	5	0.2
	Superior	0.8	0.030	2.0	0.079		
Agitación violenta	Inferior	0.8	0.030	4	0.15		
	Superior	1.10	0.043				

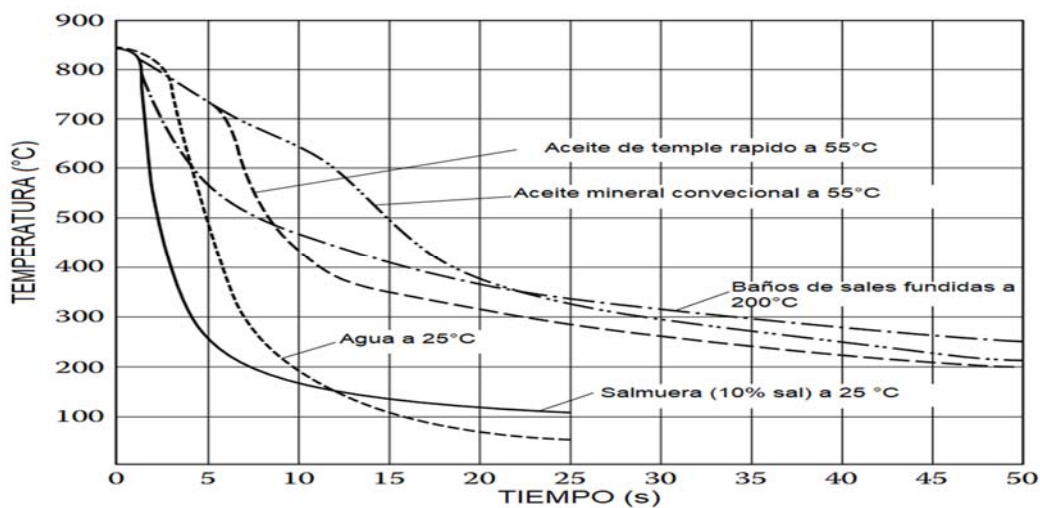


Figura 1.3: Curvas de enfriamiento de distintos medios de temple en procesos de enfriamiento por inmersión [5].

1.3 Medios líquidos de enfriamiento

La razón de usar distintos medios de enfriamiento se debe a su diferente comportamiento en términos de extracción de calor. Una forma de poder visualizar las diferencias en los mecanismos de extracción de calor es con ayuda del análisis de curvas de enfriamiento.

1.3.1 Etapas de extracción de calor

Durante el temple se pueden distinguir tres etapas de extracción de calor (ver Figura 1.4), las cuales se enumeran a continuación [7]:

1. Etapa de capa de vapor: Cuando la pieza entra en contacto con el fluido, se genera una capa de vapor que la envuelve completamente; durante esta etapa la cantidad de calor generado por unidad de área debe ser suficiente para evaporar el fluido en contacto y así mantener la capa de vapor. La transferencia de calor se caracteriza por ser lenta, debido a que la capa de vapor actúa como aislante térmico
2. Etapa de ebullición nucleada: Al llegar a la temperatura de Leidenfrost, la capa de vapor colapsa dejando así entrar al líquido en contacto con la superficie caliente; esto resulta en la producción de burbujas. Durante esta etapa la rapidez de enfriamiento es la más alta de todo el proceso
3. Etapa de convección pura: Después de que la superficie llega a una temperatura cercana a la del punto de ebullición del fluido la producción de burbujas cesa y el enfriamiento se produce mediante convección pura. Esta etapa es la que tiene menor rapidez de enfriamiento y se encuentra principalmente afectada por la viscosidad del medio.

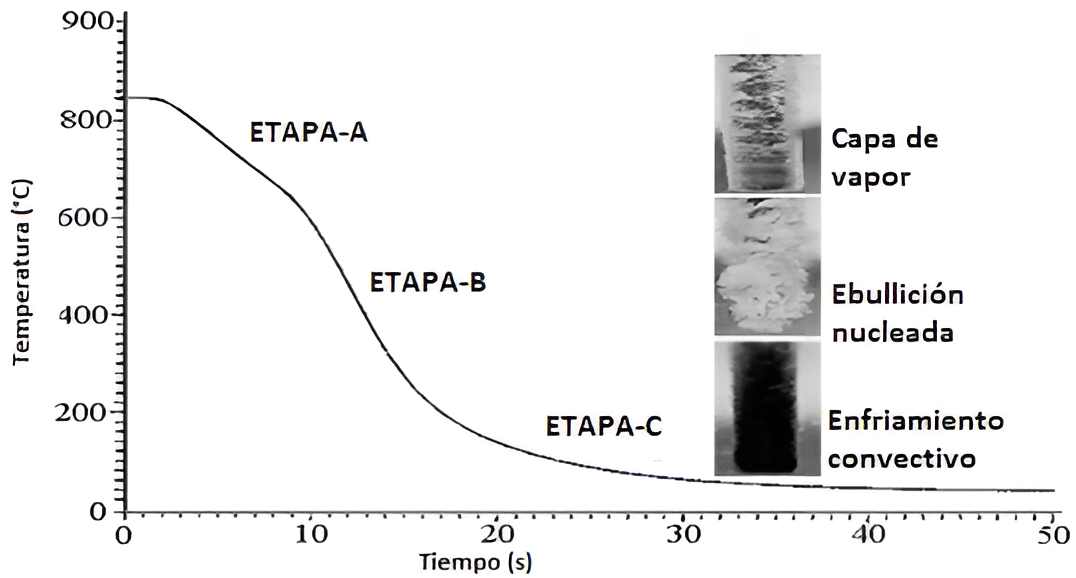


Figura 1.4: Etapas de una curva de enfriamiento [8]

Los medios de enfriamiento descritos en la sección 1.2 se pueden clasificar en dos grupos [5]:

- a) Medios vaporizables: Son aquellos donde se produce una etapa de ebullición en el proceso de temple; de entre ellos se pueden distinguir los medios a base de agua (agua, salmueras, emulsiones de agua-aceite y soluciones poliméricas) y los aceites minerales.
- b) Medios no vaporizables: Son aquellos donde no se produce la etapa de ebullición durante el enfriamiento; dentro de este grupo están las sales fundidas, baños metálicos, gases y medios fluidizados.

De los grupos anteriores el presente trabajo se enfoca en los medios vaporizables, en particular soluciones acuosas de polímero.

1.3.2 Agua como medio de enfriamiento

El agua es el medio de enfriamiento más antiguamente usado; hoy en día se emplea en el temple de piezas de acero al carbono y acero de baja aleación con templabilidad baja, las piezas de trabajo deben tener geometrías simples para no someter a la pieza a esfuerzos térmicos que pueden generar agrietamiento [5].

Es bien sabido que el agua es un medio con una capacidad de extracción de calor muy alta por lo que su uso en aceros con baja templabilidad es significativo. Sin embargo, el rango de temperaturas donde ocurre la ebullición del agua (entre 380 y 100 °C) es donde ocurren las transformaciones martensíticas, por lo que el peligro de agrietamiento (debido a los cambios rápidos de volumen) es elevado. Por otro lado, la capa de vapor producida en la primera etapa de extracción de calor es muy inestable y persiste en las zonas con orificios, cavidades o esquinas, por lo que el enfriamiento en la pieza no es uniforme; esto puede ocasionar puntos blandos que reducen la calidad de endurecimiento.

Los efectos indeseables pueden aminorarse considerablemente con el aumento de la temperatura del baño. Sin embargo, también debe haber una circulación del medio ya que por sí misma la temperatura del baño no puede controlar la inestabilidad de la capa de vapor. El aumento de la temperatura del baño resulta en un decremento de la rapidez de enfriamiento y esfuerzo térmicos; sin embargo, aumenta los esfuerzos provocados por el cambio microestructural[5]. Al aumentar la circulación del medio se adelgaza la capa de vapor y se promueve la evaporación del fluido; en la práctica este hecho hace que la dureza sea más uniforme en la superficie de la pieza.

La contaminación del medio de enfriamiento también es un aspecto importante que cambia el comportamiento de la capa de vapor. Los contaminantes se pueden dividir en dos grupos: los que incrementan la duración de la capa de vapor y los que acortan su presencia. El primer grupo es conformado por agentes insolubles o poco solubles en agua, que al aumentar la presencia de la capa de vapor también aumentan la no uniformidad de la dureza en la superficie. Este grupo está conformado por aceites y agentes tensoactivos como el detergente. Los gases también afectan considerablemente la duración de la etapa de capa de vapor; un ejemplo de estos es el CO₂, por esta razón el medio de enfriamiento se debe conservar en movimiento y no debe utilizarse aire comprimido durante la agitación (el aire contiene un porcentaje de CO₂).

El otro caso de contaminantes comprende las sales, ácidos y bases. Estos aumentan la extracción de calor debido a que reducen la duración de la capa de vapor (si la concentración de estos es suficientemente alta la etapa de capa de vapor no ocurre).

1.3.3 Salmuera

Las soluciones salinas o inorgánicas son una alternativa al uso del agua pura debido a que acortan la duración de la capa de vapor lo que ocasiona un incremento en la rapidez de extracción de calor. Además la uniformidad de la extracción de calor en la superficie aumenta lo que disminuye la presencia de puntos blandos en la superficie [5]. El efecto anterior se explica con la depositación de cristales de sal en la superficie del metal caliente; cuando los cristales se calientan liberan vapor de agua en forma de microexplosiones que comienzan prematuramente la etapa de ebullición nucleada. Este hecho acelera la extracción de calor y evita que burbujas de vapor queden atrapadas en las cavidades de la superficie de la pieza.

Algunas desventajas de este tipo de baños de temple son[5]:

- Los equipos (como bombas o tubería) y tanques de temple deben ser protegidos ante la corrosión con inhibidores o estar hechos de acero inoxidable.
- Se necesitan equipos de protección personal para los operadores debido a que los vapores de muchas salmueras son peligrosos para la salud.
- Los costos con respecto a baños de temple en agua son más altos.
- En algunos casos las soluciones deben ser neutralizadas (como en el caso de agregar baños que requieran la adición de cianuro) además de que aumenta el riesgo de incendio.

Este tipo de baños son usados en aceros de grado herramienta o al carbono que tienen formas complejas.

1.3.4 Aceites de temple

En este grupo se incluyen tanto los aceites de temple como las emulsiones base agua. Las emulsiones de aceite tienen usos limitados en la práctica porque se ha mostrado que durante el temple por inmersión se presenta una inestabilidad grande en la capa de vapor. Su uso es recomendado en el temple de aspersion y, solo en casos especiales, en el temple por inmersión. Se emplea en aceros con susceptibilidad a la fragilidad por templado. El comportamiento de las emulsiones de aceite es parecido al del agua, sobre todo por la alta rapidez de enfriamiento dentro del rango de temperaturas de transformación martensítica. Otro de los defectos de estas emulsiones es la descomposición de los componentes a temperaturas altas, por lo cual han sido reemplazadas por medios a base de soluciones poliméricas (tema principal de este trabajo).

Después de las observaciones hechas en los temples a base de agua, una alternativa que surgió a ellos fueron los baños a base de aceite, Estos exhibían mejores comportamientos en comparación al agua ya que ofrecen una buena combinación de endurecimiento y baja distorsión [5]. Estas propiedades varían con la fracción de composición del aceite y por ende su viscosidad (en la práctica es bien sabido que el poder de enfriamiento de un baño de aceite depende más de la viscosidad que de la temperatura del baño [5]).

La temperatura de ebullición de los medios de temple base aceite no es constante debido a que se componen de una mezcla de sustancias orgánicas variadas (esto depende del método de refinación del petróleo del que se fabricó el aceite).

El poder de enfriamiento (es decir la capacidad que tiene un medio para extraer calor de una pieza de trabajo caliente [9]) de estos medios depende de 3 factores principalmente [5]:

1. La fracción de componentes del aceite base, esto divide a los aceites en parafínicos, nafténicos y aromáticos.

2. El rango de temperatura a la cual se llevó a cabo el destilado, las cuales se clasifican como: No.1 (300°C -350°C), No.2 (350°C-400°C), No.3 (400°C-450°C) y No.4 (450°C-500°C).
3. Aditivos que modifican el comportamiento del aceite como su humectabilidad y viscosidad.

Los aceites de temple pueden dividirse en aceites de baja temperatura y aceites de alta temperatura (los primero llegan hasta una temperatura de operación de 90 °C), a su vez pueden ser divididos en tres grupos -dependiendo del poder- de enfriamiento en aceites de baja rapidez de enfriamiento, aceites de alta rapidez de enfriamiento y aceites de alta temperatura. La Tabla 1.2 muestra la clasificación de estos medios de temple junto con sus propiedades físicas.

Las aplicaciones de los aceites en el temple son muy extensas; sin embargo, debe tenerse en cuenta las desventajas al usar estos medios como los son[5]:

1. Los aceites son inflamables y se corre el riesgo de incendio si el proceso no es controlado adecuadamente.
2. Los vapores que emanan de los aceites al calentarse son riesgosos para la salud, por lo que el personal debe estar debidamente protegido.
3. En algunos casos las piezas deben ser lavadas con soluciones.
4. La rapidez de enfriamiento dentro del rango de transformación perlítica es insuficiente cuando se trabajan piezas de gran tamaño hechas de ciertos tipos de acero al carbono y de baja aleación

Tabla 1.2: Clasificación de aceites para temple [5].

Clasificación de acuerdo con la temperatura de operación	Clasificación de acuerdo con el poder de enfriamiento	Clasificación de acuerdo con la composición química
Aceites de baja temperatura (hasta 90°C)	Aceites convencionales (baja rapidez de enfriamiento)	Aceites convencionales
		Aceites compuestos
	Aceites rápidos de alto rendimiento	Aceites rápidos de alto rendimiento
		Aceites rápidos de alto rendimiento compuestos
Aceites de alta temperatura (encima de 90 °C)	Aceites de alta temperatura (para tratamientos de temple a martensita y temple bainítico)	Aceites convencionales
		Aceites de alto rendimiento

Los aceites pueden disminuir considerablemente el riesgo de incendio disminuyendo su viscosidad [5]. Esto se debe a que a menor viscosidad hay más movimiento del fluido y más volumen del fluido participa en la extracción de calor lo que ocasiona que no se eleve demasiado la temperatura localmente; al contrario de esto, aceites con mayor viscosidad aumentan demasiado la temperatura de un pequeño volumen de aceite (el que está en contacto con la superficie) lo que provoca la ignición.

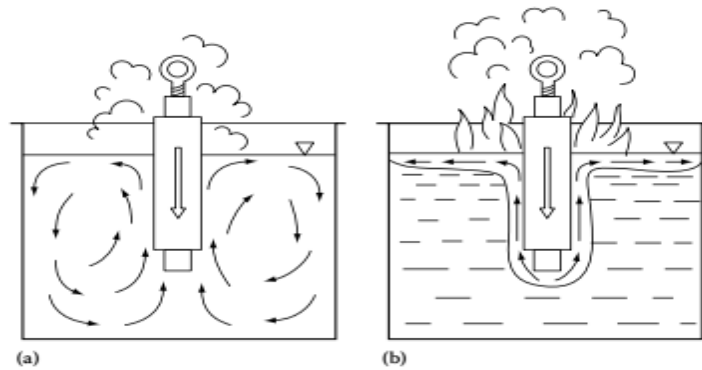


Figura 1.5: Efecto de la viscosidad y el punto de ignición del aceite en el peligro de incendio. En (a) se muestra que una baja viscosidad solo provoca la evaporación del medio; en (b) se observa que a alta viscosidad se provoca la ignición del fluido[5].

Por este hecho es importante la agitación mecánica en los medios de aceite; conviene tener un régimen turbulento en el baño de temple para garantizar que más fluido esté en contacto con la superficie.

1.3.5 Soluciones poliméricas

El uso de medios de temple a base de aceite tiene desventajas que motivaron el estudio de otros medios de enfriamiento (ver 1.3.4). Una propuesta para medios vaporizables son las soluciones poliméricas que no son inflamables y más amigables con el medio ambiente [5]. Otra característica notable de estos medios es que se pueden abarcar rapidezces de enfriamiento entre el agua y el aceite, lo que permite el endurecimiento de aceros de baja templabilidad.

Las etapas de extracción de calor son las mismas que las explicadas en 1.3.1 (capa de vapor, ebullición nucleada y convección pura); sin embargo, algunos autores reconocen que ocurren hasta 5 etapas de enfriamiento [10].

Durante la etapa de capa de vapor se forma una película de polímero que estabiliza la capa de vapor lo cual prolonga su presencia; esta característica depende del tipo de polímero empleado y de su concentración. Si se usan soluciones poliméricas a base de PVA (alcohol polivinílico), PVP (polivinilpirrolidona) o PSA (poliacrilato de sodio), la película formada se compone de un gel; en caso de soluciones a base de PAG (polialquilenglicol) la película se

compone de un polímero líquido altamente viscoso no soluble en agua a una temperatura superior a 74 °C (solubilidad inversa).

1.4 Cinemática de mojado

La frontera entre la zona con capa de vapor y la zona con burbujas se denomina frente de mojado. Como se puede observar en la Figura 1.6, el frente de mojado es una frontera que divide las diferentes etapas de extracción de calor que se presentan simultáneamente durante el temple con agua de una probeta de acero inoxidable [11]. Al avanzar el tiempo, la frontera avanza de la parte inferior de la probeta a la superior. Al agregar aditivos al agua (como polímeros, por ejemplo) se puede acortar la duración del proceso de mojado. Para este ejemplo, en el caso del agua el avance del frente de mojado dura 14 s mientras que en el aceite es de 13 s aproximadamente (ver Figura 1.7) [4]. La ventaja del uso de soluciones poliméricas es que el avance del frente de mojado es instantáneo ya que cuando la capa de vapor colapsa lo hace de una manera explosiva (ver Figura 1.8) [11], evitando así que se presenten las tres etapas simultáneamente lo que genera una mejor distribución en el flujo de calor en toda la superficie de la pieza.

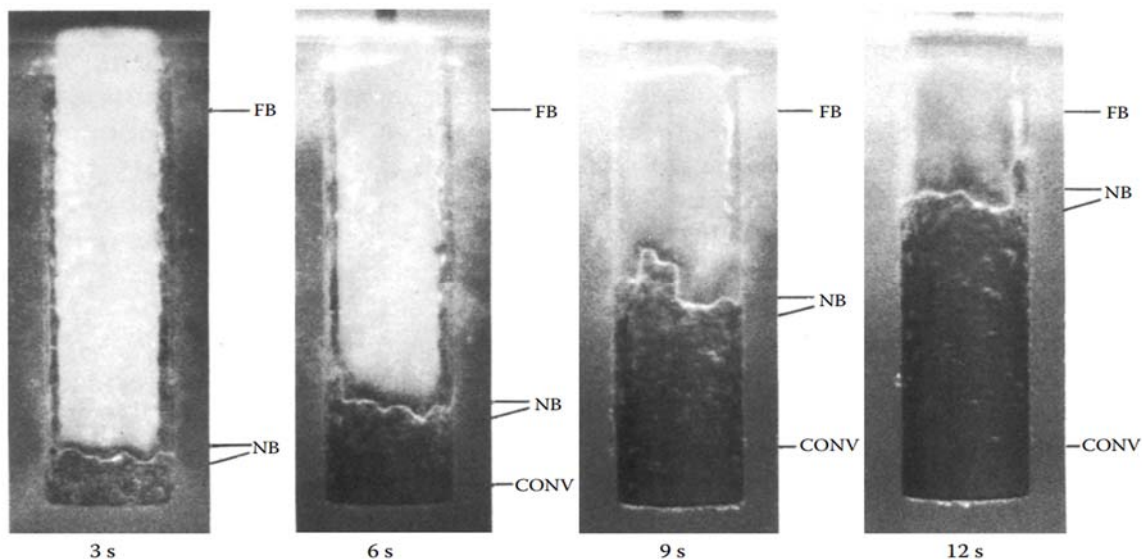


Figura 1.6: Presencia de las tres etapas o estados de transferencia de calor (FB: capa de vapor, NB: ebullición nucleada y CONV: convección pura) durante la inmersión de una probeta de acero inoxidable en agua destilada[11].

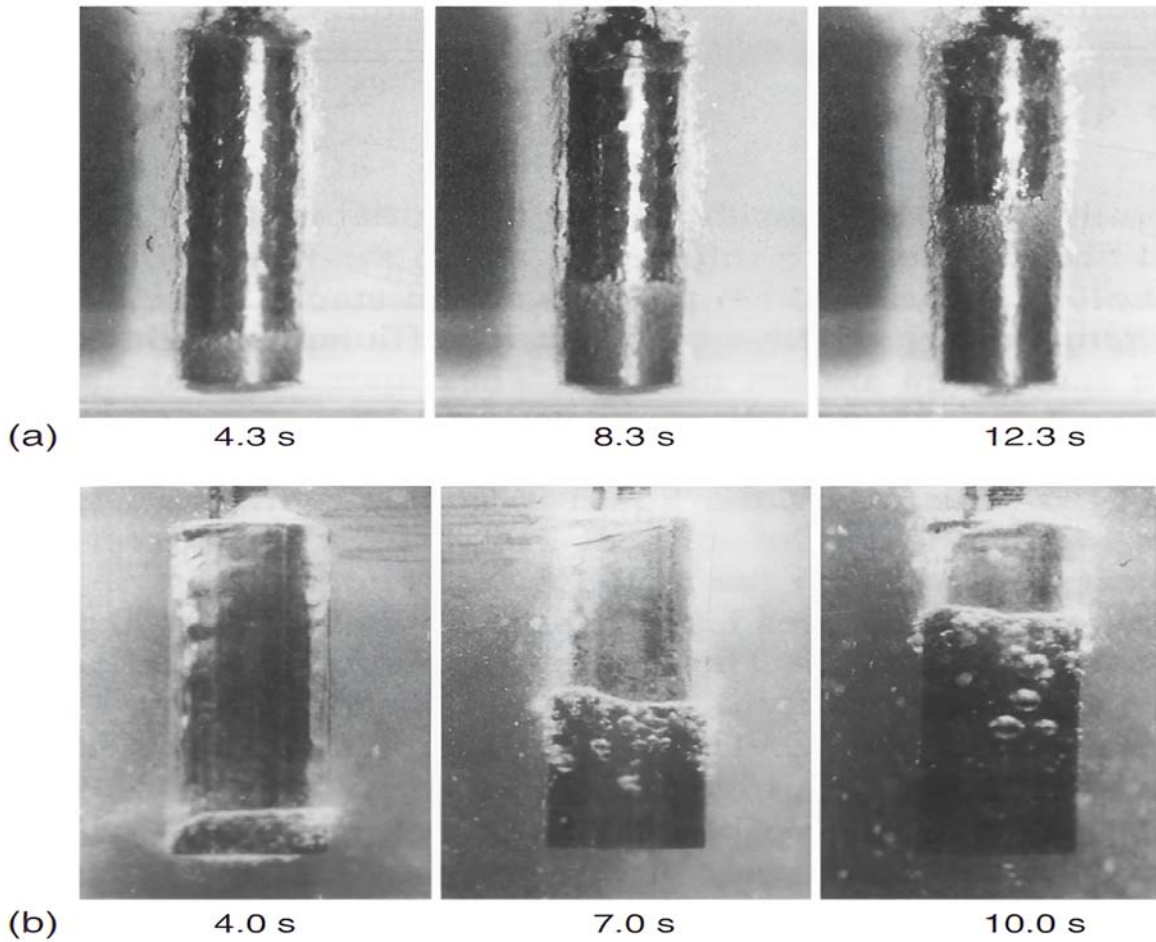


Figura 1.7: Avance del frente de mojado en una probeta de un acero CrNi (25mm de diámetro x 100 mm de largo) templada en agua y en aceite desde una temperatura de 850°C.(a) Temple en agua a 30 °C; (b) temple en aceite a 60° C [4].

