



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA.**

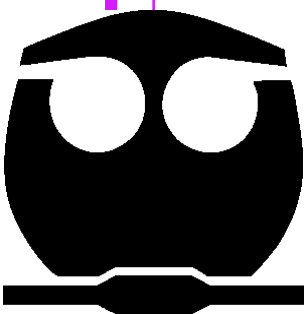
“Determinación de la temperatura  $M_s$  para un hierro dúctil con carburos a través del análisis térmico”

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA.

**PRESENTA**

**CLARA SARAID FLORES ROSAS.**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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:** M. en M. Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco.

**VOCAL:** Dr. José Alejandro García Hinojosa.

**SECRETARIO:** Dr. Carlos González Rivera.

**1er. SUPLENTE:** M. en M. Juan Manuel De La Rosa Canales.

**2° SUPLENTE:** M. en M. Arturo Alejandro Sánchez Santiago.

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

- FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO "D", DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA.

**ASESOR DEL TEMA:** \_\_\_\_\_.

**M. EN M. EUSEBIO CÁNDIDO ATLATENCO TLAPANCO.**

**SUPERVISOR TÉCNICO:** \_\_\_\_\_.

**M. EN M. ARTURO ALEJANDRO SÁNCHEZ SANTIAGO.**

**SUSTENTANTE:** \_\_\_\_\_.

**CLARA SARAID FLORES ROSAS.**

**Este trabajo está dedicado a  
mis papis Clarita y Toñito y  
seres queridos que siempre  
me han acompañado, dándome  
tanto amor y cariño; ustedes  
son el motivo de mi esfuerzo  
y mi inspiración para ser una  
mejor persona y fijarme  
nuevos retos.**

## **Agradecimientos.**

A quienes me han heredado el tesoro más valioso que puede dársele a un hijo: "Amor".  
A quienes sin escatimar esfuerzo alguno, para quienes desde niña, me han sabido guiar por la vida.  
A quienes la ilusión de su vida ha sido convertirme en una mujer con valores y perseverancia. Con profundo cariño y admiración a los papis más lindos Clara Rita Rosas Medina y Antonio Flores Escobar.

Por ayudarme a lograr una meta más en mi vida, con cariño y amor a la persona que me ha acompañado en este camino, por las alegrías compartidas, motivarme, alentarme, apoyarme y ser la inspiración de cada día. A ti que llenas de color y de alegría mi vida.  
Gracias amore mio Bernardito.

Con cariño a mis abuelitos Sarita y Polis por darme tanto amor, a mi tía Rosini y a todos mis tíos por enseñarme a ser fuerte a pesar de todo. A mi querido hermano Marquito y a July. A mis sobrinitos Leito y July Andy. Gracias a todos por la alegría y apoyo que me transmiten. Los quiero mucho a todos.

Gracias por su gran apoyo, amistad, confianza, palabras de aliento, consejos y el espacio que me dio, por los conocimientos transmitidos y por esa admirable actitud. Con mucho aprecio y admiración al M. en M. Cándido Eusebio Atlatenco Tlapanco.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme gozar de su gran riqueza y brindarme una excelente formación integral.

A la Facultad de Química, por aportarme el conocimiento necesario para ser una profesionista competente, darme excelentes herramientas para enfrentarme sin temor a la esfera laboral, permitirme vivir experiencias invaluableles que me hicieron crecer personal y profesionalmente, enseñándome día a día que el compromiso, el criterio y los valores son elementos que siempre debo llevar a cabo.

A todos los profesores del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, por contribuir a mi formación, motivarme, alentarme y despertar en mí un gran interés y amor por la metalurgia. Gracias por los grandes momentos de alegría.

Con sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me ayudaron, que hicieron más