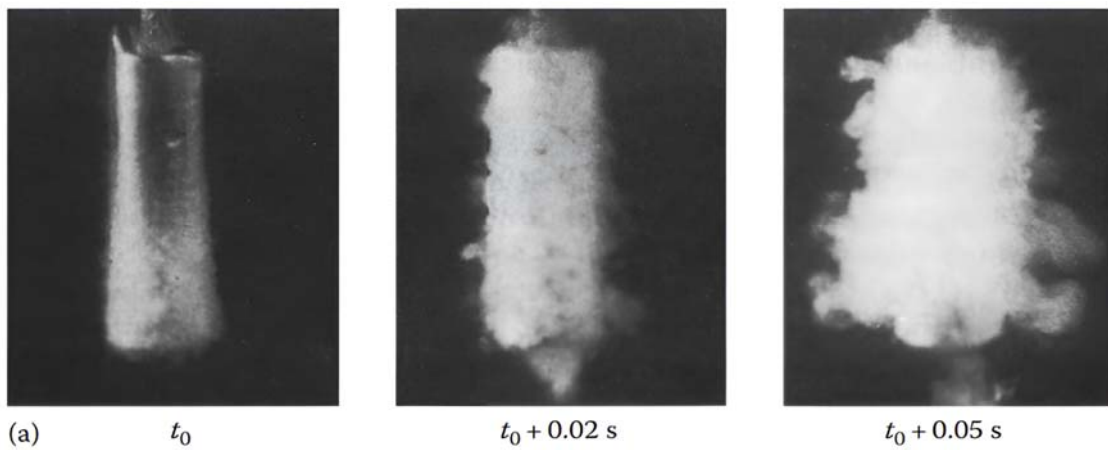


Figura 1.8: Proceso de mojado de un acero inoxidable en solución polimérica, se observa una explosión que no origina un frente de mojado [11].

La presencia de un frente de mojado es perjudicial en el proceso de temple debido a que puede ocasionar diferentes propiedades a lo largo de la pieza, por lo que un objetivo ideal sería acortar la duración de su presencia. Los factores que influyen en el tiempo de presencia del frente de mojado (o su velocidad de avance) son [4]:

- 1) Propiedades del medio de enfriamiento: viscosidad, tensión superficial, capacidad térmica, temperatura de Leidenfrost, entre otros
- 2) Aditivos agregados al medio y su concentración
- 3) Temperatura y agitación del baño
- 4) Características térmicas de la pieza y transformaciones microestructurales que esta pueda presentar
- 5) Rugosidad de la superficie
- 6) Geometría de la pieza y distribución de temperaturas en la misma.

1.5 Técnicas de temple

Hasta el momento se han mencionado las características de un medio de enfriamiento y como afectan a la rapidez de extracción de calor. Otro factor que influye en la rapidez de extracción de calor es la técnica utilizada para templar una pieza; las técnicas conocidas son [12]:

1. Temple por inmersión o directo: Es el método más utilizado para templar aceros templables; consiste en sumergir una pieza a una temperatura de tratamiento en un baño refrigerante
2. Temple interrumpido: Consiste en templar una pieza en medios de enfriamiento diferentes en lapsos de tiempo determinados para obtener microestructuras específicas; de esta forma se controlan las propiedades del material. Un ejemplo de estos procesos son el *austempering* (o temple bainítico) y el *martempering*
3. Temple con gas a presión: Se utiliza para obtener rapidez de enfriamiento entre el aire quieto y el aceite; se usa para templar desde piezas delgadas como cables o laminas, hasta piezas de sección pesada para asegurar la uniformidad de sus propiedades en la superficie

4. Temple con niebla: La niebla consiste en una mezcla de gas con gotas de agua que aceleran la rapidez de enfriamiento en comparación con el temple con gas; este método está diseñado para piezas donde el enfriamiento con gas es insuficiente, pero evitando la distorsión que ocasionaría el temple directo (o por inmersión)
5. Temple con *spray*: El medio de enfriamiento pasa a través de unas boquillas localizadas en sitios específicos para conseguir un enfriamiento localizado. Una ventaja, en comparación con el enfriamiento por inmersión, es que la rapidez de extracción de calor puede controlarse por computadora ajustando la pulverización de líquido que se usa para templar la superficie

2 ANTECEDENTES

2.1 Polímeros solubles en agua para tratamiento térmico.

El uso de soluciones poliméricas como medios de temple data de la década de los 1960s, motivados por encontrar alternativas tanto al uso del agua, ya que es un medio demasiado severo, como a los aceites de temple, cuya rapidez de enfriamiento es baja [13]. Los polímeros usados alrededor del mundo para tales propósitos están listados en la Tabla 2.1.

Las propiedades del polímero definen su comportamiento durante su uso como medio de temple. Las propiedades de interés son: viscosidad, peso molecular (MW), tensión superficial, hidratación del polímero, resistencia de la capa de polímero, energía de adsorción y estructura molecular [13].

El término estructura del polímero se refiere a si los polímeros son lineales (como por ejemplo el PAG) o bien ramificados, en contraste con los polímeros reticulados, debido a que estos últimos no son solubles en agua [14] (ver Figura 2.1).

Por otro lado, se prefieren los polímeros no iónicos debido a que los polímeros iónicos, como el Poli(sodio-acrilato) o "PSA", precipitan en presencia de metales como el cobre y el hierro. El uso de estos medios de temple requiere un control más estricto de calidad del baño [14] (por esta razón no se debe usar agua de grifo como disolvente). Algunos ejemplos de polímeros no iónicos son: PAG, PVP y PEOX.

La solubilidad de las soluciones poliméricas en agua son el resultado de la interacción de las moléculas del polímero con las moléculas de agua formando puentes de hidrógeno [13] (ver Figura 2.2). Sin embargo, en algunas soluciones estas interacciones se rompen provocando una separación de fase (se enturbia la solución donde se lleva a cabo el temple), dicha temperatura se denomina "punto de nube" [15] (ver Figura 2.3). Otro factor que puede influir en la temperatura a la que se presenta el punto de nube es la relación óxido de etileno / óxido de

propileno en la cadena de polímero (generalmente a un incremento de óxido de propileno hay una disminución en el punto de nube del copolímero) [14].

Tabla 2.1: Polímeros solubles en agua usados para temple [13]

Polímero	Comentario	Referencia original
Polialquilenglicol (PAG)	Lineal con un MW de 7000-10000	Schoch <i>et al.</i> (1984)
Glicol mezclado con PAG	Polímeros ramificados de alto MW, de etilenglicol, propilenglicol y hexame-tilenglicol mezclados con PAG	Blackwood y Cheesman (1965) Totten (1993a, 1993b, 1993c)
Poliacrilamida (PAA)		Terekhova <i>et al.</i> (1984) Zakamaldin <i>et al.</i> (1983)
Oxido de polietileno	MW entre 500000-5000000	Bedarev <i>et al.</i> (1978) Chase <i>et al.</i> (1962)
Derivados de la celulosa	Con MW más bajos que los usados en (Bedarev <i>et al.</i> 1978, Chase <i>et al.</i> 1962)	Hibi y Shori (1985)
	Estudios de comparación de la rapidez de enfriamiento con el agua y aceite	Wyszkowski y Sobol (1986)
	Carboximetil celulosa (CMC), metil celulosa (MC), hidroximetil celulosa (HEC), etc.	Gordon (1956) Trusculescu <i>et al.</i> (1986) Ezhor <i>et al.</i> (1988)
Copolimeros de vinil	Alcohol polivinílico, acetato de polivinilo	Cornell (1952)
Polietiloxazolina	MW entre 50000 y 500000	Warchol (1985)
Polivinilpirrolidona (PVP)	MW entre 5000 y 400000	Meszaros (1975)
Poliacrilato de sodio (PSA)	Soluciones de 20% con viscosidades de 5000 a 100000cps a 25°C	Kopietz y Munjat (1978)
Ácido poli-isobutileno-maleico	Copolímero aniónico de isobutileno y ácido maleico (MW 60000)	Nakamura y Junkatsu (1987), Murakami and Shori (1985)
Poliuretano	Preparado haciendo reaccionar PAG de bajo MW con diisocianato	Knopf (1984)

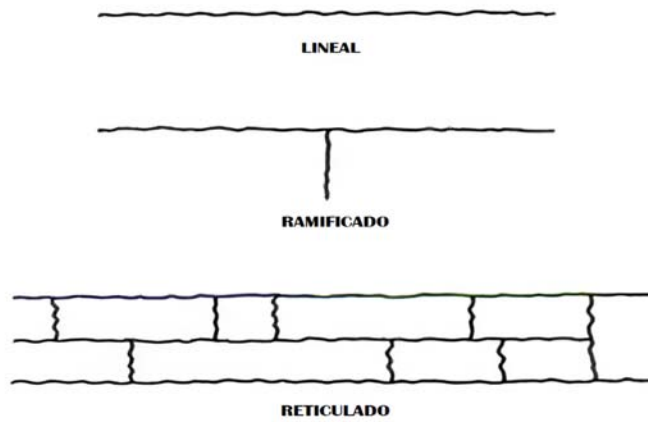


Figura 2.1: Representación gráfica de los tipos de polímero: los polímeros lineales y ramificados se usan para temple por ser solubles en agua [14].

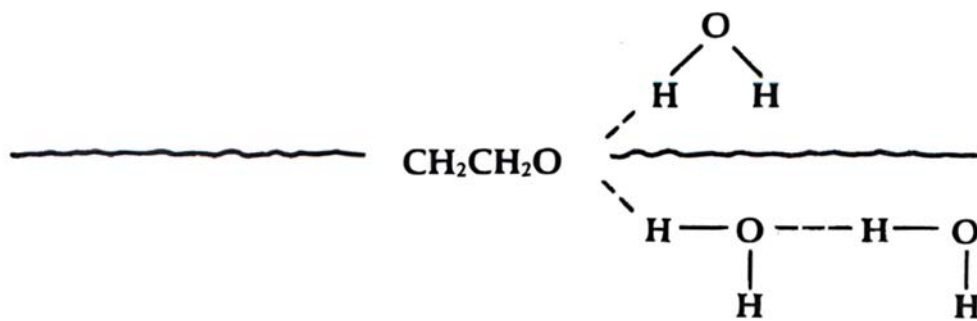


Figura 2.2: Los polímeros ramificados y lineales pueden formar puentes de hidrogeno con el agua lo que resulta en su disolución [13].

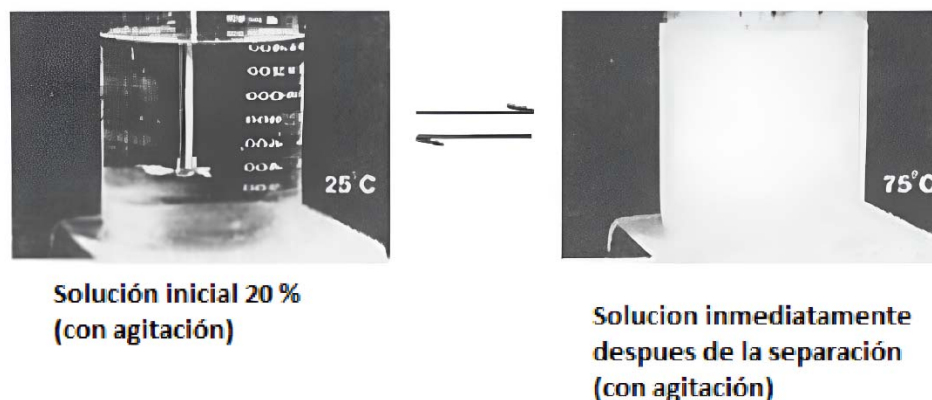


Figura 2.3: Ilustración de la separación térmica reversible de una solución de Polialquilenglicol [15].

2.1.1 Polivinilpirrolidona (PVP)

La polivinilpirrolidona fue desarrollada en Alemania durante la década de los 30s. Se deriva de la polimerización del N-vinil-2-pirrolidona a partir de acetileno, formaldehído, amoníaco e hidrógeno [12].

El PVP no exhibe solubilidad inversa, por lo que su rango de temperaturas de baño es más amplio [12]; esto resulta atractivo para su uso en temples rápidos para piezas de aluminio. El hecho de que el PVP no tenga solubilidad inversa hace que este sea más soluble en agua que el PAG; sin embargo, esto también aumenta el arrastre de polímero (*drag-out*) con las piezas templadas [16].

La alta solubilidad del PVP ocasiona que su comportamiento durante el enfriamiento de piezas sea diferente al de otras soluciones poliméricas; la etapa de vapor es más corta (a ciertas concentraciones es prácticamente inexistente) lo que ocasiona una mejor humectación en comparación con el polietilenglicol y el polietilen oxazolina [16].

Estudios revelan, que la concentración del 10% de PVP genera muy poca distorsión en piezas templadas de aluminio [16], Esto se debe a que en la etapa de enfriamiento por convección se genera un gel alrededor de la pieza templada;

este gel se forma por el entrelazado de las cadenas de polímero cerca de la superficie del metal templado.

2.1.2 Poliacrilato de sodio (PSA)

Uno de los pocos polímeros iónicos usados en el temple es el poliacrilato de sodio (PSA por sus siglas en inglés o ACR por su nombre comercial), que se produce por medio de la polimerización directa de acrilato de sodio o por hidrólisis de éter de poliacrilato de sodio. La adición de sales alcalinas como el sodio hacen que el polímero pueda ser soluble en agua [12].

Los medios de temple a base de PSA tienen un comportamiento prácticamente lineal durante el enfriamiento, a diferencia de medios poliméricos convencionales, el aceite y el agua (ver Figura 2.4). Por esto los medios de temple con PSA son ideales para aplicaciones donde la rapidez de enfriamiento deba ser muy lenta (como por ejemplo el temple de grandes piezas de acero con una alta templabilidad)[2].

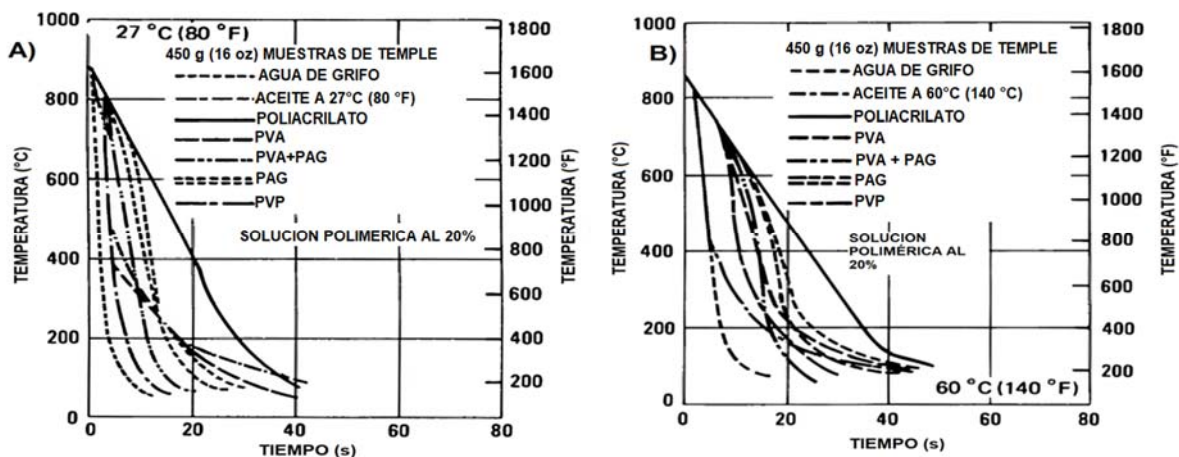


Figura 2.4: Curvas de enfriamiento de medios de temple a una concentración de 20% y temperatura de baño de 27°C (A) y 60°C (B). La probeta está fabricada de un acero austenítico de 10mm de diámetro por 60 mm de longitud[2].

Algunas de las aplicaciones metalúrgicas de este medio son [2]:

- Templado directo de acero con una alta cantidad de carbono para producir propiedades similares a las que se obtienen con el austempering o el ciclo de temple y revenido.

- Templado de varillas o alambre sustituyendo a los baños de sales fundidas o plomo líquido.
- Enfriamiento de piezas conformadas en caliente para prevenir la descarburación reemplazando al normalizado (obteniendo prácticamente la misma microestructura).
- Templado de aceros aleados o de alto contenido de carbono que, templados en otros medios, se agrietarían.

Las soluciones de poliacrilato de sodio tienen el comportamiento más parecido a los aceites de temple, por lo que son ideales para reemplazar a estos últimos [12].

2.1.3 Alcohol polivinílico (PVA)

El alcohol polivinílico se obtiene a partir de la alcoholólisis del acetato de polivinilo producido por la polimerización de acetato de vinilo [12]. Los usos comunes de este polímero son en la industria textil y papelera además de ser materia prima en la fabricación de adhesivos, y películas resistentes a disolventes [17]. También puede ser usado para la fabricación de butiral de polivinilo que es usado para vidrios de seguridad [12].

El control de la concentración de un baño de PVA es muy estricto debido a que se necesita una muy pequeña concentración de este para producir cambios importantes en el enfriamiento [12], la razón por la que este medio casi no es usado es debido a que se generan una capa de resina insoluble alrededor de la pieza ocasionando la modificación de la concentración después del tratamiento térmico [2].

2.1.4 Polialquilenglicol (PAG)

El polialquilenglicol (PAG) es un copolímero resultante de la polimerización aleatoria de óxidos de etileno y propileno, la estructura de la molécula se presenta en la Figura 2.5.

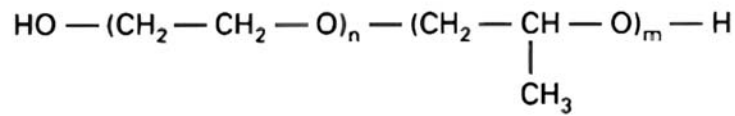


Figura 2.5: Molécula de polialquilenglicol [2].

El comportamiento del PAG es único entre los diferentes tipos de soluciones poliméricas comerciales debido a su solubilidad inversa; esta propiedad proporciona un mayor control de la extracción de calor en las piezas templadas. Lo anterior posibilita que variando las tres variables fundamentales del temple (concentración, velocidad de agitación y temperatura de baño) se puedan obtener severidades equivalentes a las que van desde el aceite de temple hasta las soluciones de salmuera [2].

Los productos comerciales a base de PAG cuentan con aditivos que inhiben la corrosión, el crecimiento bacteriano y antiespumantes; todos estos factores afectan la rapidez de enfriamiento del baño [12].

La humectación del baño puede mejorar con la adición de alcoholes solubles en agua, éteres de glicol de 2 a 7 átomos de carbono. Sin embargo, es difícil controlar la calidad de estos sistemas complejos debido a que se agotan rápido [12].

Algunas observaciones prácticas se ofrecen a continuación [12]:

- Concentraciones bajas de PAG hasta 5% en peso pueden prevenir puntos blandos en piezas templadas
- Concentraciones de 10-20% de PAG exhiben tasas de enfriamiento equiparables con aceites de temple rápido, por lo que son excelentes para aceros de baja templabilidad que requieren las máximas propiedades mecánicas posibles.
- Las concentraciones de 20-30% de PAG ofrecen una amplia gama de tasas de enfriamiento que se adaptan a las necesidades de aceros de endurecimiento completo.

Un ejemplo práctico puede verse en el tratamiento de temple de piezas de aluminio comparando temple con agua con respecto a solución de polialquilenglicol (ver Figura 2.6). Calentando el agua se logra reducir considerablemente la distorsión, sin embargo, en piezas que requieran una precisión alta sería insuficiente. Las propiedades del polialquilenglicol reducen las tensiones térmicas al grado de apenas mostrar deformación [18].

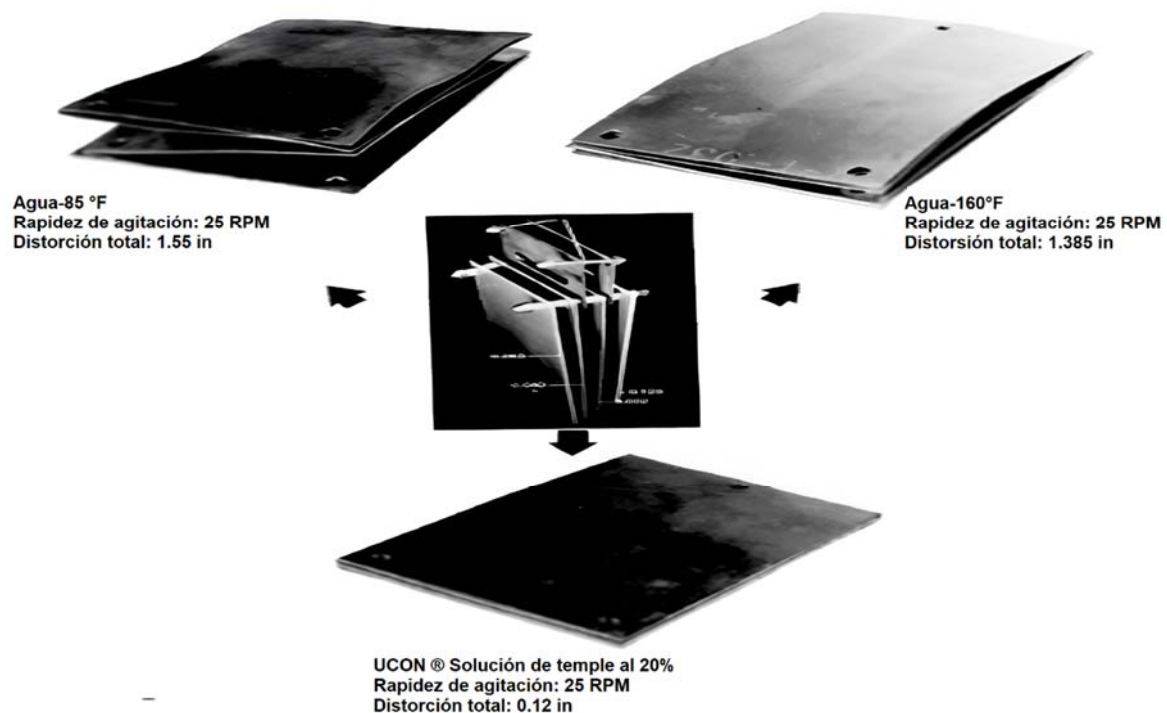


Figura 2.6: Deformación de láminas de aleación de aluminio templadas en; agua fría, caliente y en una solución al 20% de polialquilenglicol [18].

2.1.5 Poliacrilamida

La poliacrilamida (ver Figura 2.7) es una molécula orgánica formada a partir de la polimerización de acrilamida (la cual se obtiene por hidratación de acrilonitrilo)[19]. Dependiendo del grado de polimerización pueden encontrarse monómeros de acrilamida libres que resultan ser una neurotoxina, por lo cual se debe tener cuidado al manipularse.

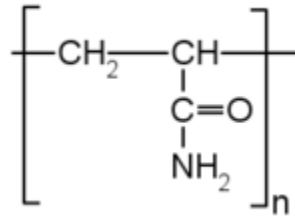


Figura 2.7: Estructura de la poliacrilamida [19].

Durante el temple, las soluciones de poliacrilamida reducen considerablemente la rapidez de enfriamiento aún a bajas concentraciones (de 0.2% a 0.5% en peso) [20]. Para obtener una mayor estabilización de la capa de polímero generada durante el enfriamiento, se pueden adicionar sales minerales de NaCl, Na₂PO₄ o Na₂CO₃.

2.1.6 Carboximetilcelulosa de sodio (Na-CMC)

También conocida como carmelosa sódica, es una molécula orgánica derivada de la celulosa la cual es soluble en agua (la celulosa es insoluble) (ver Figura 2.8) [21].

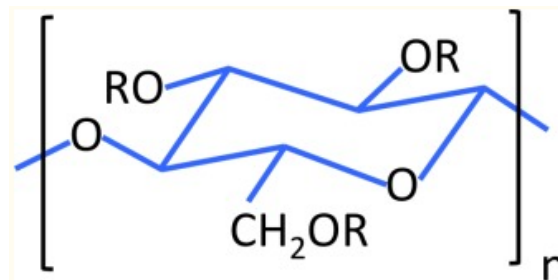


Figura 2.8: Estructura de celulosa. Los grupos R están formados por ya sea por H o CH₂COONa para formar carboximetilcelulosa [21].

El grado de sustitución (D.S.) puede ser de 0 para carboximetilcelulosa (insoluble en agua) a 3 formando carmelosa sódica (soluble en agua) [21].

Las soluciones de Na-CMC tienen apenas diferencia con el agua en cuanto a extracción de calor durante el temple, aun variando la concentración, durante la etapa de manta de vapor; sin embargo, durante la etapa de ebullición nucleada el

efecto de la concentración se hace más notorio, lo que apunta a la presencia de una película de polímero presente alrededor de la pieza templada [22].

Los estudios realizados por Sinyavtsev y colaboradores [22] demuestran que el uso de soluciones poliméricas a base de carmelosa sódica con 2% de aditivos reducen considerablemente la distorsión, con respecto a resultados obtenidos con aceite en aceros de clase martensítica.

El uso de medios poliméricos de carmelosa sódica se prefiere en piezas con pesos mayores a los 5 kg debido a que en piezas pequeñas la estabilidad de la fase austenítica disminuye o que aumenta la dispersión de productos de transformación en aleaciones de acero, esto dificulta el proceso posterior de revenido por lo que debe tomarse en cuenta en el diseño de tratamientos térmicos [22].

Las aplicaciones de soluciones de Na-CMC en el temple abarcan los aceros de alta aleación y los usados en aplicaciones a alta temperatura [10].

2.1.7 Poli(2-ethyl-2-oxazolina) (PEOX)

Otro polímero que exhibe la solubilidad inversa es el PEOX (ver Figura 2.9), que muestra el comportamiento más similar al de los aceites usados para el temple en el mercado, lo que permite una amplia gama de aplicaciones como por ejemplo el endurecimiento por inducción de acero, hierro fundido y materiales forjados [23].

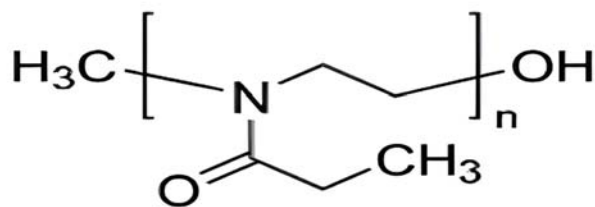


Figura 2.9: Estructura química del PEOX [24].

La temperatura a la que se presenta el fenómeno de solubilidad inversa en soluciones acuosas de PEOX es entre los 60 °C y 65 °C, lo cual hace que el mecanismo de enfriamiento sea muy similar al PAG. Sin embargo, el arrastre de

polímero de las partes templadas es menor además de que se garantiza la ausencia de residuos pegajosos en la superficie[25].

2.1.8 Polietilenglicol (PEG)

Las soluciones poliméricas a base de PEG (Ver Figura 2.10) tienen al igual que el PAG y el PEOX solubilidad inversa a una temperatura de entre 70°C y 75°C[26]. Esto ayuda a un enfriamiento más uniforme de la pieza y como consecuencia una transformación martensítica más homogénea en la misma[27].

En estudios realizados por Ikkene *et al.*[27] evaluaron además el efecto del aumento de la masa molecular, este efecto modifica la rapidez de enfriamiento.

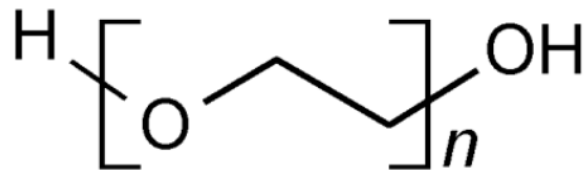


Figura 2.10: Molécula de polietilenglicol, la letra n en la estructura representa el número promedio de grupos oxietileno [28].

2.1.9 Glicerol (C₃H₈O₃)

El glicerol (ver Figura 2.11) ha sido usado como anticongelante de automóviles debido a su conductividad térmica además de tener una estructura sencilla, lo que facilita su disolución en agua.

Los trabajos desarrollados por Xiongfei Chen *et al.* indican que una solución de 5 % en masa de glicerol tiene las características de conductividad térmica del PAG con un alto CR_{max} y un bajo CR₃₀₀, sin embargo la solución muestra un poder de endurecimiento mayor [29].

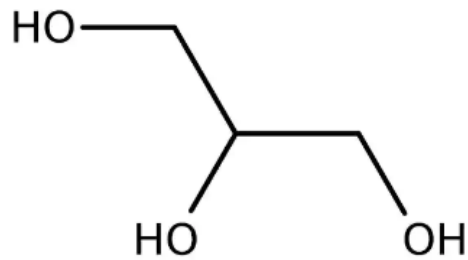


Figura 2.11: Molécula de glicerol [30]

2.2 Evaluación del poder de enfriamiento

Para evaluar el poder de enfriamiento de un baño de temple se han usado pruebas tales como la prueba del *quenómetro*, la prueba del hilo caliente y la prueba del intervalo de 5 segundos; sin embargo, una prueba que destaca por su utilidad en la determinación de los complejos mecanismos de enfriamiento en el temple es el análisis de la curva de enfriamiento [7].

2.2.1 Normatividad del análisis de curva de enfriamiento

El proceso de obtención de curvas de enfriamiento está descrito en la norma **ISO 9950**, así como en las normas **ASTM D6200**, **AFNOR NFT 60778**, **JIS K 2242**, **ZB E 45003-88** [31]. En la Tabla 2.2 se puede apreciar el material recomendado por la norma, así como las dimensiones y características del baño. Originalmente estas normas fueron redactadas para pruebas con aceite, pero pueden ser usadas para evaluar el poder de enfriamiento de cualquier medio vaporizable [32].

El uso de probetas fabricadas con Inconel 600 o plata es debido a que estos materiales no presentan las transformaciones de fase que usualmente ocurren en el acero [32]. De esta manera se determina solamente la capacidad de enfriamiento del medio y no se toma en cuenta el calor latente de las transformaciones de fase. La composición de la aleación Inconel 600 se muestra en la Tabla 2.3 [33].

Tabla 2.2: Normas para obtención de curvas de enfriamiento [32].

Parámetros	Norma				
	ISO 9950	AFNOR NFT-60778	JIS K 2242	Z8 E 45003	ASTM D6200
País	Internacional	Francia	Japón	China	EE. UU.
Material de la probeta	Inconel 600	Plata 99.99% de pureza	Plata 99.99% de pureza	Plata 99.99% de pureza	Inconel 600
Dimensiones de la probeta (mm)	12.5 x 60	16 x 48	10 x 30	10 x 30	12.5 x 60
Dimensiones de la tina de baño (mm)	115±5 diámetro	138 diámetro x 99 alto	Cubilete de 300 ml	Cubilete de 300 ml	115±5 diámetro
Volumen del líquido (ml)	2000	800	250	250	800
Temperatura del baño °C	40±2	50±2	80,120,160	80±2	40±2
Temperatura inicial de la probeta °C	850±5	800±5	810±5	810±5	850±5

Tabla 2.3: Composición química (w/o) de Inconel 600 [33].

% Ni	% Cr	% Fe	0.15 C	% Mn	% S	% Si	% Cu
72 min	14-17	6-10	0.15 max	1 max	0.015 max	0.5 max	0.5 max

En la probeta de la norma ISO 9950 se perfora un barreno a lo largo de su eje a una profundidad d 30 mm y con 15 mm de diámetro, en el que se introducirá un termopar tipo K (NiCr/NiAl) con un revestimiento hecho del mismo material del cuerpo de la probeta o similar [34]. El termopar se conecta a un sistema de adquisición de datos para registrar la variación de la temperatura con respecto al tiempo. La geometría de la probeta se muestra en la Figura 2.12.

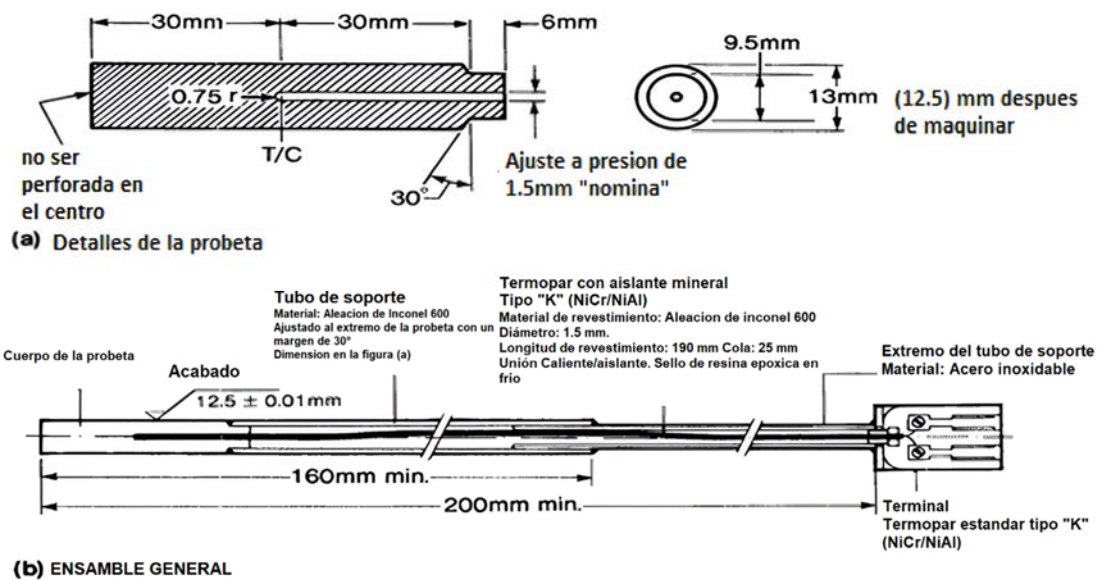


Figura 2.12: Esquema de la probeta del estándar ISO 9950 [34]

La probeta debe unirse a un tubo de soporte con una longitud de 200 mm (ver Figura 2.12). Es muy importante cuidar la superficie de la probeta para que los resultados de la prueba sean precisos.

El horno para calentar la probeta debe ser de tipo cilíndrico de resistencia eléctrica (ya sea vertical u horizontal) y debe ser capaz de mantener la temperatura de la probeta en al menos 850 °C en una longitud de no menos de 120 mm [34].

Para asegurar reproducibilidad de la prueba la transferencia de la probeta al baño de temple no debe de demorarse más de 3 segundos; además, debe de colocarse en el centro del baño de temple a una profundidad de 50 ± 2 mm de fluido por encima y debajo de la probeta [34].

El recipiente que contiene al fluido debe fabricarse de un material resistente a la corrosión. Debe tener un diámetro interno de 115 ± 5 mm para proporcionar las dimensiones de profundidad citadas en el párrafo anterior. La norma ISO 9950 recomienda un volumen de 2000 mL de solución para las pruebas y una frecuencia de adquisición de al menos 1Hz [34].

La calibración del equipo debe realizarse con un fluido de referencia, lo que asegura que el sistema de adquisición de datos funciona correctamente; las características de este fluido deben ser las descritas por el Wolfson Engineering Group Specification (ver Tabla 2.4) [34].

Tabla 2.4: Características de fluidos para calibración [34].

Características	Especificación
Tiempo para enfriar a 600°C	12-14 s
Tiempo para enfriar a 400°C	19-21 s
Tiempo para enfriar a 200°C	50-55 s
Rapidez de enfriamiento máxima (°C/s)	47-53 °C/s
Temperatura de la máxima rapidez de enfriamiento (°C/s)	490-530 °C
Rapidez de enfriamiento a 300°C	6-8 °C/s

La norma ASTM D-6200 indica que en cada ensayo se reporten los siguientes puntos[34]:

- Tiempo para enfriar de 850°C a 600 °C, 400°C y 200°C
- Máxima rapidez de enfriamiento (°C/s)
- Temperatura a la que ocurre la máxima rapidez de enfriamiento (°C)
- Rapidez de enfriamiento a los 300 °C

2.2.2 Transferencia de calor en el temple

Las curvas de enfriamiento pueden ser evaluadas por inspección visual al compararlas una con otra en la misma grafica (ver figura 1.3) o también relacionándolas con las propiedades mecánicas logradas [35]. De las curvas de enfriamiento se puede obtener, además el *flux* de calor superficial, esto último se logra resolviendo el problema inverso de conducción de calor (*IHCP*, por sus siglas en ingles).

Cuando se conocen las propiedades termofísicas del material, su geometría, las condiciones de frontera y la condición inicial, se puede calcular la evolución del

campo térmico, este tipo de problemas se conocen como problemas directos de conducción de calor (*DHCP* por sus siglas en inglés) [36]. Aunque se han reportado pruebas con termopares superficiales (ver Figura 2.13) [37], en la mayoría de las ocasiones se miden las curvas de enfriamiento con termopares localizados al interior de la probeta (generalmente con uno al centro de la probeta) [32, 33].

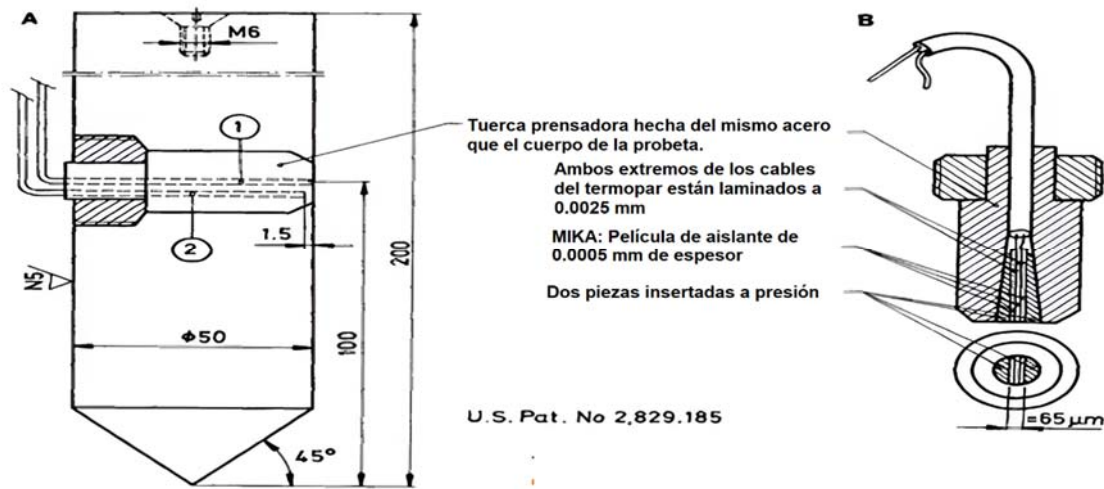


Figura 2.13: (a) Probeta Lissic-NANMAC para medir la temperatura superficial [37].

En las normas ASTM D6200 e ISO 9950 la relación de altura/radio de las probetas estandarizadas es de 4 a 1 aproximadamente, por lo cual se puede considerar que el flujo de calor es predominantemente radial.

3 MOTIVACION DEL TRABAJO

3.1 Planteamiento del problema

Cuando se diseña un tratamiento térmico con soluciones poliméricas resulta conveniente tener la mayor información posible sobre los distintos tipos de soluciones usadas para este propósito. Esta información suele estar dispersa en diversas fuentes bibliográficas. Es así, que el presente trabajo busca recopilar la información reportada en la literatura especializada de distintos medios a base de solución polimérica y compararla críticamente entre sí.

Como se discutió en el Capítulo 2, la aplicación de normas estandarizadas permite comparar los resultados obtenidos en distintos laboratorios y así tener la información disponible, sin la necesidad de realizar la actividad experimental *in situ*. De esta forma no solo se economiza tiempo, sino que también recursos monetarios.

3.2 Objetivo general

El objetivo de este trabajo es comparar, críticamente, las curvas de enfriamiento de distintos medios de enfriamiento a base de solución polimérica.

3.3 Objetivos particulares

1. Identificar los medios poliméricos usados en el tratamiento de temple reportados en la literatura y de los cuales se hayan publicado curvas de enfriamiento
2. Digitalizar las curvas de enfriamiento publicadas en la literatura
3. Explicar las diferencias en el proceso de enfriamiento de las distintas soluciones poliméricas.

4 METODOLOGIA

Se realizó la búsqueda de información en artículos y libros que aborden el tema. La información que se tomó en consideración fue la de experimentos realizados bajo la norma ISO 9950, que utiliza una probeta fabricada con la aleación Inconel 600 (ver Tabla 2.2).

4.1 Soluciones poliméricas estudiadas

Los medios de enfriamiento evaluados son los descritos en la Tabla 4.1. Se incluyen valores de parámetros de operación tales como concentración de polímero, temperatura y agitación del baño de temple, junto con la referencia de la que se tomó la información.

Tabla 4.1: Matriz de condiciones experimentales.

Medio	Concentración (w/o)	Temperatura (°C)	Agitación (m/s)	Referencia
PAG (PAG-35)	1	20	0	[10]
Na-CMC	1	20	0	[10]
PEOX	5	30	0	[23]
Glicerol	5	30	0	[29]
PAA (UZSP-1)	5	30	0	[38]
PEG (3000)	5	30	0	[27]
PAG (Aquaquench 20)	5	30	0	[39]
PVP (K30)*	5	30	0	[16]
PEOX	10	30	0	[23]
PEG (3000)	10	30	0	[27]
PAG (Aquaquench 20)	10	30	0	[39]
PVP (K30)*	10	30	0	[16]
PEOX	15	30	0	[23]
PVP (K30)*	15	30	0	[16]

* Nota: Para estos medios solo está disponible la curva de rapidez de enfriamiento en la literatura

Tabla 4.1(continuación): Matriz de condiciones experimentales.

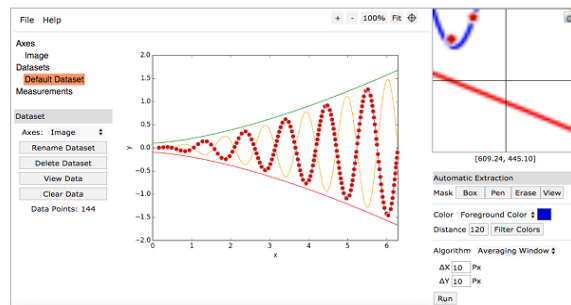
Medio	Concentración (w/o)	Temperatura (°C)	Agitación (m/s)	Referencia
PAG	15	30	0	[40]
Glicerol*	15	30	0	[29]
PAG (Quendila PA)	20	30	0.5	[12]
PVP (Parquench 90)	20	30	0.5	[12]
ACR (Aquaquench ACR)	20	30	0.5	[12]
PAG (Quendila PA)	30	30	0.5	[12]
PVP (Parquench 90)	30	30	0.5	[12]
ACR (Aquaquench ACR)	30	30	0.5	[12]
PEG (3000)	15	30	0	[27]

* Nota: Para estos medios solo está disponible la curva de rapidez de enfriamiento en la literatura




4.2 Digitalización de las curvas de enfriamiento

La adquisición de datos de curvas de enfriamiento publicadas en artículos puede llegar a ser una tarea tediosa si no se usa un equipo de cómputo, por lo que en el presente trabajo se hace uso de una aplicación *web* de acceso gratuito para obtener la información cuantitativa necesaria (las parejas de datos temperatura-tiempo) y así realizar un análisis de trabajos de investigación realizado por expertos en el tema.

Para la extracción de los datos de las curvas publicadas en los artículos se usó la aplicación web “*Webplotdigitizer*”(Ver Figura 4.1) [41].



Web Application
 English

Desktop Version




View Source

It is often necessary to reverse engineer images of data visualizations to extract the underlying numerical data. WebPlotDigitizer is a semi-automated tool that makes this process extremely easy:

- Works with a wide variety of charts (XY, bar, polar, ternary, maps etc.)
- Automatic extraction algorithms make it easy to extract a large number of data points

Figura 4.1: Captura de pantalla de la página web de la herramienta Webplotdigitizer [41].

La metodología usada para extraer los datos de las curvas fue la siguiente:

1. Recortar las imágenes de los artículos seleccionados en la Tabla 4.1 y convertir la imagen a formato jpg.
2. Cargar la imagen en la página web seleccionando *file* y después *load image*.
3. En la ventana *load image files* hacer *clic* en el botón elegir archivos y seleccionar la imagen de la curva a trabajar
4. En la ventana *choose plot type* seleccionar la opción *2D(x-y) plot*
5. A continuación, la aplicación pide al usuario definir referencias de 4 puntos conocidos de la gráfica para poder alinear los ejes y así poder extraer la información de la curva (ver Figura 4.2); después aparece una ventana pidiendo que se especifiquen los valores de dichos puntos en la gráfica.

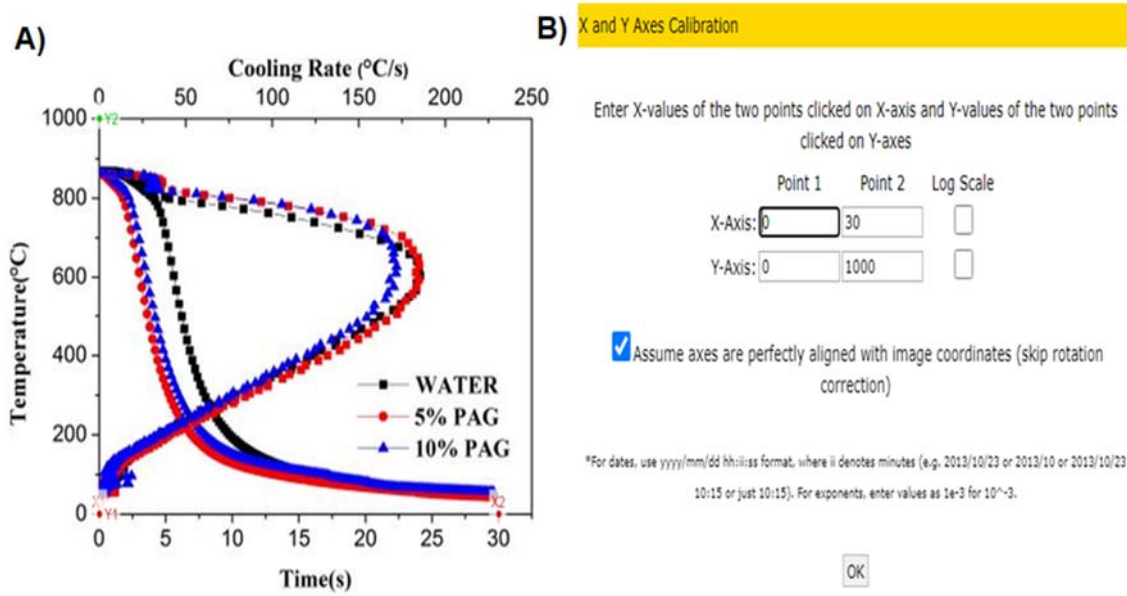


Figura 4.2: Captura de pantalla de la operación de alineación de los puntos de referencia de 4 puntos conocidos de la gráfica con el aplicativo *WebPlotDigitizer*. A) Calibración de los puntos de referencia en la gráfica a trabajar. B) Definición de los extremos de los ejes de la gráfica para la extracción de los valores.

6. La aplicación necesita que se especifique el color de la curva de la cual se extraerá la información; por ejemplo, si se selecciona el color azul al marcarla curva se extraerán solo los datos que tengan este color (ver Figura4.3).

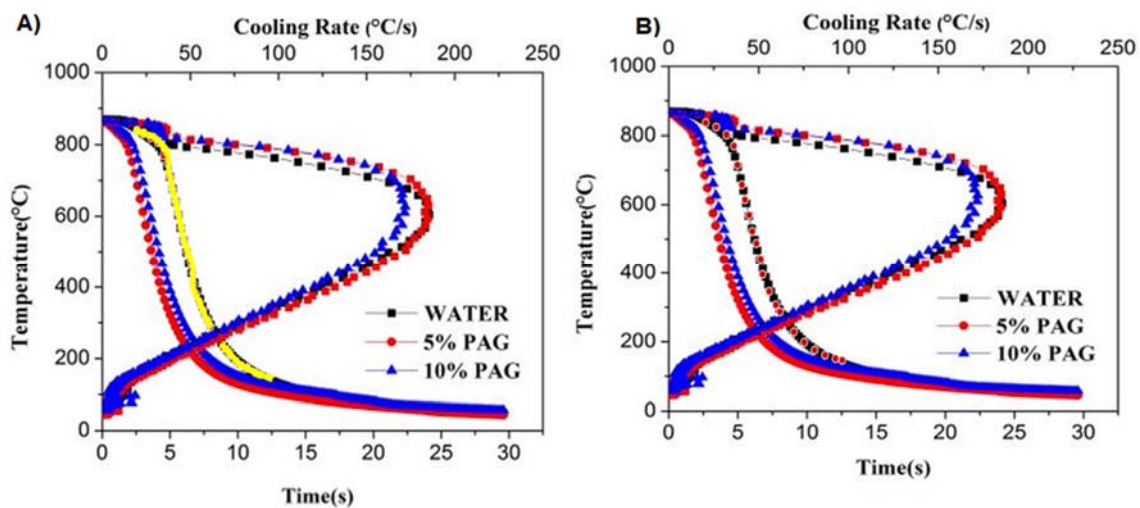


Figura 4.3: Captura de pantalla del proceso de extracción de datos con el aplicativo *Webplotdigitizer*. A) El marcado de la curva negra se muestra con una línea de color amarillo que indica la curva de interés. B) Se muestra en puntos de

color rojo sobre la curva negra los datos de los que se está extrayendo la información.

7. Al finalizar se puede disponer de la información en forma de tabla de datos temperatura vs tiempo en formato CSV o copiar directamente de la aplicación (ver figura 4.4).



Figura 4.4: Datos temperatura vs tiempo de la curva de enfriamiento digitalizada.

4.3 Suavizado de curvas y cálculo de la rapidez de enfriamiento

Los datos obtenidos de las curvas publicadas fueron suavizados con una rutina de cálculo programada en *Wolfram Mathematica*®, que también calcula la rapidez de enfriamiento con una derivada numérica (ver Figura 4.5).

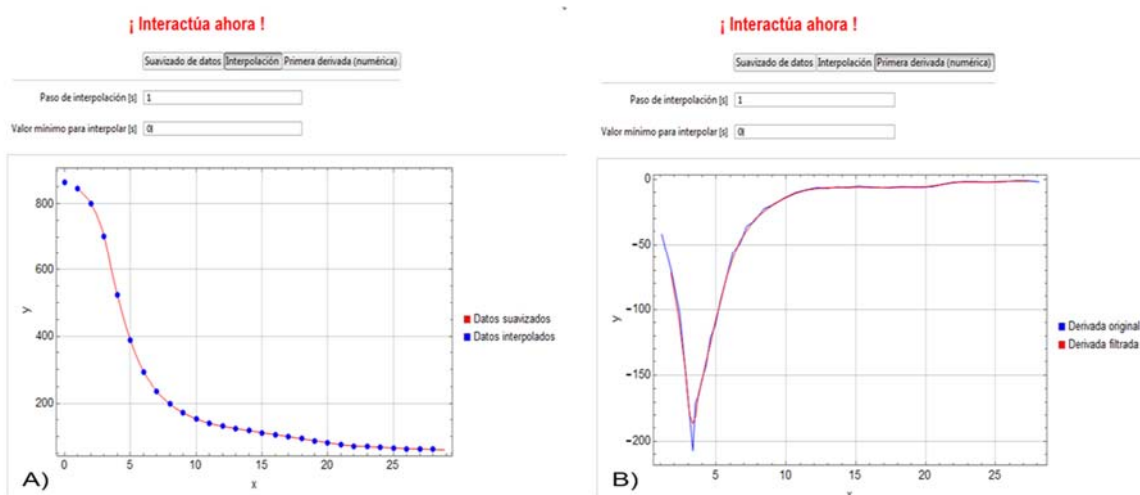


Figura 4.5: Captura de pantalla de: A) Curva de enfriamiento suavizada y B) Curva de rapidez de enfriamiento obtenidas con la rutina de programación desarrollada en *Wolfram Mathematica*®.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan las curvas de enfriamiento de las soluciones poliméricas listadas en la Tabla 4.1, así como las curvas de rapidez de enfriamiento y los datos que se reportan a partir de curvas de enfriamiento de acuerdo con la norma ISO 9950 (ver sección 2.2.1).

5.1 Curvas de enfriamiento

En la Figura 5.1 se grafican las curvas de enfriamiento para las soluciones al 1 w/o de carmelosa sódica (Na-CMC) y Polialquilenglicol (PAG). La etapa de capa de vapor de la solución de carmelosa sódica es mucho más prolongada que en el caso del Polialquilenglicol lo que indica un aumento en el grosor de la capa de polímero de Na-CMC, este comportamiento empieza a manifestarse en soluciones con concentración mayor a 0.4% w/o de Na-CMC [10].

La etapa de ebullición nucleada en la carmelosa sódica ocurre a una temperatura más baja que en el Polialquilenglicol (342.16 °C en caso de la carmelosa sódica y 601.97 °C en caso del polialquilenglicol) debido a la alta estabilidad del gel que se forma en la superficie de la probeta de este medio, lo que provoca que el enfriamiento sea más lento; esto se puede apreciar en la inclinación de las rectas que preceden a la etapa de capa de vapor.

La duración tan extensa de la etapa de capa de vapor con la carmelosa sódica hace que exista hasta temperaturas por debajo de los 500 °C. Esto es perjudicial en el tratamiento térmico de aceros debido a que no se garantiza que pueda tener una buena distribución de martensita en la pieza templada.

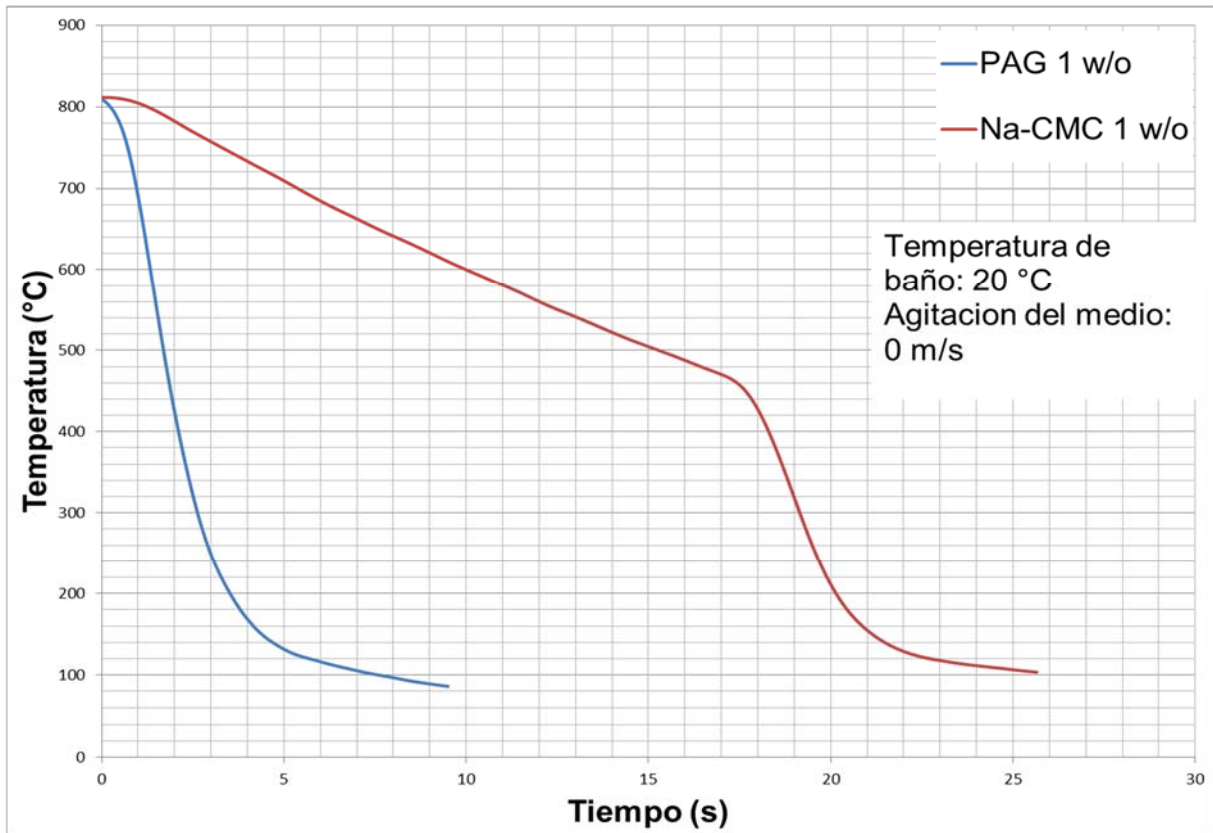


Figura 5.1: Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG y Na-CMC [10] al 1 w/o.

En la Figura 5.2 se grafican las curvas de enfriamiento para soluciones al 5 w/o de PEG 3000 (el número 3000 de PEG corresponde al peso molecular del polímero), glicerol, PEOX y PAG. La etapa de vapor en el medio de PEOX es prácticamente inexistente en comparación con los resultados de los medios de PEG y PAG donde esa etapa dura entre 1 y 1.5 segundos

La etapa de ebullición nucleada representada por la parte de la curva con la pendiente más pronunciada, indica visualmente que medio tiene mayor poder de enfriamiento en el intervalo de entre aproximadamente 700 °C y 300 °C. El medio basado en glicerol muestra un mayor poder de enfriamiento en dicho intervalo de temperaturas; esto es beneficioso porque aumenta la probabilidad de una mayor cantidad de martensita en piezas templadas. Los medios de PAG y PEG muestran un comportamiento similar cerca de los 700 °C, por debajo de esta temperatura la pendiente de PEG se muestra más inclinada lo que indica que la rapidez de

enfriamiento es mayor en este medio. En el caso de PEOX la rapidez de enfriamiento es muy alta al principio debido a la ausencia de la etapa de capa de vapor, sin embargo, la pendiente de la parte de la curva caracterizada por la etapa de ebullición nucleada muestra una disminución con respecto a los otros medios lo que indica una disminución en la rapidez de enfriamiento.

El enfriamiento que se muestra después de los 300 °C por parte del glicerol es más suave en comparación con el de los otros medios. Cerca de esta temperatura lo recomendable es tener con una rapidez de enfriamiento lenta para evitar grietas en las piezas templadas por lo que este medio muestra un comportamiento ideal para dicho propósito.

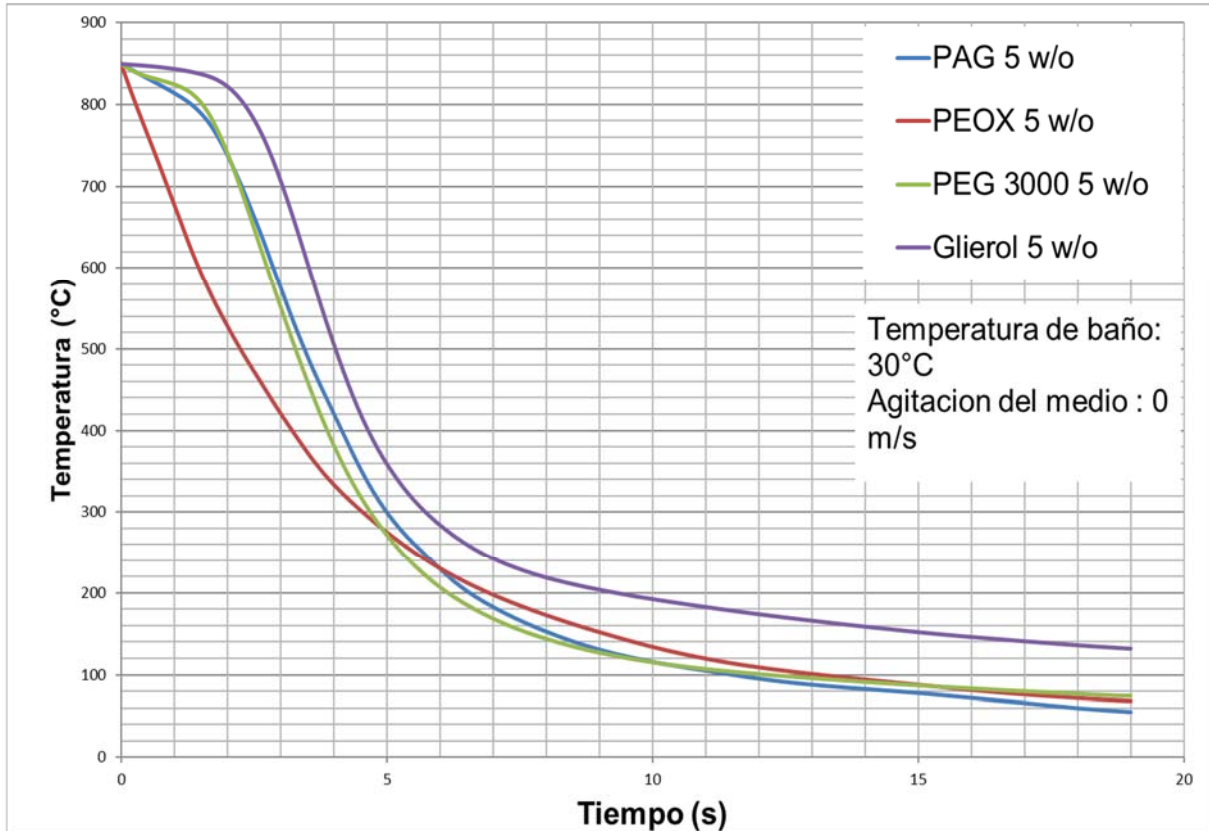


Figura 5.2: Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG [39], glicerol [29], PEOX [23] y PEG [27] al 5 w/o.

En la Figura 5.3 se grafican las curvas de enfriamiento para soluciones al 5 w/o de PAG y PAA. Las soluciones de PAA se caracterizan por tener una etapa de capa de vapor muy prolongada; este comportamiento es muy parecido al de aceites de

temple [38]. Contrastando este comportamiento con un medio con solubilidad inversa como el PAG se puede ver que la extracción de calor es muy lenta en PAA lo cual reduce en gran medida la tendencia al agrietamiento. Posterior a la etapa de capa de vapor, el enfriamiento sigue siendo más lento en PAA debido a que el decremento de temperatura no solubiliza al gel de polímero formado alrededor de la pieza (lo cual si ocurre en medios que presentan solubilidad inversa como el PAG). Esto hace que los medios a base de PAA sean ideales para tratamientos donde se busca minimizar las tensiones residuales debido al cambio de temperatura [20], aunque se recomienda su uso en piezas de geometría simple.

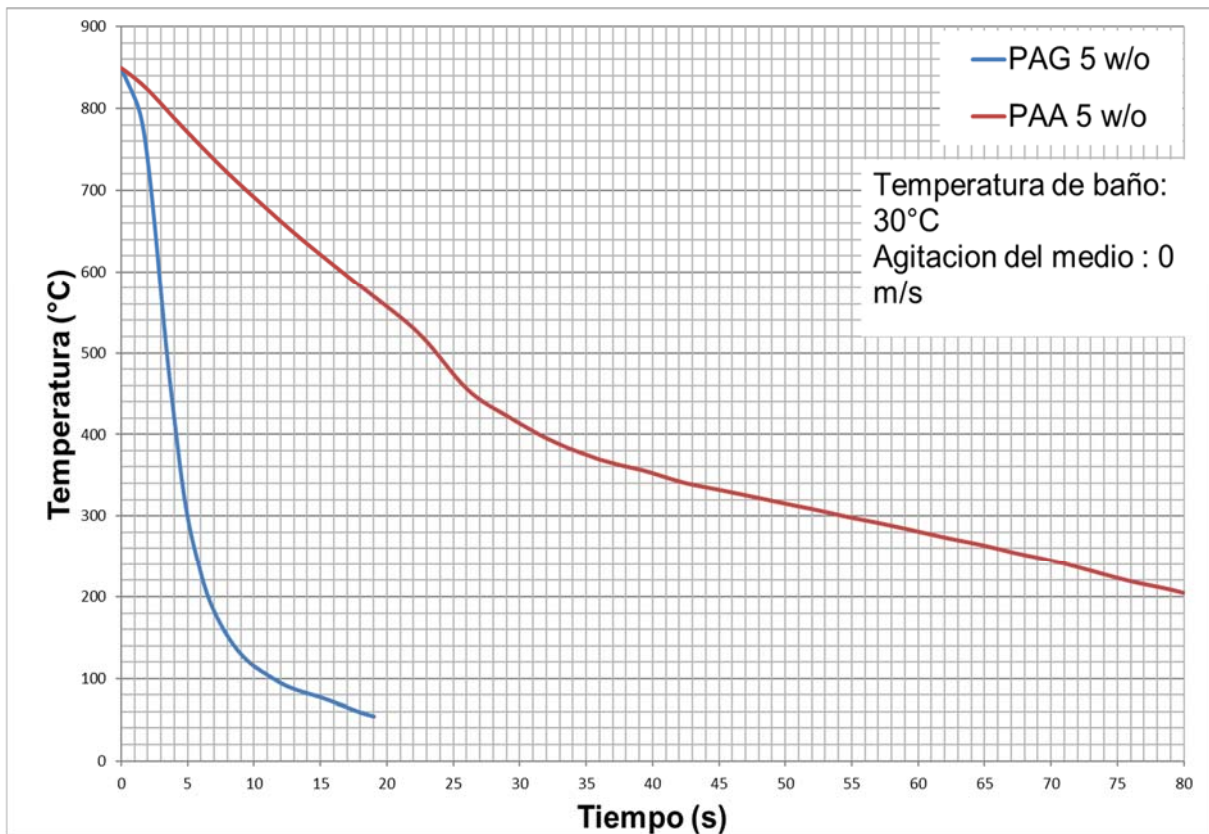


Figura 5.3: Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG[39] y PAA [38] al 5 w/o.

En la Figura 5.4 se grafican las curvas de enfriamiento de la probeta de la norma ISO 9950 para soluciones al 10 w/o de PAG, PEG 3000, y PEOX. Los tres medios presentan solubilidad inversa en un rango de temperaturas de entre los 60°C y 80 °C [9, 22, 26] dependiendo de la estructura química del polímero. A esta

concentración la duración de la etapa de capa de vapor es más prolongada en PEG mientras que en PEOX es prácticamente nula.

La etapa de ebullición nucleada muestra que la rapidez de enfriamiento es más lenta en PEOX, lo que se debe a que las cadenas poliméricas que pierden su solubilidad se absorben sobre las burbujas abandonando la zona de ebullición [23], esto evita la descomposición térmica del polímero y hace que el enfriamiento sea más lento durante esta etapa y la de convección pura.

Durante el enfriamiento por ebullición nucleada la rapidez de enfriamiento con PEG es mayor ya que tiene una pendiente más inclinada que con PAG, sin embargo, se obtienen temperaturas menores con el uso de PAG que con el uso de PEG, esto debido a que la etapa de capa de vapor es de mayor duración en PEG y esto retrasa el enfriamiento; por ejemplo, para que la pieza enfriada llegue de 800°C a 700°C en la solución de PAG se necesitan aproximadamente 2.76 s mientras que para el medio PEG se necesitan 4.81 s (por esta razón es importante controlar la duración de la etapa de capa de vapor con agitación del medio). Para la etapa de convección pura el comportamiento de PAG y PEG es idéntico.

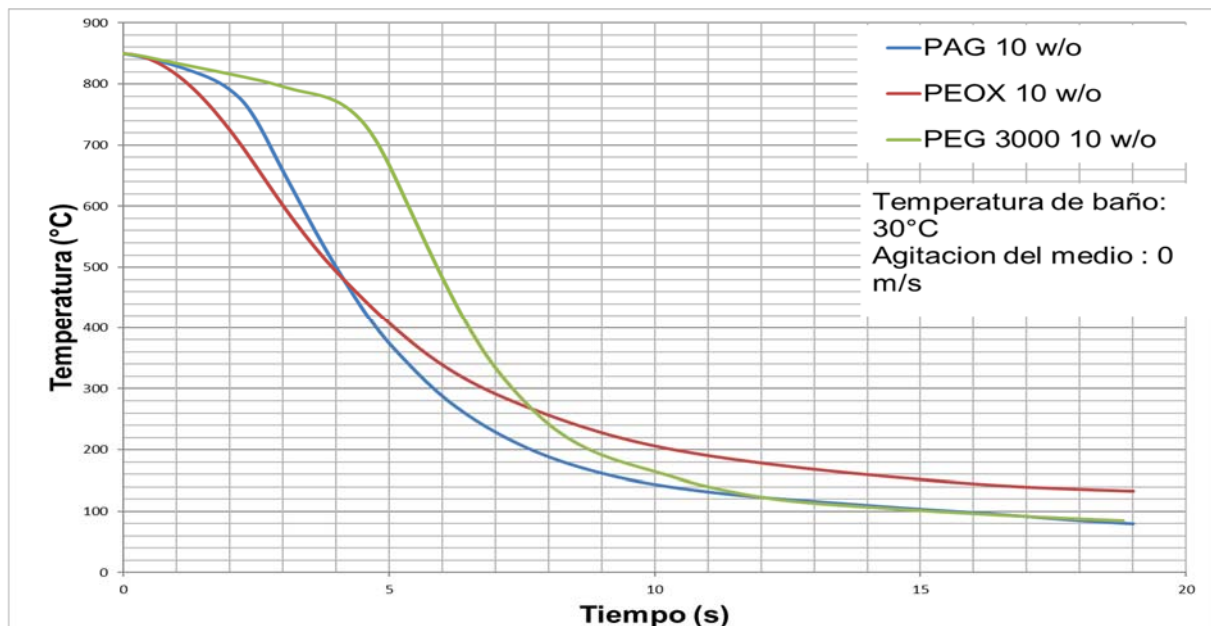


Figura 5.4 : Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG [39], PEOX [23] y PEG [27] al 10 w/o.

En la Figura 5.5 se grafican las curvas de enfriamiento para soluciones al 15 w/o de PEOX, PAG y PEG 3000. El comportamiento del medio a base de PEOX muestra una etapa de capa de vapor mucho más prolongada que en los casos de 5 w/o y 10 w/o debido al enriquecimiento de la película de polímero lo que ocasiona una disminución en la rapidez de enfriamiento del metal. A esta concentración la etapa de capa de vapor de menor duración es la del medio de PAG. La etapa de ebullición nucleada muestra una mayor rapidez de enfriamiento en los medios de PAG y PEG que en el medio de PEOX, este comportamiento también se ve durante el enfriamiento por convección pura ya que en PEOX el enfriamiento es más lento.

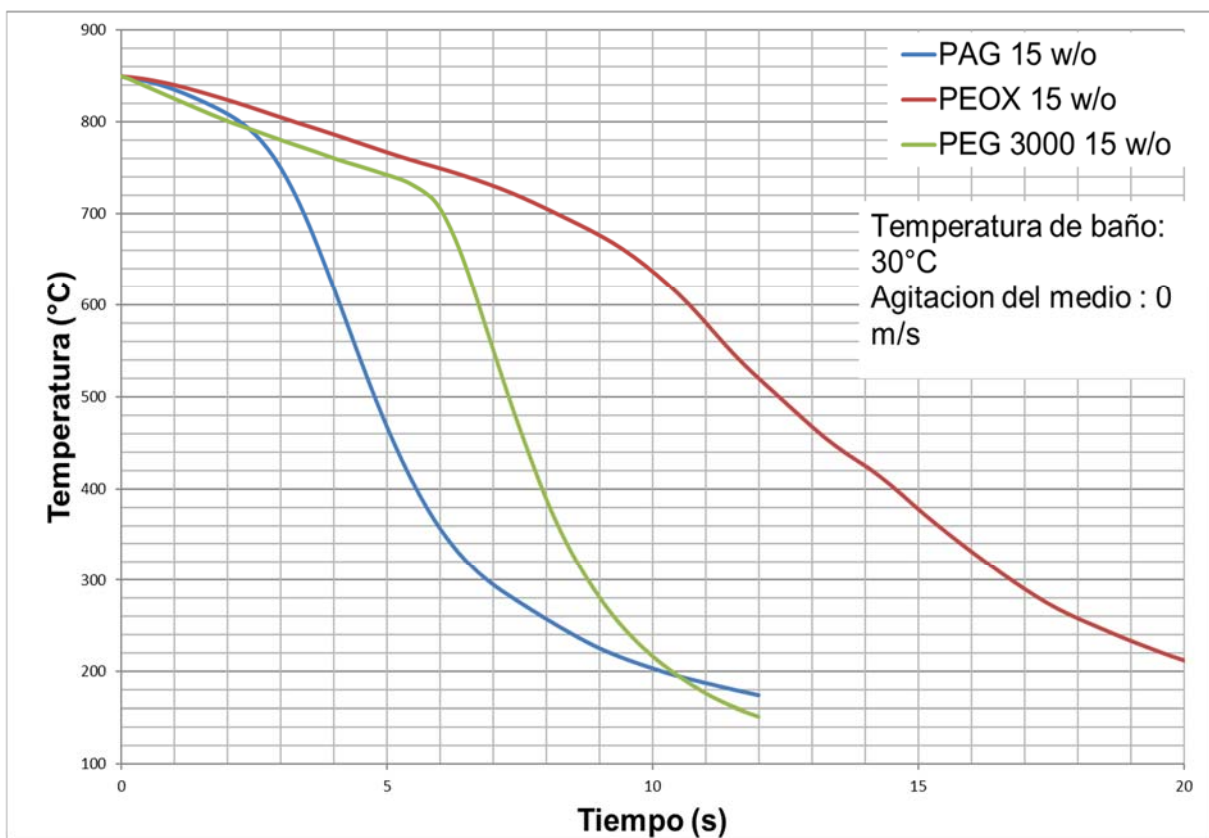


Figura 5.5: Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG [40], PEOX [23] y PEG [27] al 15 w/o.

En la figura 5.6 se observan las curvas de enfriamiento para soluciones al 20 w/o de PAG, PVP y ACR con agitación de 0.5 m/s. La curva de enfriamiento de PVP muestra que la etapa de capa de vapor es prácticamente inexistente por lo que su

mecanismo de enfriamiento esta mayormente regido por la etapa de ebullición nucleada y por convección natural. Por otro lado, la curva de ACR muestra una larga duración de la fase de capa de vapor que se extiende por la mayor parte de la curva de enfriamiento. Esto se explica porque este tipo de medios tienen una alta viscosidad, lo que provoca una disminución notable en la rapidez de enfriamiento a comparación de PAG y PVP.

La curva de PAG muestra una rapidez intermedia entre el PVP y ACR, en ella se puede ver claramente la etapa de capa de vapor.

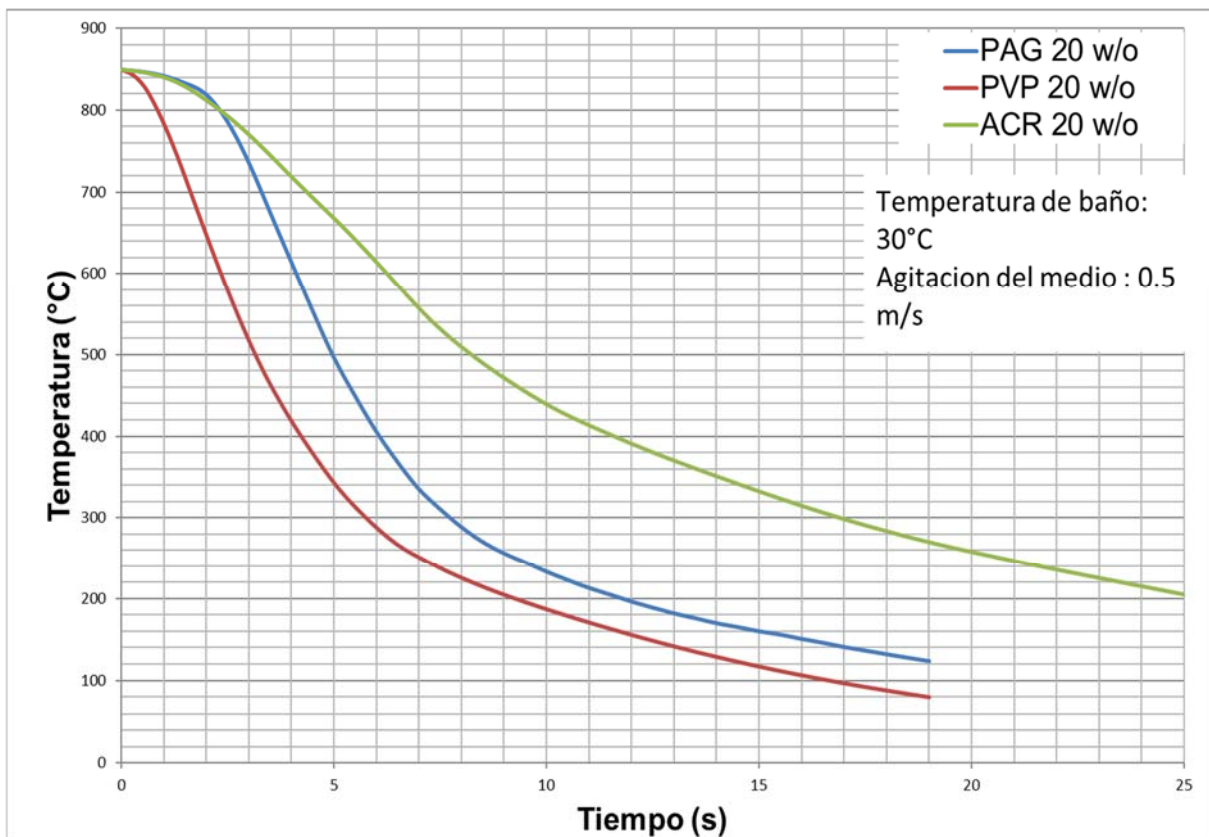


Figura 5.6: Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG, PVP y ACR [12] al 20 w/o con agitación de 0.5 m/s.

En la figura 5.7 se grafican las curvas de enfriamiento para soluciones al 30 w/o de PAG, PVP y ACR con agitación de 0.5 m/s. La curva de PVP muestra una alta extracción de calor durante los primeros 5 segundos del enfriamiento, posteriormente al llegar a la temperatura de 450 °C la rapidez de enfriamiento se reduce notoriamente asemejando su comportamiento al enfriamiento con ACR.

El medio de PAG muestra una rapidez de enfriamiento menor al de ACR durante los primeros segundos en la etapa de capa de vapor; al llegar a la etapa de ebullición nucleada el enfriamiento aumenta de tal manera que al llegar a aproximadamente 640 °C la rapidez de enfriamiento de PAG ya ha superado al de los medios de ACR y PVP. El medio de ACR sigue mostrando la menor rapidez de enfriamiento general de los tres medios.

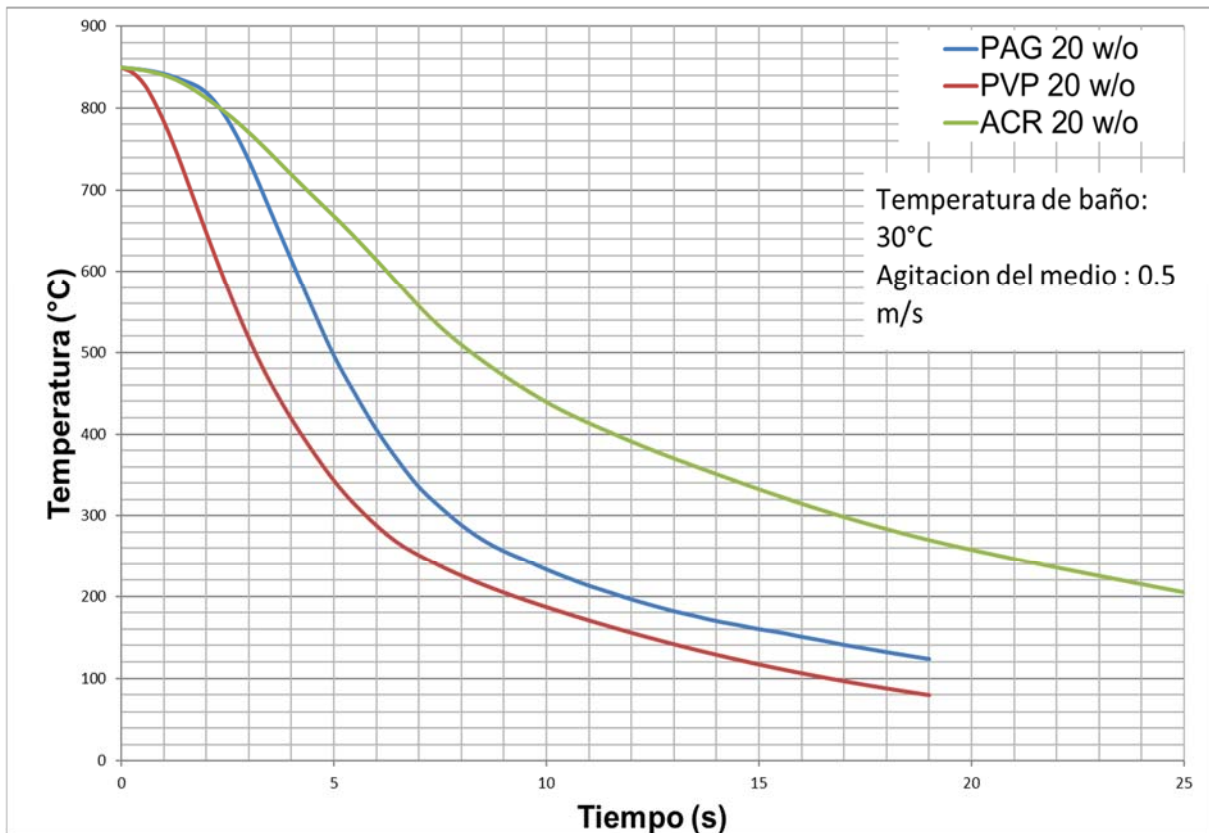


Figura 5.7: Curvas de enfriamiento para soluciones poliméricas de PAG, PVP y ACR [12] al 30 w/o con agitación de 0.5 m/s.

5.2 Curvas de rapidez de enfriamiento

Las curvas de rapidez de enfriamiento se obtuvieron con una rutina de cálculo programada en *Wolfram Mathematica*®. A continuación, se presentan las gráficas de rapidez de enfriamiento obtenidas con los datos de las curvas de la sección 5.1

En la Figura 5.8 se grafican las curvas de rapidez de enfriamiento en función de la temperatura para soluciones de 1 w/o de PAG y Na-CMC. Se observa que la rapidez de enfriamiento es mayor cuando se utiliza la solución de PAG. La máxima

rapidez de enfriamiento en PAG ocurre a una temperatura de 575 °C mientras que la de Na-CMC a una temperatura de 342°C. Al tener el máximo de rapidez de enfriamiento tan cerca de los 300 °C (debido a que se prolonga la etapa de capa de vapor) se concluye que la estructura de la pieza templada contendrá una cantidad significativa de perlita-bainita, dado que se ha retrasado significativamente el enfriamiento.

La rapidez de enfriamiento en carmelosa sódica muestra un pequeño descenso entre los 790°C y los 485 °C con unos pequeños picos debido a la capa de vapor lo que puede explicarse por la alta estabilidad del polímero alrededor de la pieza.

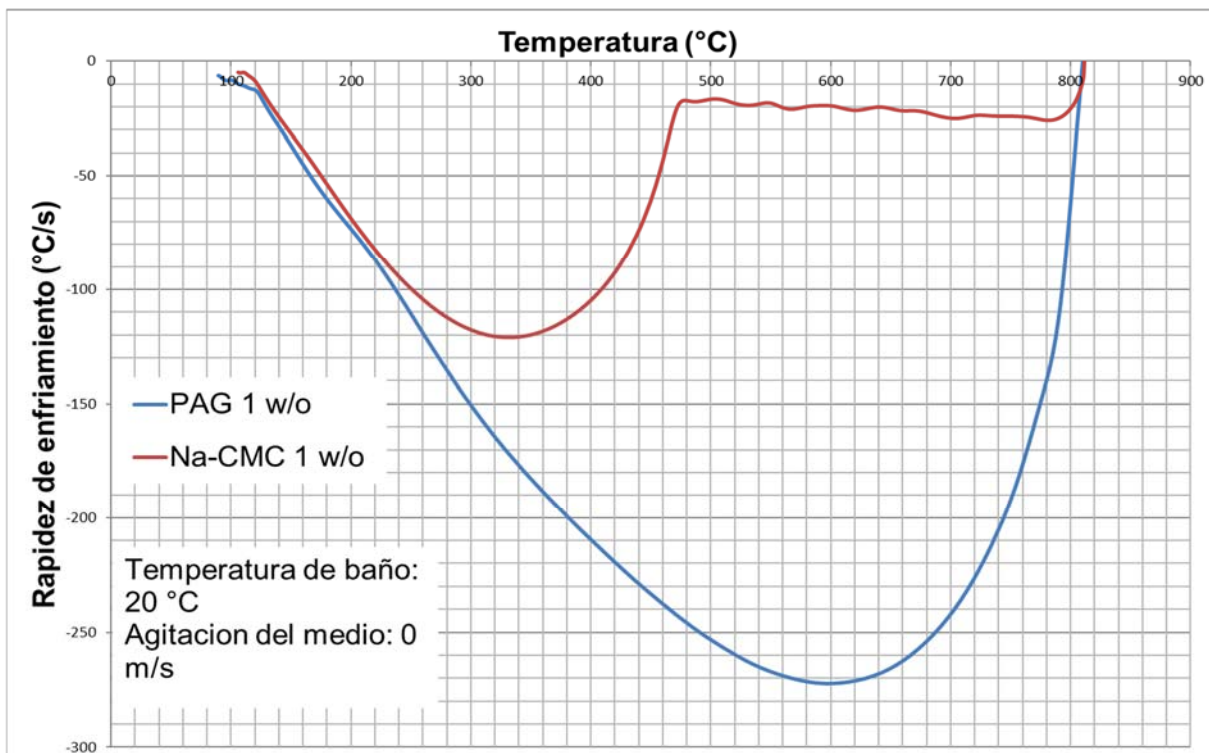


Figura 5.8: Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG y Na-CMC al 1w/o [10].

En la Figura 5.9 se grafican las curvas de rapidez de enfriamiento para soluciones al 5 w/o en medios de PAG, Glicerol, PEOX, PVP y PEG. La curva de glicerol muestra la máxima rapidez de enfriamiento a una temperatura de 625 °C, mientras que los medios de PAG y PEG tienen su máximo entre los 600°C y 660 °C (603.46 °C para PAG y 656.11 °C para PEG), sin embargo, la rapidez de enfriamiento es

13 y 5 por ciento respectivamente inferior a la alcanzada con glicerol. La máxima rapidez de enfriamiento alcanzada con PEOX es instantánea (alcanzada a tan solo 0.4 segundos de iniciado el enfriamiento) esto debido a que la etapa de capa de vapor es prácticamente inexistente dando lugar al enfriamiento por ebullición nucleada (que es la etapa con mayor rapidez de enfriamiento). La máxima rapidez de enfriamiento de PVP es alcanzada a los 705 °C y aunque a estas condiciones la etapa de capa de vapor es totalmente eliminada, la generación de un gel alrededor de la pieza evita que esta se alcance a una temperatura más alta (60 °C más abajo que en el caso de PEOX).

Con respecto a la rapidez de enfriamiento alcanzada a 300°C, se recomienda que sea la más baja posible. En este caso la más apropiada es la de glicerol, PVP y PEOX que tienen una rapidez de 62 °C/ s para el caso de glicerol y 57 °C / s para PVP y PEOX. Los medios de PAG y PEG tienen 34% mayor rapidez de enfriamiento lo que aumenta el riesgo de agrietamiento con respecto a los otros medios usados.

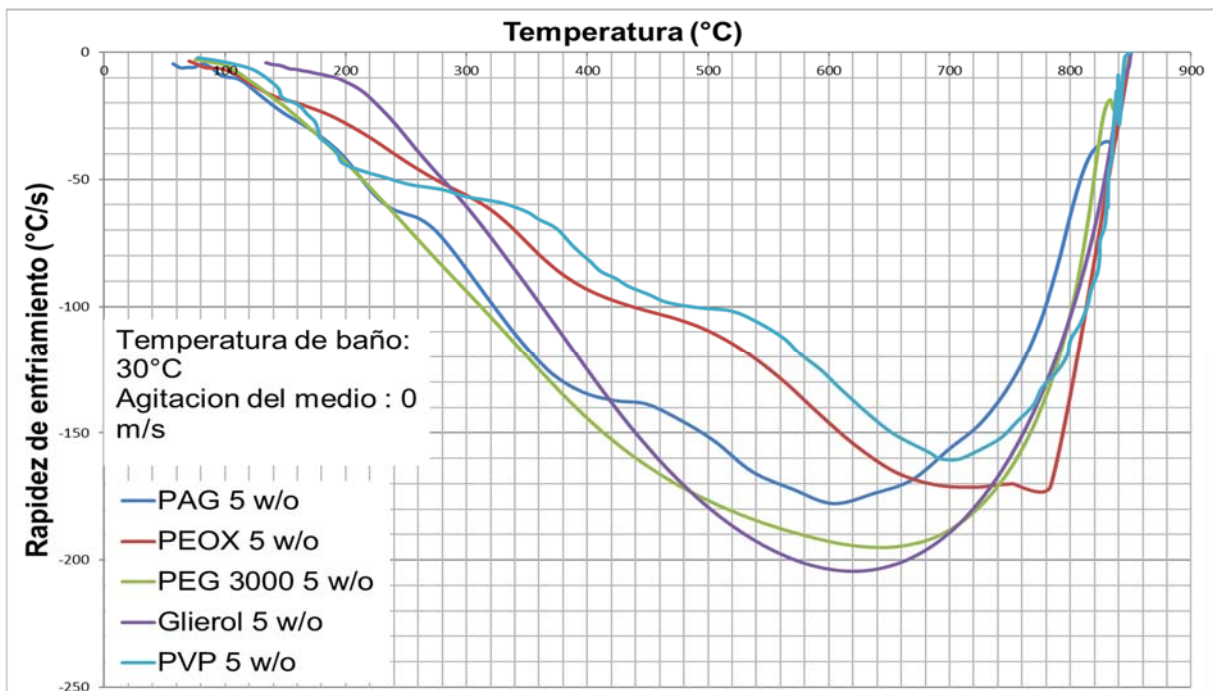


Figura 5.9: Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG [39], Glicerol [29], PEOX [23], PVP [16] y PEG [27] al 5 w/o.

En la Figura 5.10 (A) se grafican las curvas de rapidez de enfriamiento para soluciones al 5 w/o en medios de PAG y PAA. Las soluciones de PAA se caracterizan por tener muy baja rapidez de enfriamiento como se mencionó anteriormente en la descripción de la figura 5.3 en la sección 5.1. La curva de rapidez de enfriamiento del medio de PAA muestra una rapidez máxima de enfriamiento de apenas 19 °C / s (10.25% de la rapidez máxima de enfriamiento del PAG), otro punto importante es que la rapidez máxima de enfriamiento de este medio se presenta a los 495 °C.

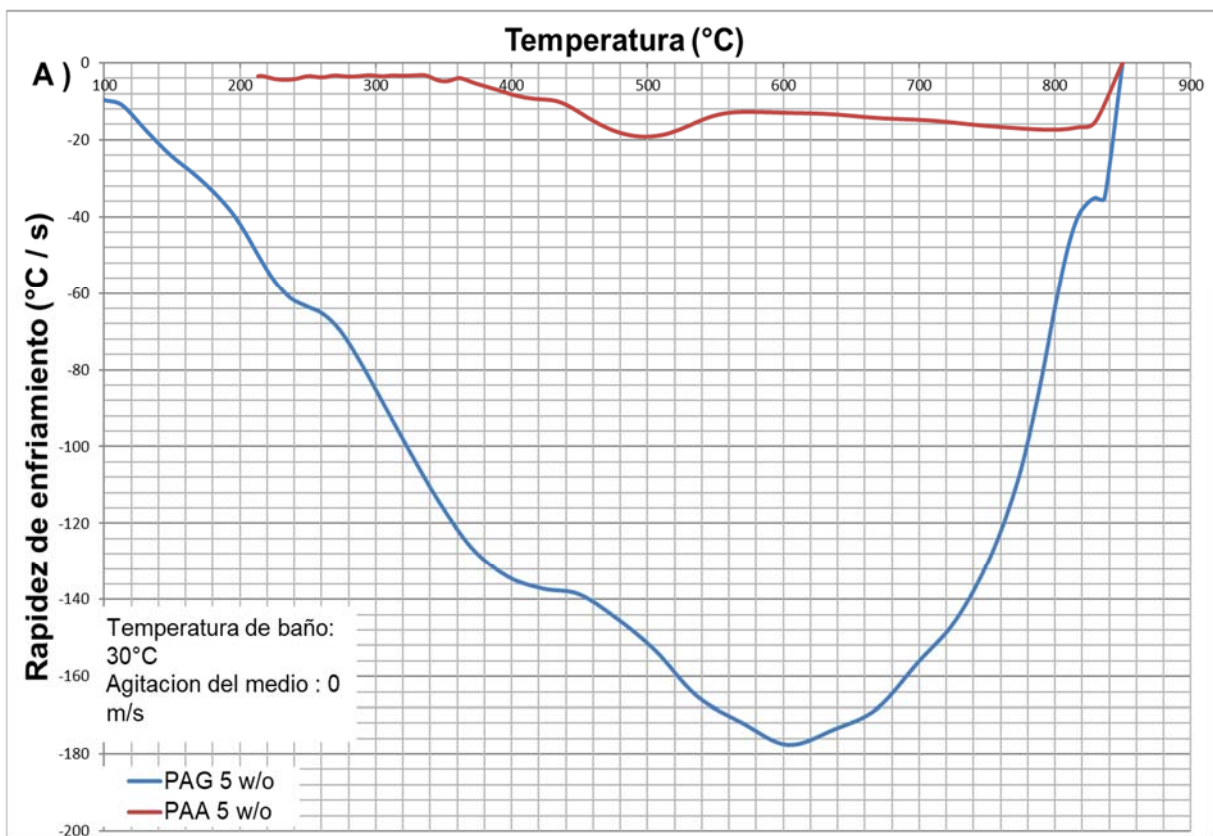


Figura 5.10 (A): Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG [29] y PAA [38] al 5 w/o.

En la Figura 5.10 (B) se aprecia mejor la forma de la curva de PAA, aquí se muestra que la extensión de la duración de la capar de vapor llega hasta el momento en el que se alcanzan los 524 °C. El uso de PAA está limitado a tratamientos donde las piezas son extremadamente sensibles a cambios de temperatura y susceptibles al agrietamiento.

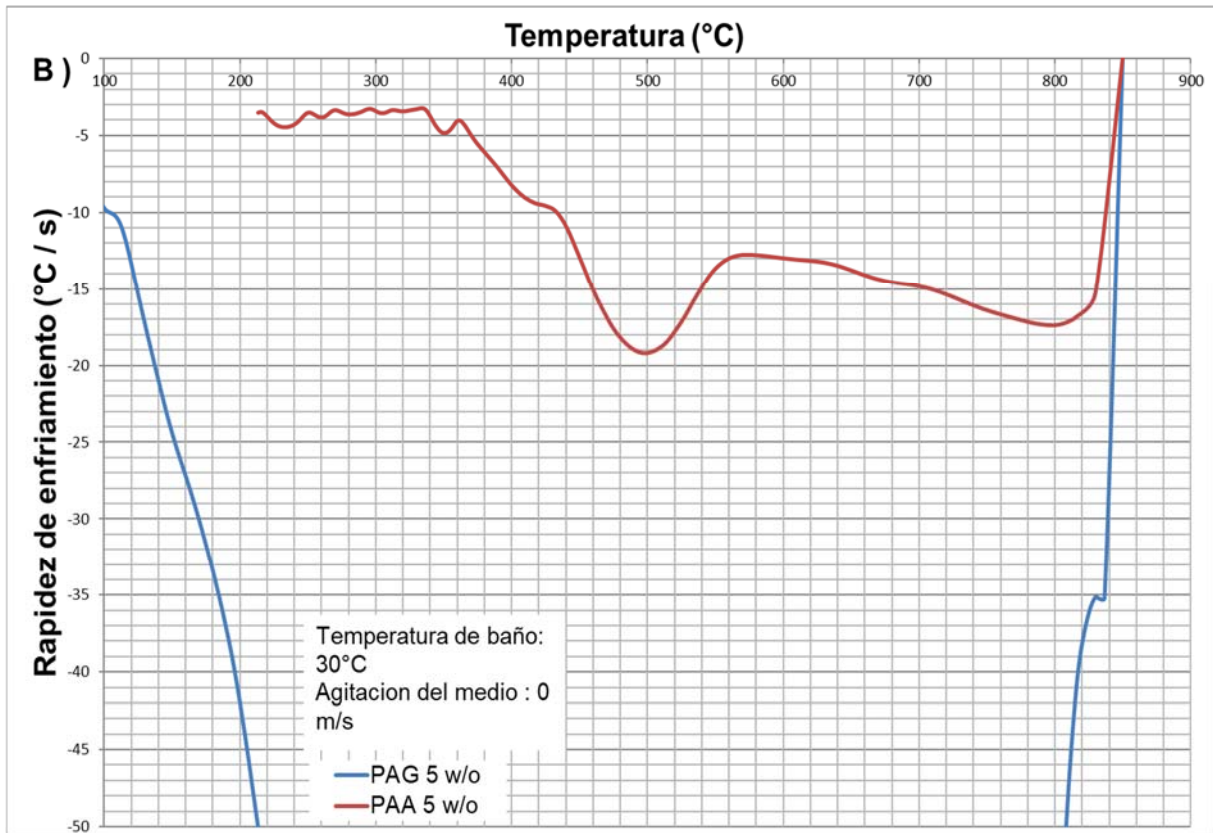


Figura 5.11 (B): Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG [29] y PAA [38] al 5 w/o con vista ampliada hasta $-50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$.

En la Figura 5.11 se grafican las curvas de rapidez de enfriamiento para soluciones al 10 w/o de los medios PAG, PVP, PEG 3000 y PEOX. La máxima rapidez de enfriamiento la muestra el medio de PEG a una temperatura de $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ seguido de PAG a $685\text{ }^{\circ}\text{C}$, PVP a $716\text{ }^{\circ}\text{C}$ y PEOX a $660\text{ }^{\circ}\text{C}$. En este caso la rapidez de enfriamiento de PEOX es menor a la de PVP. La rapidez de enfriamiento a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ divide los medios en 2 grupos: PEOX y PVP muestran una rapidez baja lo cual es beneficioso para los procesos de templado ya que una baja rapidez de enfriamiento alrededor de esta temperatura reduce el riesgo de agrietamiento en las piezas, mientras que PAG y PEG muestran una rapidez considerablemente más alta.

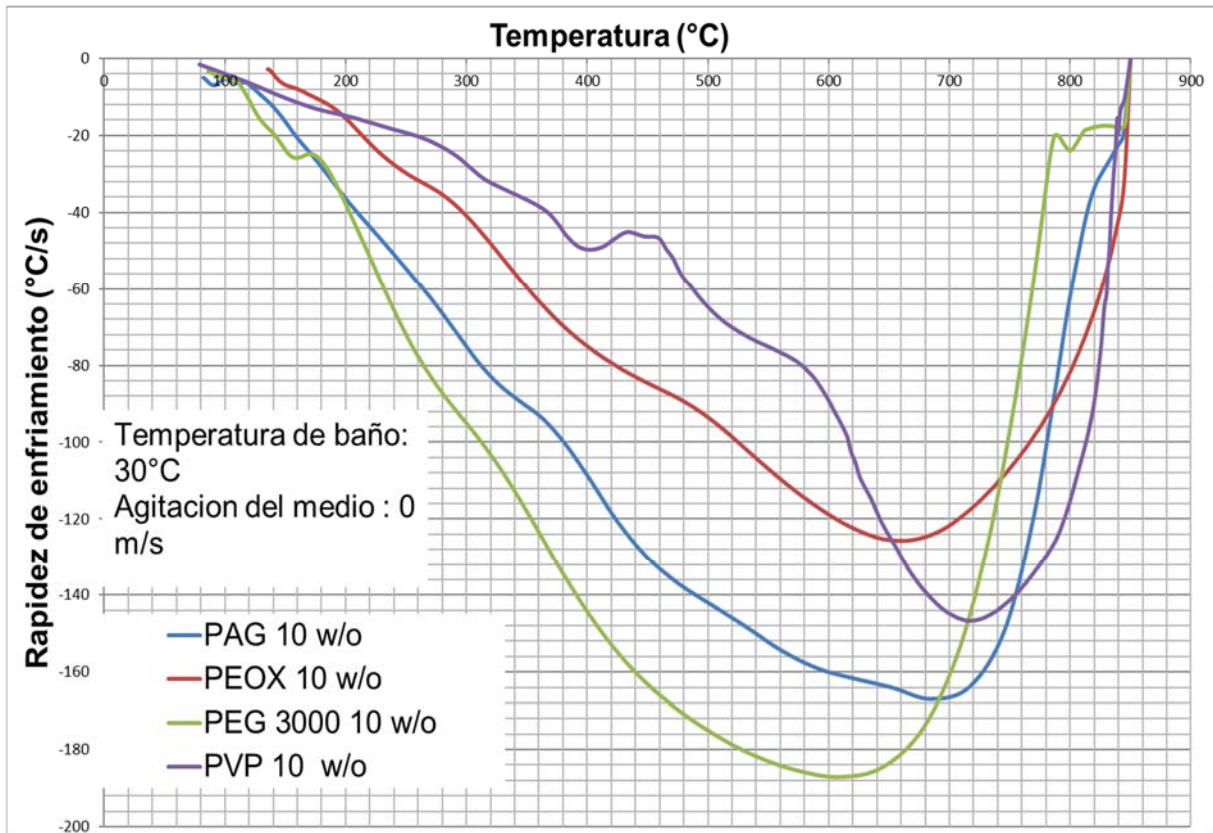


Figura 5.12: Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG [39], PEOX [23] y PEG [27] y PVP [16] al 10 w/o.

En la Figura 5.12 se grafican las curvas de rapidez de enfriamiento para soluciones al 15 w/o de medios de PAG, PEOX, PVP, Glicerol y PEG 3000. La máxima rapidez de enfriamiento la muestra glicerol a 581 °C mientras que la menor la presenta PEOX a 586 °C. La rapidez de enfriamiento a 300 °C de PAG baja a menos de los 50 °C/s, reduciendo el riesgo por agrietamiento considerablemente.

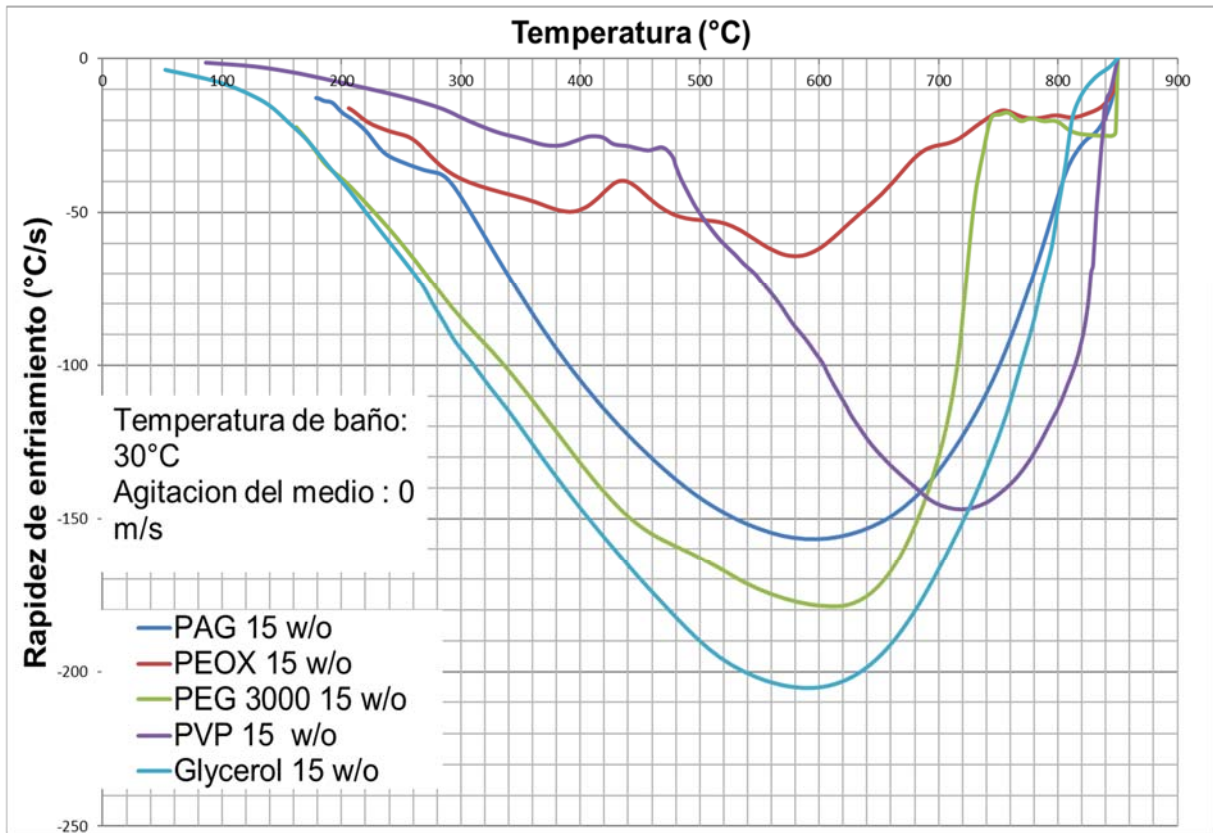


Figura 5.13: Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG [40], PEOX [23], PVP [16], Glicerol [29] y PEG[27] al 15 w/o.

En la Figura 5.13 se grafican las curvas de rapidez de enfriamiento para soluciones al 20 w/o de PAG, PVP y ACR con agitación de 0.5 m/s. El medio de ACR muestra una curva similar a la de PAA mostrada en la Figura 5.10 (b). ACR muestra una rapidez de enfriamiento considerablemente menor a PVP y PAG debido a que la etapa de capa de vapor dura más tiempo, otra razón por la que presenta este comportamiento es por su alta viscosidad.

La rapidez de enfriamiento de PVP y PAG a los 300°C es muy similar (-51 °C/s y -44 °C/s respectivamente) mientras que ACR tiene una rapidez de -16 °C/s (muy parecida a la mostrada por PAA al 5 w/o). En caso de PAG la rapidez de enfriamiento a esta temperatura es similar a la obtenida con 15 w/o (-47 °C/s) por lo que se espera que este valor no se modifique a mayores concentraciones.

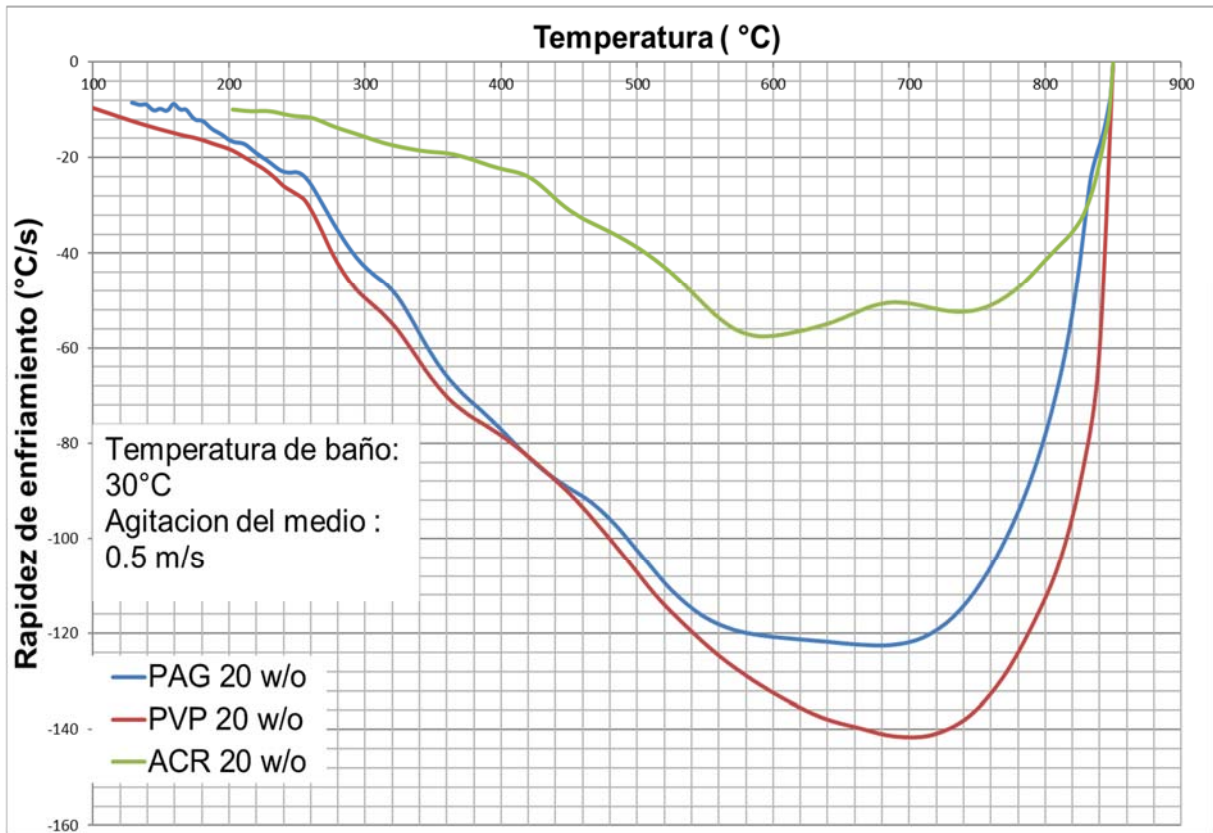


Figura 5.14: Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG, PVP y ACR [12] al 20 w/o con agitación de 0.5 m/s.

En la figura 5.14 se grafican las curvas de rapidez de enfriamiento para soluciones al 30 w/o de PAG, PVP y ACR con agitación de 0.5 m/s. La tendencia en la rapidez de enfriamiento con respecto a medio usado se sigue conservando: el PVP genera la mayor rapidez de enfriamiento seguido de PAG y de ACR. Después de los 620°C el PVP muestra una caída muy fuerte en su rapidez de enfriamiento y para los 540°C disminuye aún más que en ACR.

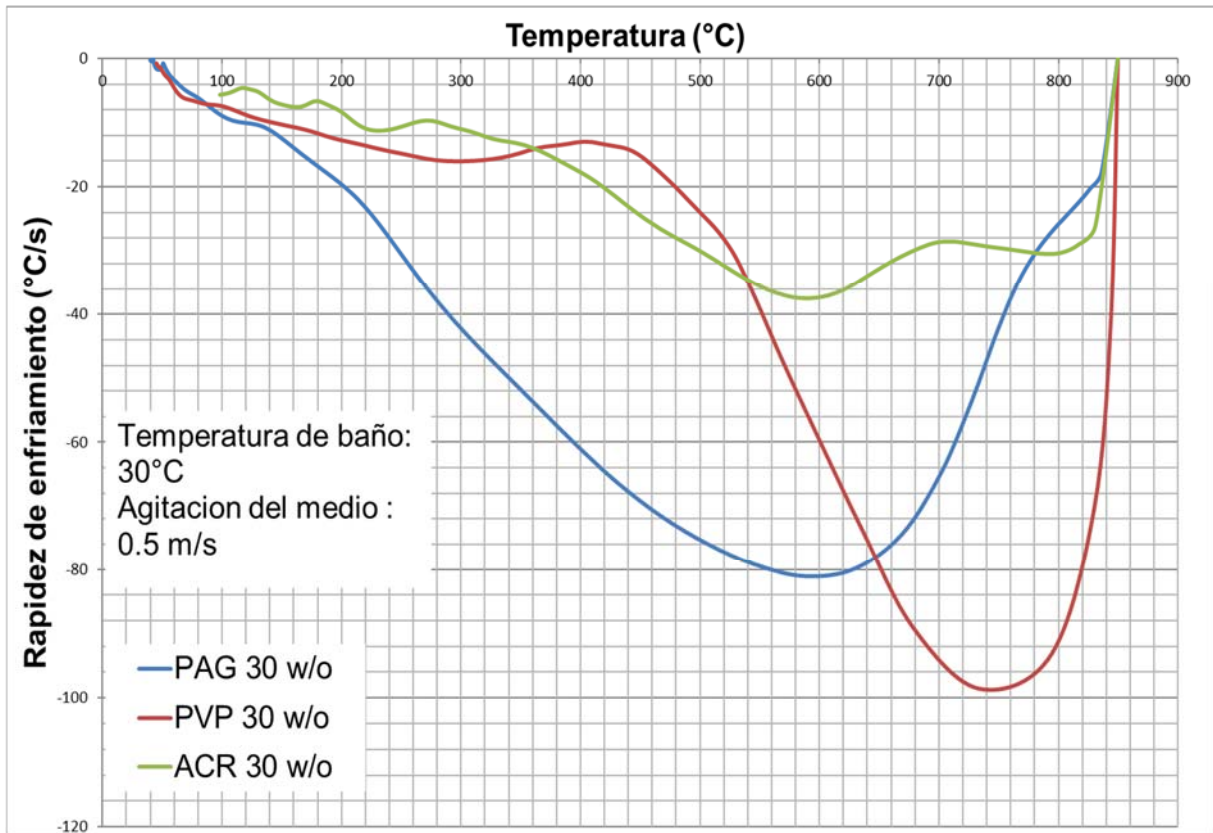


Figura 5.15: Rapidez de enfriamiento como función de la temperatura, ambos locales, para soluciones poliméricas de PAG, PVP y ACR [12] al 30 w/o con agitación de 0.5 m/s.

5.3 Parámetros de enfriamiento

Las gráficas obtenidas en las secciones 5.1 y 5.2 pueden resumirse mediante una serie de parámetros como lo dicta la norma ISO 9950. La Tabla 5.1, muestra la información obtenida de las curvas de enfriamiento y de las curvas de rapidez de enfriamiento de los medios a base de Na-CMC y PAG a 1 w/o. Con la ayuda de una gráfica de barras se puede hacer una comparación visual de estos resultados.

Tabla 5.1: Parámetros de enfriamiento de soluciones poliméricas de Na-CMC y PAG al 1 w/o sin agitación a temperatura de baño de 20 °C

Parámetro	Símbolo	Na-CMC	PAG
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 600°C [s]	τ_{600}	10	1.34
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 400°C [s]	τ_{400}	18.3	2.11
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 200°C [s]	τ_{200}	20.15	3.53
Máxima rapidez de enfriamiento [°C/s]	V_t^{max}	-120.77	-277.48
Temperatura de máxima rapidez de enfriamiento (°C)	T_{TP}^{vmax}	342.16	601.97
Rapidez de enfriamiento a 300 °C [°C/s]	V_t^{TP300}	-117.52	-161.07

Las Figuras 5.15, 5.16 y 5.17 muestran la comparación de los parámetros de tiempo de enfriamiento, rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C, así como la temperatura a la que se alcanza la máxima rapidez de enfriamiento para soluciones al 1 w/o de Na-CMC y PAG. El tiempo requerido para alcanzar las temperaturas de 600°C, 400°C y 200°C para el medio de NA-CMC es más del 80 % del requerido en medios de PAG (Ver Figura 5.15), esto se ve reflejado en la rapidez máxima de enfriamiento y la rapidez de enfriamiento a 300 °C ya que para el primer caso existe una diferencia de más del 50 % entre la máxima rapidez de enfriamiento del PAG y NA-CMC (ver Figura 5.16).

Cabe mencionar que la diferencia entre V_t^{max} y V_t^{TP300} para la carmelosa sódica es de apenas 3.25 °C/s por lo que se considera que la máxima velocidad de enfriamiento ocurre precisamente a los 300°C.

Otro punto que se puede ver en la Figura 5.17 es la comparación entre las temperaturas a la que se alcanza la máxima rapidez de enfriamiento. En el caso de carmelosa sódica se alcanza a una temperatura de 342.16°C, a dicha temperatura la transformación martensítica ya ha comenzado para aceros de bajo carbono y algunos de medio carbono (la temperatura a la cual empieza la transformación martensítica aumenta con la disminución de la cantidad de carbono [42]) por lo que la estructura de la pieza no será 100% martensítica.

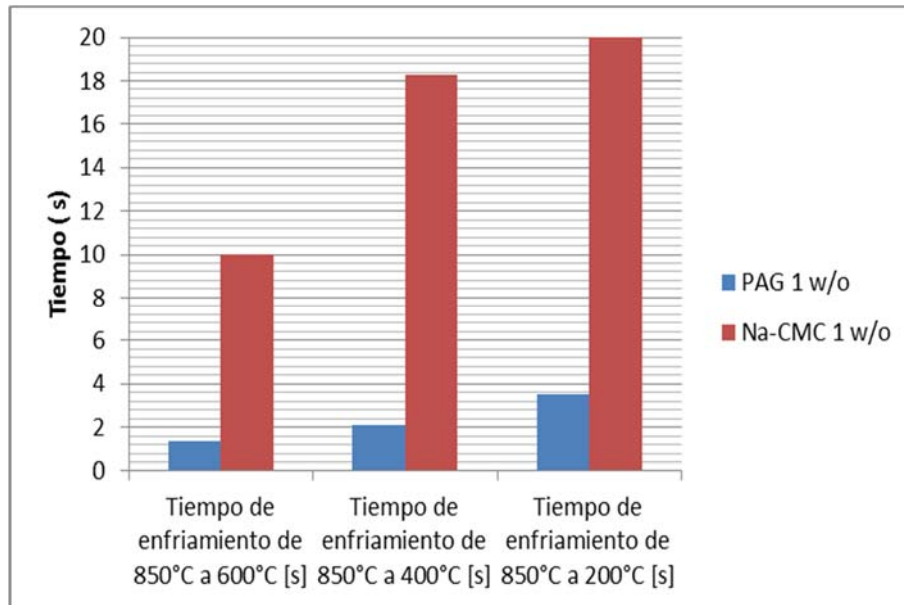


Figura 5.16: Resumen de los datos presentados en la tabla 5.1 para soluciones al 1 w/o de PAG y Na-CMC para tiempos de enfriamiento.

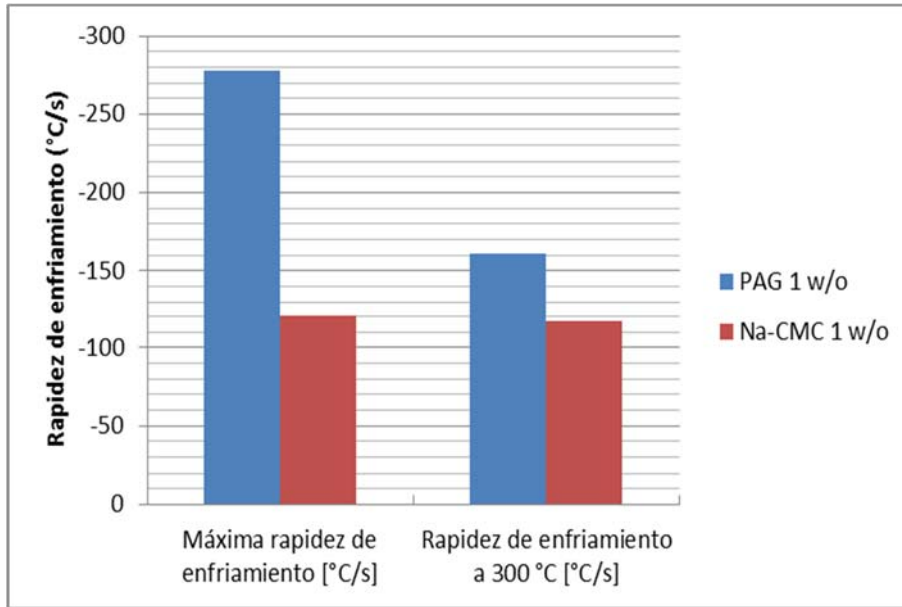


Figura 5.17: Resumen de los datos presentados en la tabla 5.1 para soluciones al 1 w/o de PAG y Na-CMC para Máxima rapidez de enfriamiento y Rapidez de enfriamiento a 300°C.

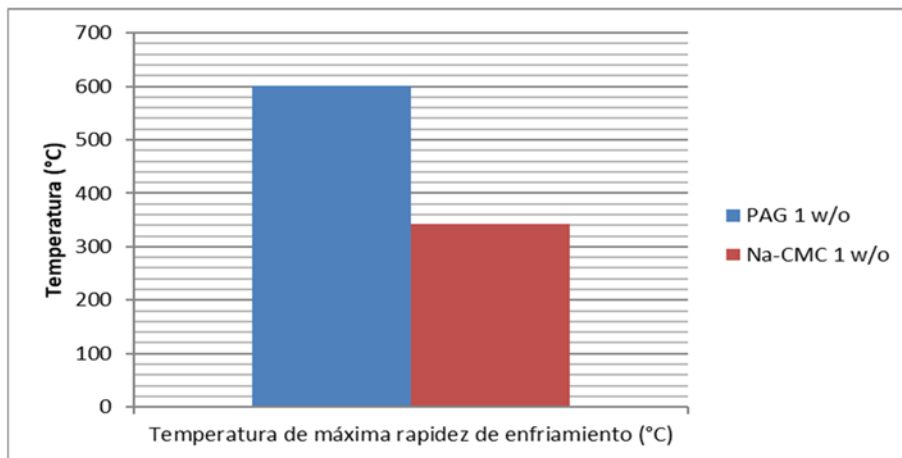


Figura 5.18: Resumen de los datos presentados en la tabla 5.1 para soluciones al 1 w/o de PAG y Na-CMC para temperatura de máxima velocidad de enfriamiento.

La Tabla 5.2, muestra la información obtenida de las curvas de enfriamiento y de las curvas de rapidez de enfriamiento de los medios a base de PAG, glicerol, PEOX, PVP, PAA y PEG al 5 w/o.

Tabla 5.2: Parámetros de enfriamiento de soluciones poliméricas de PAG, glicerol, PEOX, PVP, PAA y PEG al 5 w/o sin agitación a temperatura de baño de 30 °C.

Parámetro	Símbolo	PAG	Glicerol	PVP	PEOX	PEG 3000	PAA
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 600°C [s]	τ_{600}	2.87	3.54	información no disponible *	1.47	2.76	16.66
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 400°C [s]	τ_{400}	4.15	4.66	información no disponible *	3.22	3.89	31.46
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 200°C [s]	τ_{200}	6.56	9.31	información no disponible *	6.93	6.16	80.1
Máxima rapidez de enfriamiento [°C/s]	V_t^{max}	-177.74	-204.45	-160.62	-171.26	-194.63	-19.16
Temperatura de máxima rapidez de enfriamiento (°C)	T_{TP}^{vmax}	603.46	625.42	705.62	720	656.11	494.79
Rapidez de enfriamiento a 300 °C [°C/s]	V_t^{TP300}	-90.73	-61.91	-56.95	-57.34	-98.14	-3.54

* Nota: Solo se encontró la información de la curva de enfriamiento para estos medios a estas condiciones en la literatura consultada.

Las Figuras 5.18, 5.19 y 5.20 muestran la comparación de los parámetros de tiempo de enfriamiento, rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento

a 300°C, así como la temperatura a la que se alcanza la máxima rapidez de enfriamiento respectivamente para soluciones al 5 w/o de PAG, PEOX, PEG, Glicerol, PVP y PAA. Durante el descenso de temperatura de 850°C a 400°C (ver Figura 5.18) el medio de PEOX muestra menor tiempo a pesar de que en la Figura 5.9 se muestra que no es el medio que logra mayor rapidez de enfriamiento, esto puede ser también visto al comparar la máxima rapidez de enfriamiento de los medios (ver Figura 5.19) donde glicerol exhibe la mayor rapidez. Este hecho resalta la importancia de controlar el tiempo de duración de la etapa de capa de vapor ya que en PEOX esta etapa es prácticamente inexistente lo que reduce en gran medida los tiempos de enfriamiento además de alcanzar la máxima rapidez de enfriamiento más rápidamente (en caso de PEOX se consigue a los 720 °C, ver Figura 5.20).

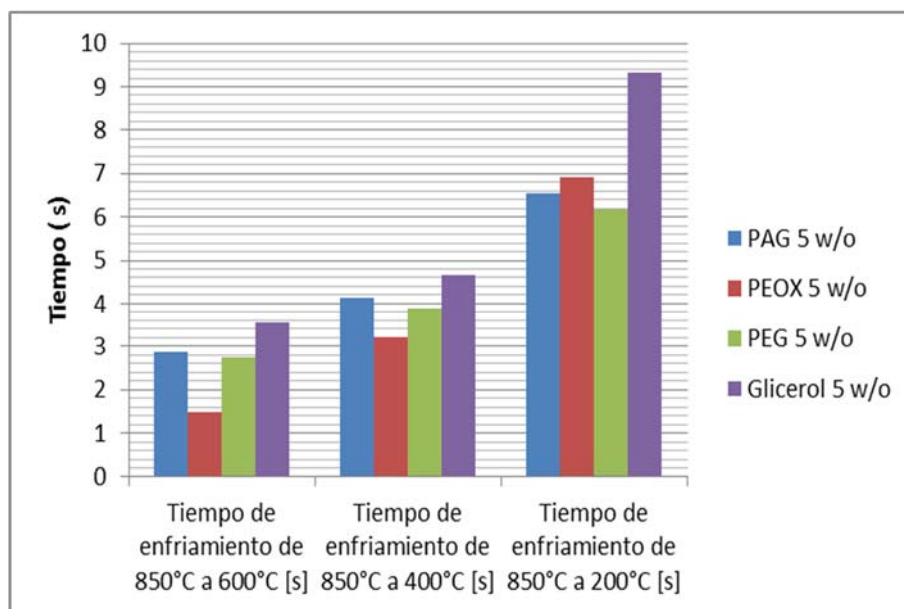


Figura 5.19: Resumen de los datos presentados en la tabla 5.2 para soluciones al 5 w/o de PAG, glicerol, PEOX, PVP y PEG para tiempos de enfriamiento.

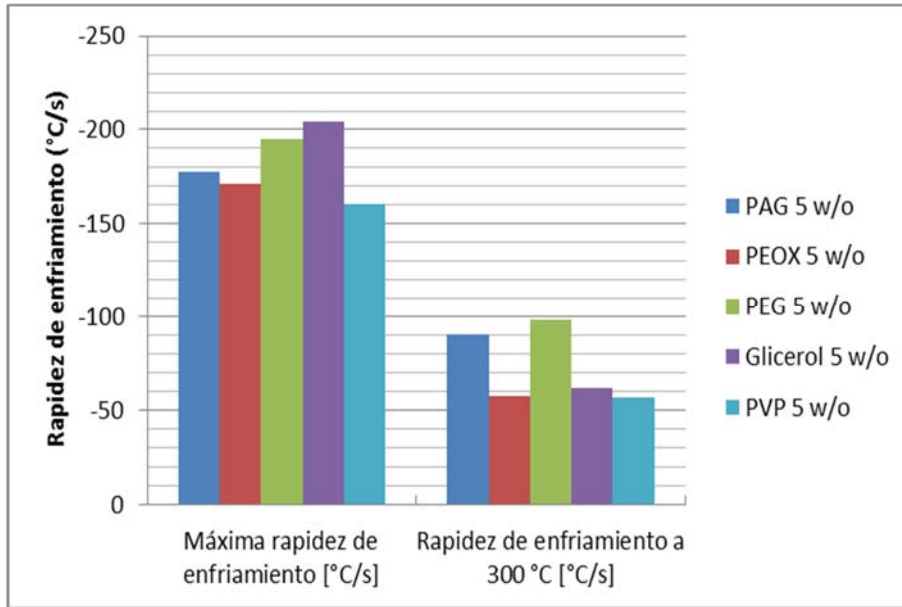


Figura 5.20: Resumen de los datos presentados en la tabla 5.2 para soluciones al 5 w/o de PAG, glicerol, PEOX, PVP, PAA y PEG para rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C.

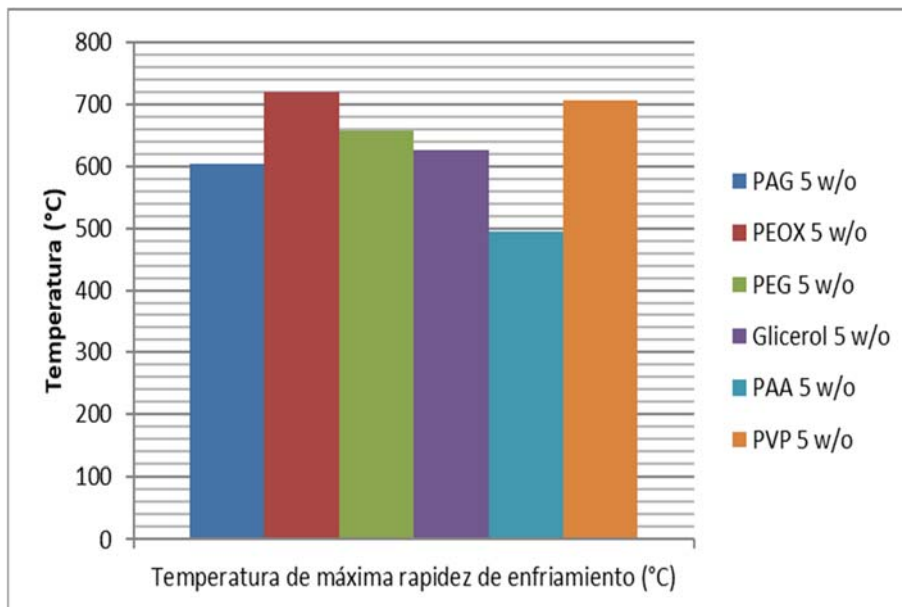


Figura 5.21: Resumen de los datos presentados en la tabla 5.2 para soluciones al 5 w/o de PAG, glicerol, PEOX, PVP, PAA y PEG para temperatura de máxima rapidez de enfriamiento.

El tiempo necesario para poder bajar la temperatura de 850°C a 200°C en soluciones al 5 w/o de PEOX aumenta más que en medios de PAG y PEG, esto debido a que la rapidez de enfriamiento de estos medios es mayor a PEOX. Por

otro lado, la información de rapidez de enfriamiento y temperatura de máxima rapidez de enfriamiento de medios sin solubilidad inversa, como PVP y PAA, también se compararon. El PAA exhibe la menor rapidez de enfriamiento en todo el rango de temperatura debido a la formación de un gel de polímero alrededor de la pieza. PVP, al igual que PEOX, presenta la máxima rapidez de enfriamiento cerca de los 700 °C debido a la ausencia de una etapa de capa de vapor.

La Tabla 5.3, muestra la información obtenida de las curvas de enfriamiento y de las curvas de rapidez de enfriamiento de los medios a base de PAG, PEOX, PVP y PEG al 10 w/o.

Tabla 5.3: Parámetros de enfriamiento de soluciones poliméricas de PAG, PEOX, PVP y PEG al 10 w/o sin agitación a temperatura de baño de 30 °C.

Parámetro	Símbolo	PAG	PEOX	PVP	PEG (3000)
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 600°C [s]	τ_{600}	3.36	3.02	información no disponible *	5.37
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 400°C [s]	τ_{400}	4.77	5.11	información no disponible *	6.52
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 200°C [s]	τ_{200}	7.67	10.39	información no disponible *	8.79
Máxima rapidez de enfriamiento [°C/s]	V_t^{max}	-166.95	-125.45	-146.81	-187.02
Temperatura de máxima rapidez de enfriamiento (°C)	T_{TP}^{max}	684.52	669.45	716.38	609.84
Rapidez de enfriamiento a 300 °C [°C/s]	V_t^{TP300}	-78.27	-42.13	-26.28	-98.53

**Nota: Solo se encontró la información de la curva de enfriamiento para estos medios a estas condiciones en la literatura consultada.*

En las Figuras 5.21, 5.22 y 5.23 se muestra la comparación de los parámetros de tiempo de enfriamiento, rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C, así como la temperatura a la que se alcanza la máxima rapidez de enfriamiento respectivamente para soluciones al 10 w/o de PAG, PEOX, PEG, y PVP. El comportamiento de los medios al aumentar la concentración repercute en un mayor tiempo para alcanzar las temperaturas de 600°C, 400°C y 200°C (ver Figura 5.21), una disminución de la rapidez de enfriamiento debido a un enriquecimiento de polímero en la solución (ver Figura 5.22) y por consecuencia en la película de polímero formada en los alrededores de la pieza y una disminución en la temperatura a la que se presenta la máxima rapidez de enfriamiento (ver Figura 5.23).

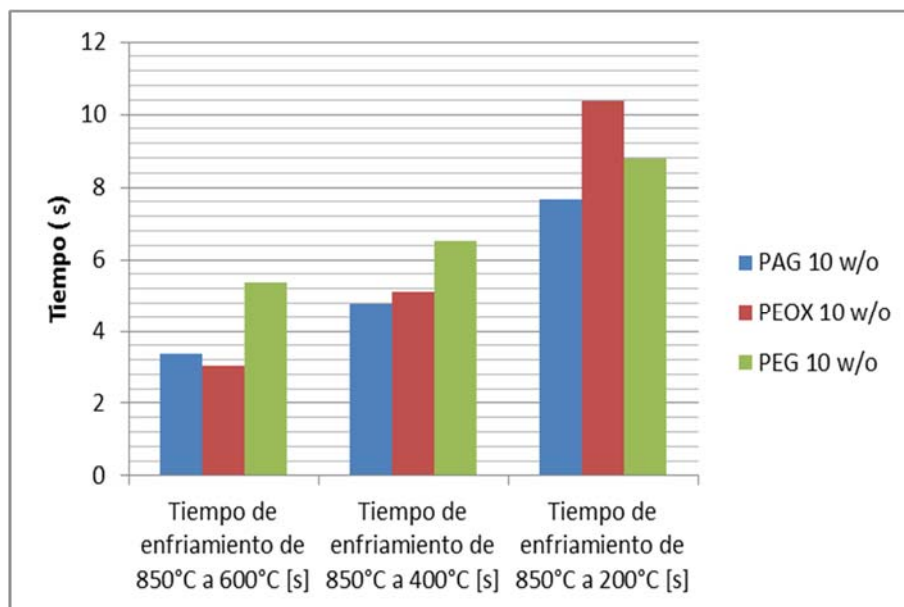


Figura 5.22: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.3 para soluciones al 10 w/o de PAG, PEOX, PVP y PEG para tiempos de enfriamiento.

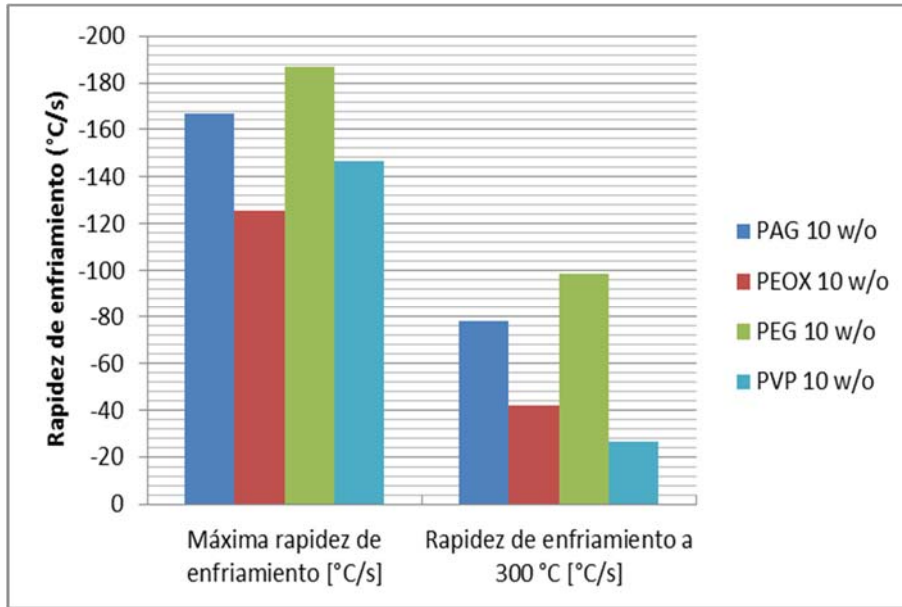


Figura 5.23: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.3 para soluciones al 10 w/o de PAG, PEOX, PVP y PEG para rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C.

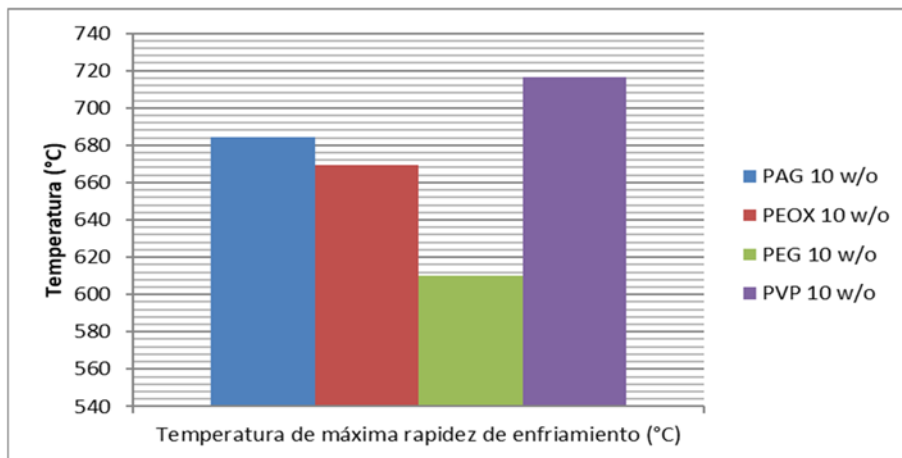


Figura 5.24: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.3 para soluciones al 10 w/o de PAG, PEOX, PVP y PEG para temperatura de máxima rapidez de enfriamiento.

La Tabla 5.4 muestra la información obtenida de las curvas de enfriamiento y de las curvas de rapidez de enfriamiento de los medios a base de PAG, PEOX, PVP y PEG al 15 w/o.

Tabla 5.4: Parámetros de enfriamiento de soluciones poliméricas de PAG, PEOX, PVP, glicerol y PEG al 15 w/o sin agitación a temperatura de baño de 30 °C.

Parámetro	Símbolo	PAG	PEOX	PVP	PEG (3000)	Glicerol
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 600°C [s]	τ_{600}	4.12	10.69	información no disponible *	6.73	información no disponible *
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 400°C [s]	τ_{400}	5.56	14.56	información no disponible *	7.93	información no disponible *
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 200°C [s]	τ_{200}	10.2	20.75	información no disponible *	10.38	información no disponible *
Máxima rapidez de enfriamiento [°C/s]	V_t^{max}	-156.68	-63.92	-146.96	-178.73	-205.1
Temperatura de máxima rapidez de enfriamiento (°C)	T_{TP}^{max}	588.29	585.92	718.59	602.74	581.35
Rapidez de enfriamiento a 300 °C [°C/s]	V_t^{TP300}	-46.52	-39.79	-19.02	-84.86	-93.27

**Nota: Solo se encontró la información de la curva de enfriamiento para estos medios a estas condiciones en la literatura consultada.*

A continuación, se muestran las Figuras 5.24, 5.25 y 5.26 donde se pueden comparar los parámetros de tiempo de enfriamiento, rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C, así como la temperatura a la que se alcanza la máxima rapidez de enfriamiento respectivamente para soluciones al

15 w/o de PAG, PEOX, PEG, glicerol y PVP. Los tiempos de enfriamiento a 600°C, 400°C y 200°C de PAG, PEOX y PEG (ver Figura 5.24) muestran que a comparación de las concentraciones de 5 y 10 w/o el medio que tarda más en alcanzar dichas temperaturas es PEOX debido a que estas concentraciones el medio empieza a manifestar una etapa de vapor inclusive más prolongada que en los otros dos medios (ver Figura 5.12), esto también puede verse en la rapidez máxima de enfriamiento y la rapidez de enfriamiento a 300°C (ver Figura 5.25) la cual es menor que en los otros medios trabajado a excepción de PVP en la temperatura de 300°C. Como es de esperarse, al aumento de concentración también baja la temperatura a la que ocurre la máxima rapidez de enfriamiento (ver Figura 5.26), para los medios de solubilidad inversa y glicerol dicha temperatura está cerca de los 600°C mientras que PVP sigue teniendo su máxima rapidez arriba de los 700°C (en este medio a estas condiciones no se presenta aun al etapa de capa de vapor).

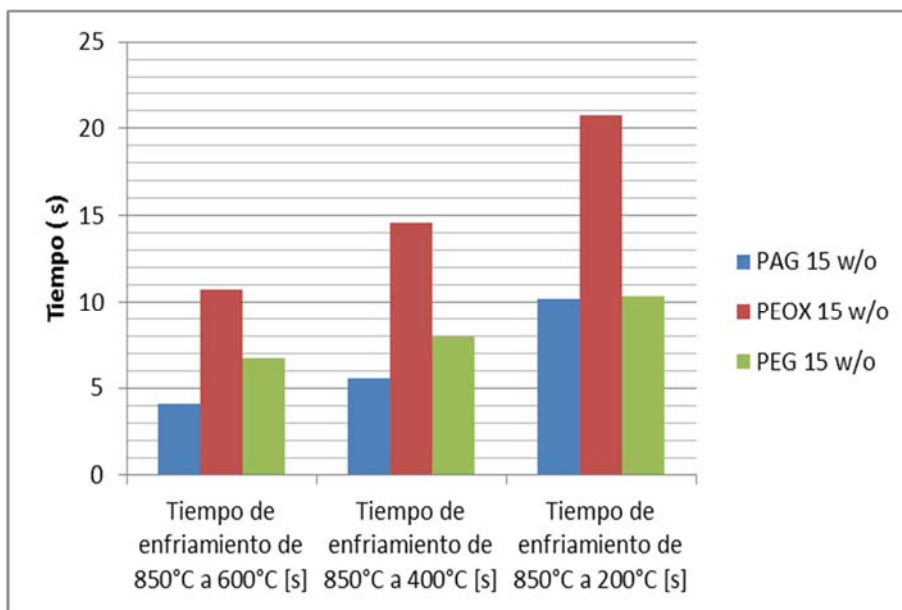


Figura 5.25: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.4 para soluciones al 15 w/o de PAG, PEOX y PEG para tiempos de enfriamiento.

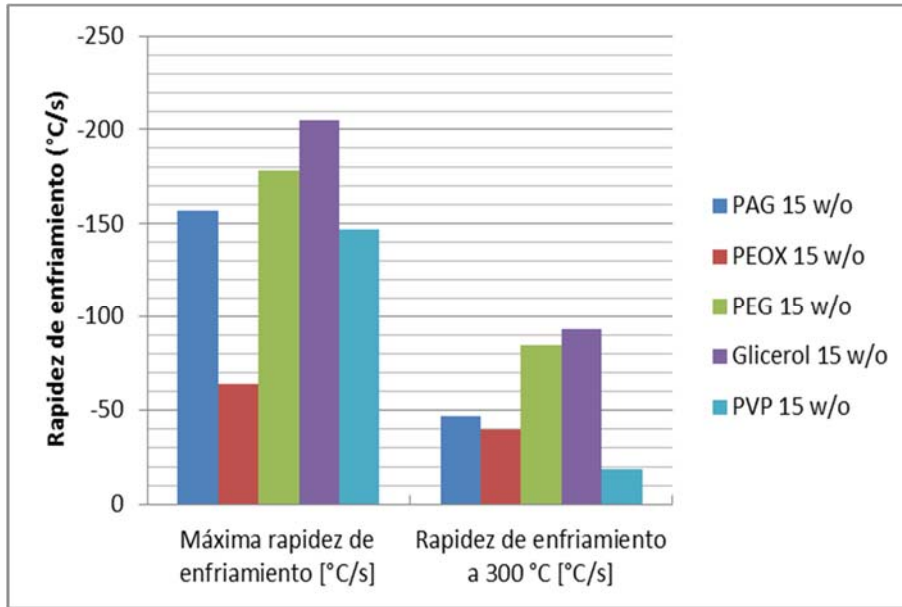


Figura 5.26: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.4 para soluciones al 15 w/o de PAG, PEOX, PVP, glicerol y PEG para rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C.

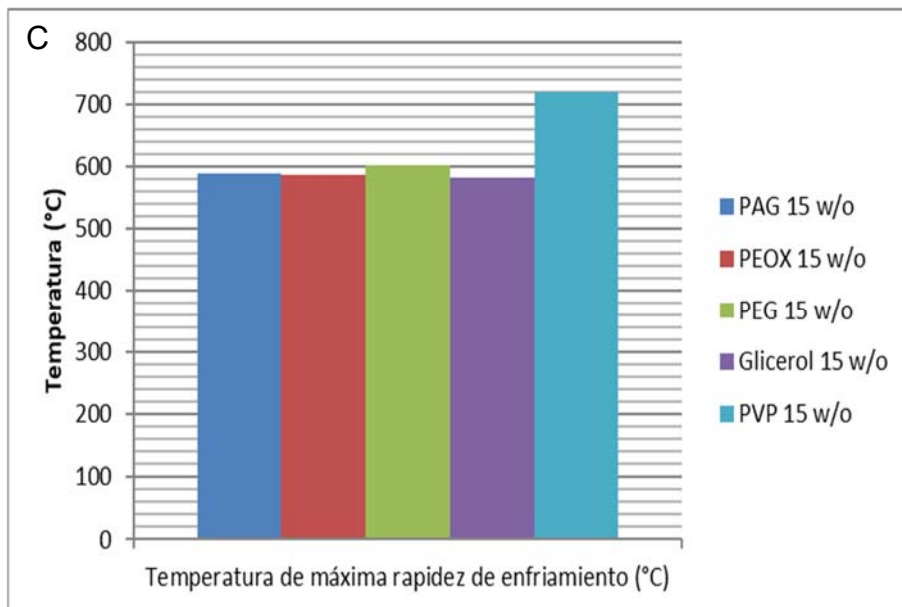


Figura 5.27: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.4 para soluciones al 15 w/o de PAG, PEOX, PVP, glicerol y PEG para temperatura de máxima rapidez de enfriamiento.

La Tabla 5.5 muestra la información obtenida de las curvas de enfriamiento y de las curvas de rapidez de enfriamiento de los medios a base de PAG, PVP y ACR al 20 w/o.

Tabla 5.5: Parámetros de enfriamiento de soluciones poliméricas de PAG, PVP, ACR al 20 w/o con agitación de 0.5 m/s a temperatura de baño de 30 °C.

Parámetro	Símbolo	PAG	PVP	ACR
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 600°C [s]	τ_{600}	4.12	2.36	6.26
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 400°C [s]	τ_{400}	6.08	4.24	11.59
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 200°C [s]	τ_{200}	11.79	9.26	25.47
Máxima rapidez de enfriamiento [°C/s]	V_t^{max}	-122.4	-141.43	-57.46
Temperatura de máxima rapidez de enfriamiento (°C)	T_{TP}^{vmax}	686.47	690.05	586.39
Rapidez de enfriamiento a 300 °C [°C/s]	V_t^{TP300}	-44.19	-50.62	-15.62

Las Figuras 5.27, 5.28 y 5.29 muestran la comparación de los parámetros de tiempo de enfriamiento, rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C, así como la temperatura a la que se alcanza la máxima rapidez de enfriamiento respectivamente para soluciones al 20 w/o de ACR, PAG y PVP. El tiempo que tarda en alcanzar las temperaturas de 600°C, 400°C y 200 °C el medio de PVP es el más corto debido a la corta duración de la etapa de manta de vapor mientras que el medio de ACR es el que lleva más tiempo en alcanzar las mismas

temperaturas (ver Figura 5.27), este hecho se observa también en la máxima rapidez de enfriamiento alcanzado por los medios donde ACR obtiene cerca del 40 por ciento de la rapidez obtenida por PVP y el 46 por ciento de la obtenida por PAG (ver figura 5.28). Por otro lado, la temperatura a la cual se logra obtener la máxima rapidez de enfriamiento por parte de PAG y PVP es alrededor de los 690°C (ver Figura 5.29) (cabe mencionar que tanto el medio de PVP y de PAG analizadas a concentraciones de 20 y 30 w/o pertenecen a diferentes productos comerciales de temple a los comparados en las Figuras 5.18 a 5.26).

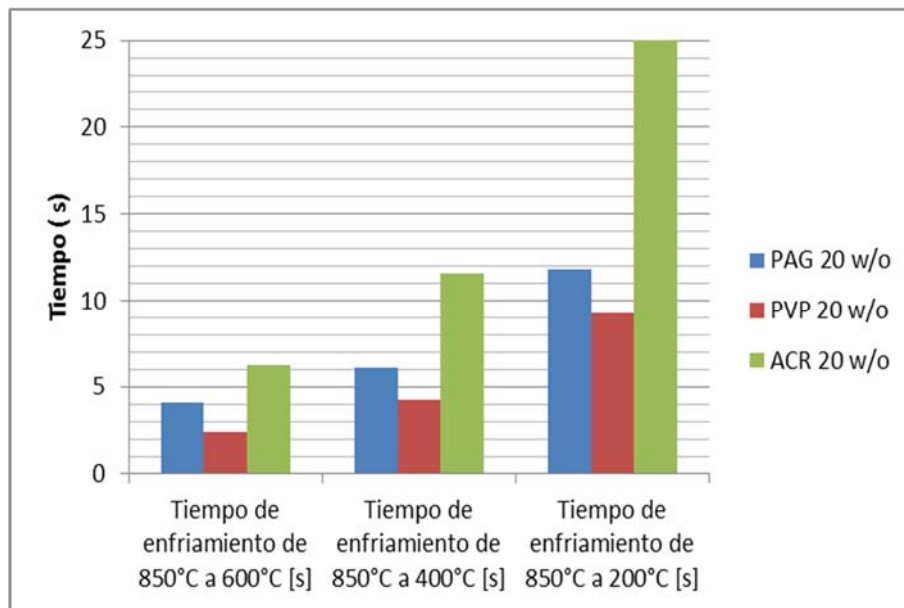


Figura 5.28: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.5 para soluciones al 20 w/o de PAG, PVP y ACR para tiempos de enfriamiento.

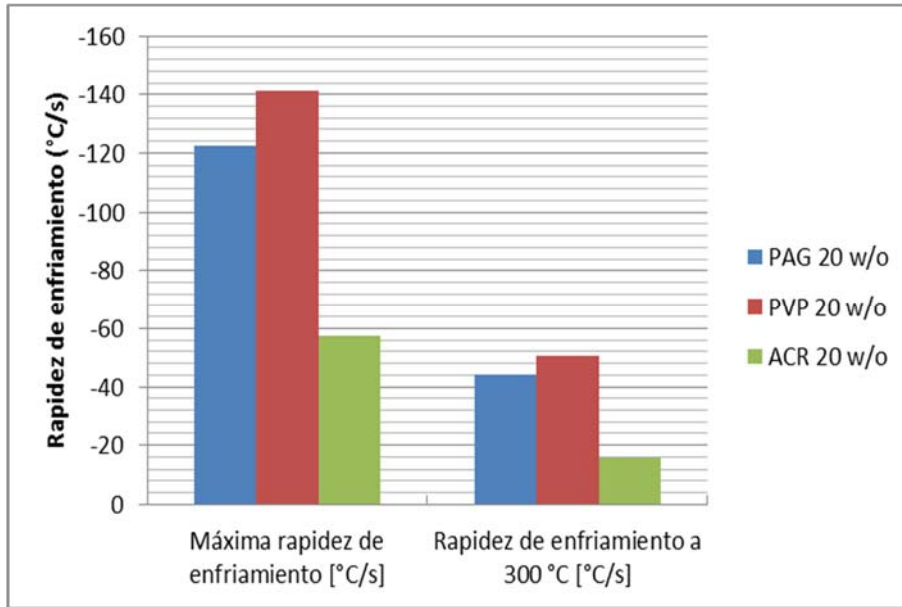


Figura 5.29: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.5 para soluciones al 20 w/o de PAG, PVP y ACR para rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C.

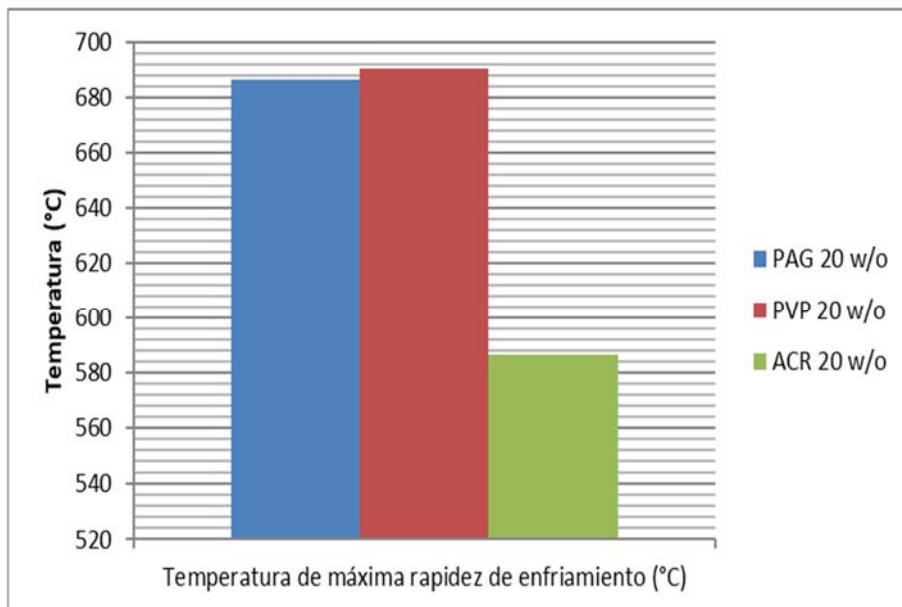


Figura 5.30: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.5 para soluciones al 20 w/o de PAG, PVP, ACR para temperatura de máxima rapidez de enfriamiento.

La Tabla 5.6 muestra la información obtenida de las curvas de enfriamiento y de las curvas de rapidez de enfriamiento de los medios a base de PAG, PVP y ACR al 30 w/o.

Tabla 5.6: Parámetros de enfriamiento de soluciones poliméricas de PAG, PVP, ACR al 30 w/o con agitación de 0.5 m/s a temperatura de baño de 30 °C.

Parámetro	Símbolo	PAG	PVP	ACR
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 600°C [s]	τ_{600}	6.85	4.03	8.56
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 400°C [s]	τ_{400}	9.49	12.75	15.49
Tiempo de enfriamiento de 850°C a 200°C [s]	τ_{200}	14.64	26.4	32.23
Máxima rapidez de enfriamiento [°C/s]	V_t^{max}	-81.11	-98.59	-37.48
Temperatura de máxima rapidez de enfriamiento (°C)	T_{TP}^{vmax}	587.93	734.13	583.45
Rapidez de enfriamiento a 300 °C [°C/s]	V_t^{TP300}	-44.4	-16.05	-11.15

Las Figuras 5.30, 5.31 y 5.32 muestran la comparación de los parámetros de tiempo de enfriamiento, rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C, así como la temperatura a la que se alcanza la máxima rapidez de enfriamiento respectivamente para soluciones al 30 w/o de ACR, PAG y PVP. La tendencia debido al cambio de concentración resulta en un aumento en el tiempo para alcanzar las temperaturas de 600°C, 400°C y 200°C, el caso más notable se observa con PVP donde el tiempo para alcanzar 400°C y 200 °C aumento al triple (ver Figura 5.30). La rapidez máxima de enfriamiento alcanzada por el medio de PVP fue la más alta con -98.59 °C/s (casi 10 % más que en PAG y 38 % que en

ACR), sin embargo, la rapidez a 300 °C también fue la más pequeña registrando apenas 16.05 °C/s (ver Figura 5.31).

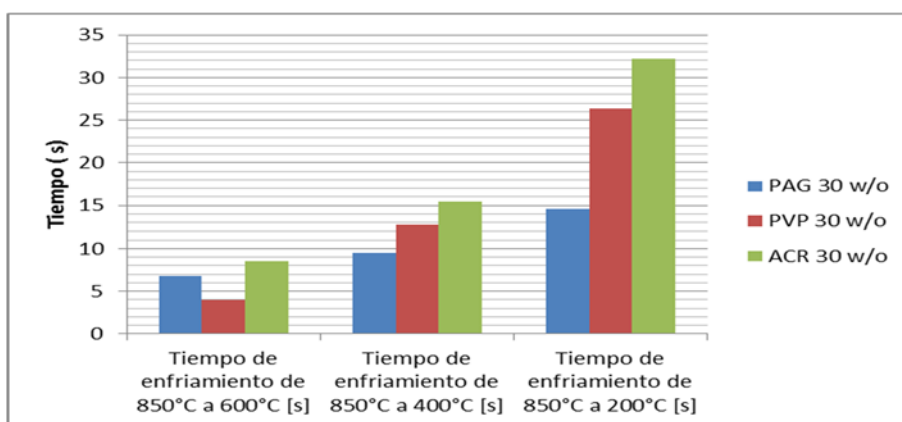


Figura 5.31: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.6 para soluciones al 30 w/o de PAG, PVP y ACR para tiempos de enfriamiento.

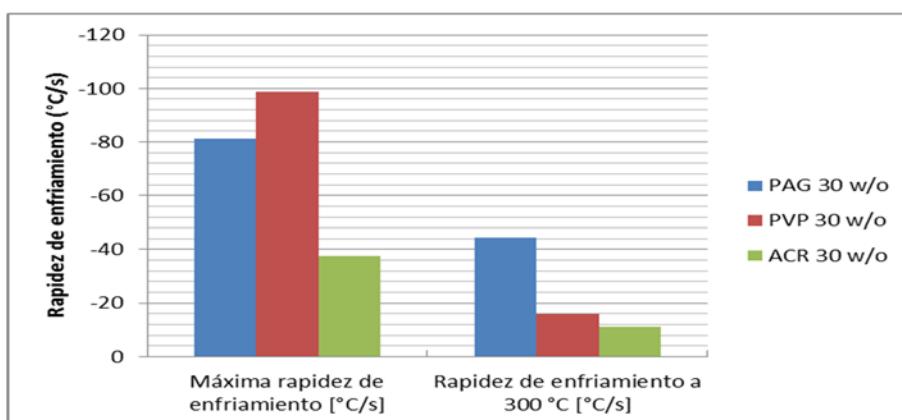


Figura 5.32: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.6 para soluciones al 30 w/o de PAG, PVP y ACR para rapidez máxima de enfriamiento y rapidez de enfriamiento a 300°C.

La temperatura a la que ocurre la máxima rapidez de enfriamiento en PAG baja casi 100°C con respecto al registrado con la concentración de 20 w/o, esta temperatura es muy parecida a la lograda por ACR en esta concentración (ver Figura 5.32), por otro lado, PVP se conserva en el rango de los 700°C debido a que a esta concentración tampoco hubo presencia de capa de vapor.

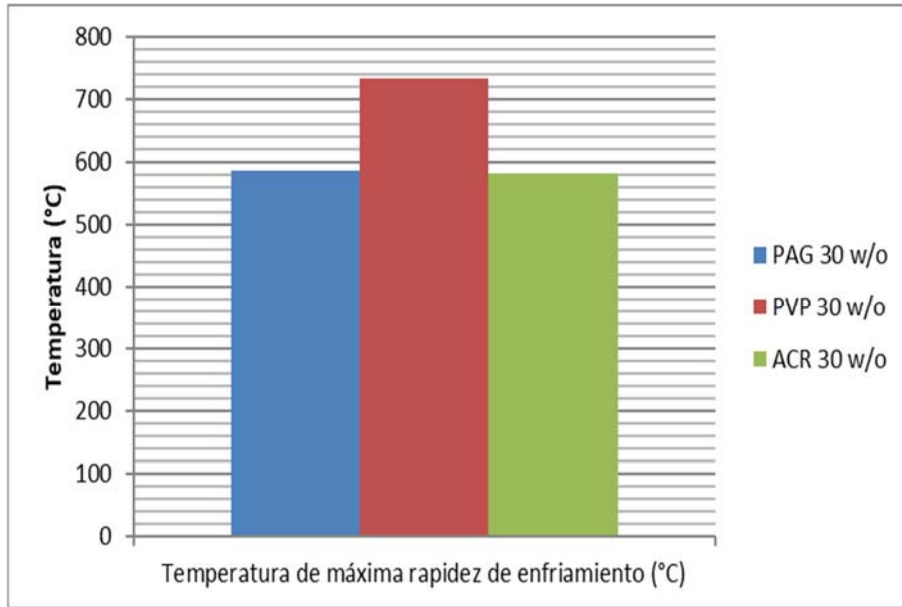


Figura 5.33: Resumen de los datos presentados en la Tabla 5.6 para soluciones al 30 w/o de PAG, PVP, ACR para temperatura de máxima rapidez de enfriamiento.

6 CONCLUSIONES

El tipo de polímero tiene implicaciones significativas en el mecanismo de enfriamiento, que van desde la prolongación de la etapa de capa de vapor hasta la nula presencia de esta; también afecta la máxima rapidez de enfriamiento y la temperatura a la que se presenta.

Al comparar medios que exhiben solubilidad inversa (como PAG, PEG y PEOX) con medios de solubilidad común (como NA-CMC, PAA, ACR y PVP) se determinó que los primeros medios producen los más bajos valores de rapidez de enfriamiento a temperaturas bajas (300°C) debido a que en estos medios la capa de gel de polímero sigue estando presente y no se solubiliza al disminuir la temperatura. La rapidez de enfriamiento a bajas temperaturas en medios con solubilidad inversa puede ser modificada con la concentración del medio que aumenta la viscosidad y por lo tanto el poder de enfriamiento.

El medio basado en PEOX es un caso especial de los medios con solubilidad inversa debido a que no presenta etapa de capa de vapor a concentraciones menores de 15 w/o, mientras que a concentraciones mayores a este valor ocurre esta etapa con un tiempo muy largo.

En ciertos medios como carmelosa sódica y poliacrilamida, disminuir la concentración da como resultado valores muy bajos de rapidez de enfriamiento; en el caso de Na-CMC a una concentración de 1 w/o el efecto ya es significativo.

El medio basado en glicerol representa uno de los medios más interesantes ya que muestra los mayores valores de rapidez de enfriamiento a temperatura alta lo que aumentará la cantidad de martensita en aceros de baja cantidad de carbono además de mostrar los valores más bajos de rapidez de enfriamiento a temperaturas de 300°C lo que disminuye la probabilidad de agrietamientos en piezas templadas.

La digitalización de información procedente de la literatura ayuda a comparar datos obtenidos de distintos experimentos para poder tomar una decisión para

proponer investigaciones para innovar en distintos campos, se ahorra mucho tiempo de experimentación y ayuda a visualizar mejor las áreas de oportunidad para la investigación.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] ASM International, *Subject Guide: Heat Treating*. 2015. [Online]. Available: www.asminternational.org
- [2] ASM International, "Quenching of Steel," *ASM Handbook "HEAT TREATING,"* vol. 4. ASM International, p. 91.157, 2013. [Online]. Available: <http://www.asminternational.org/portal/site/www/AsmStore/ProductDetails/?vgnnextoid=fec410a74e0f8110VgnVCM100000701e010aRCRD>
- [3] B. Hernández-Morales, "Cooling: Curve Analysis," *Encycl. Iron, Steel, Their Alloy.*, pp. 854–873, 2016, doi: 10.1081/e-eisa-120048789.
- [4] G. E. T. Hans M. Tensi, Anton Stich, "Quenching and Quenching Technology," in *Steel Heat Treatment: Metallurgy and technologies*, Segunda ed., G. E. Totten, Ed. Portland, Oregon: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006, pp. 540–542.
- [5] H. M. Totten, G.E., Canale, L.C.F., Liscic, B., & Tensi, Ed., "Cooling Media and Their Properties," in *Quenching Theory and Technology*, Segunda ed., Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2010, pp. 360–441. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1201/9781420009163>
- [6] J. F. Shackelford, *Introducción a La ciencia de materiales para ingenieros*, Sexta edic. California: Pearson education, 2005.
- [7] G. E. Totten, M. E. Dakins, and R. W. Heins, "Cooling Curve Analysis of Synthetic Quenchants, A Historical Perspective," *J. heat Treat.*, vol. 6, no. 2, pp. 87–95, 1988.
- [8] G. E. Totten, "Polymer Quenchants For Induction Heat Treating Applications: The Basics," *9th Int. Induction Heat Treat. Semin. Clear. FL, May*, no. August, 2000.
- [9] M. Narazaki, "Distortion of heat-treated components," in *Steel Heat Treatment: Metallurgy and technologies*, 2007, pp. 614–648.
- [10] L. Peter and M. Anatoly, "Impact Mechanism of Interfacial Polymer Film Formation in Aqueous Quenchants," *Int. J. Fluid Mech. Therm. Sci.*, vol. 6, no. 4, p. 108, 2020, doi: 10.11648/j.ijfmts.20200604.12.
- [11] H. M. Tensi, "wetting kinematics," in *Quenching Theory and Technology*, Segunda., H. Totten, G.E., Canale, L.C.F., Liscic, B., & Tensi, Ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2010, pp. 179–202.
- [12] A. Hilder, "The behaviour of polymer quenchants," The university of Aston in Birmingham, 1988.
- [13] G. E. Totten and L. C. F. Canale, "Polymer Quenchants," *Encyclopedia of*

Materials: Science and Technology. pp. 1–11, 2005. doi: 10.1016/b0-08-043152-6/02036-2.

- [14] G. E. Totten, "POLYMER QUENCHANTS FOR INDUCTION HEAT TREATING APPLICATIONS : THE," no. jaunary, 2000.
- [15] G. . Totten, G.E. Webster, "Cooling Curve Analysis of Polymer Quenchants," *19th ASM Heat Treat. Soc. Conf. Proc. Incl. Steel Heat Treat. New Millenn.*, pp. 277–283, 2000, doi: 10.161/cp1999ht277.
- [16] Z. Koudil, R. Ikkene, and M. Mouzali, "Cooling Capacity Optimization : Calculation of Hardening Power of Aqueous Solution Based on Poly (N - Vinyl-2-Pyrrolidone)," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. February, pp. 551–559, 2014, doi: 10.1007/s11665-013-0775-9.
- [17] L. Liwei Quimica co., "Alcohol Polivinílico PVA Aplicaciones|Cuáles son los usos de alcohol polivinílico PVA?," 2008. <http://www.china-pva.net/es/Applications.html> (accessed Jan. 02, 2022).
- [18] G. E. Totten and G. M. Webster, "TYPE I POLYMER QUENCHANT ALTERNATIVES TO WATER: A REVIEW," no. august, 2015, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/267716547>
- [19] Britanica, "polyacrylamide | chemical compound | Britannica," *The Editors of Encyclopaedia Britannica*, 2014. <https://www.britannica.com/science/polyacrylamide> (accessed Jan. 07, 2022).
- [20] A. A. Zakamaldin and G. I. Tikhonov, "New quenchants," *met sci heat treat*, vol. 25, pp. 13–18, 1983, [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/polyacrylamide>
- [21] J. T. Lopez, C. G., Rogers, S. E., Colby, R. H., Graham, P., & Cabral, "Structure of Sodium Carboxymethyl Cellulose Aqueous Solutions: A SANS and Rheology Study," *J. Polym. Sci. Part B, Polym. physics*, vol. 83, pp. 492–501, 2015, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/polb.23657>
- [22] A. P. M. L. G. D. Sinyavtsev, I. B. Kuznetsov, "COOLING KINETICS AND FEATURES OF STRUCTURE FORMATION DURING HARDENING IN POLYMERIC QUENCHING MEDIA," *met sci heat treat*, vol. 31, no. 9, pp. 39–41, 1989, doi: DOI: 10.1007/bf00717489.
- [23] R. Ikkene, Z. Koudil, and M. Mouzali, "Cooling Characteristic of Polymeric Quenchant: Calculation of HTC and Prediction of Microstructure and Hardness," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 11, pp. 3819–3830, 2014, doi: 10.1007/s11665-014-1185-3.
- [24] Merck, "Poly(2-ethyl-2-oxazoline)," 2022. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/substance/poly2ethyl2oxazoline1234598765> (accessed May 05, 2022).

- [25] I. Houghton, "Houghton on Quenching," *Houghton Comapany*, vol. 53, no. 9. pp. 1–75.
- [26] R. Ikkene, Z. Koudil, and M. Mouzali, "Measurement of the cooling power of polyethylene glycol aqueous solutions used as quenching media," *J. Astm Int.*, vol. 7, no. 2, pp. 977–990, 2010, doi: 10.1520/JAI102660.
- [27] R. Ikkene, Z. Koudil, and M. Mouzali, "Pouvoir de refroidissement des solutions de trempe à base de polymères hydrosolubles," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 11, no. 3, pp. 297–306, 2008, doi: 10.1016/j.crci.2007.09.005.
- [28] U. S. Pharmacopeia, "Polyethylene Glycol," 2007. http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_m66430.html (accessed May 05, 2022).
- [29] X. Chen, L. Zhang, X. Jie, Y. Li, and X. Huang, "Quenching characteristics of glycerol solution as a potential new quenchant," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 109, pp. 209–214, 2017, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.02.013.
- [30] Fisher Scientific, "Glicerol,99+%, certificado AR de analisis, Fisher Chemical," 2022. <https://www.fishersci.es/shop/products/glycerol-99-certified-ar-analysis-fisher-chemical/p-7073044>
- [31] D. Landek, J. Župan, and T. Filetin, "Systematic analysis of cooling curves for liquid quenchants," *Int. Heat Treat. Surf. Eng.*, vol. 5148, no. March, pp. 51–55, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1179/1749514812Z.00000000019>.
- [32] D. S. Mackenzie, "Thermal proccesing," *Understanding the Cooling Curve Test*, pp. 28–32, 2017. [Online]. Available: <https://thermalprocessing.com/understanding-the-cooling-curve-test/>
- [33] I. O. for Standardization, "Determiration of cooling characeteristis-Nickel-alloy probe test method." 1995.
- [34] American Society for Testing and Materials, "Standard Test Method for Determiration of Cooling Characteristics of Quench Oils by Cooling Curve Analysis." pp. 1–7, 2000.
- [35] L. Meekisho, B. Hernández Morales, J. . Téllez Martinez, and X. Chen, "Computer-aided cooling curve analysis using WinProbe," *Int. J. Mater. Prod. Tehnol.*, vol. 24, pp. 155–169, 2005.
- [36] R. Cruces Reséndez, "Estudio de los fenomenos de ebullicion durante el temple de probetas a escala laboratorio," Universidad Nacional Autonoma de México, 2020.
- [37] B. Liscic and T. Filetin, "Computer-aided evaluation of quenching intensity and prediction of hardness distribution," *J. Heat Treat.*, vol. 5, no. 2, pp. 115–124, 1988, doi: 10.1007/BF02833177.

- [38] V. V. Goryushin, S. Y. Shevchenko, and S. A. Kovaleva, "Use of the UZSP-1 quenchant for sprinkling quenching of gears," *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 49, no. 5–6, pp. 309–311, 2007, doi: 10.1007/s11041-007-0056-z.
- [39] A. Pai, U. Vignesh Nayak, K. M. Pranesh Rao, and K. Narayan Prabhu, "Wetting kinetics and cooling performance of PAG polymer quenchants," *Mater. Sci. Forum*, vol. 830–831, pp. 156–159, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.830-831.156.
- [40] H. M. Tensi, "Determination of quenching power of various fluids," in *Quenching Theory and Technology*, Second edi., tensi Lissic, Bozidar, hans M., Ed. CRC Press Taylor & Francis Group, 2010, pp. 315–320.
- [41] A. Rohatgi, "WebPlotDigitizer." <https://automeris.io/WebPlotDigitizer>
- [42] G. Krauss, "Martensite," in *Processing, Structure, and Performance*, 1st ed., Ohio: ASM International, 2005, pp. 55–82.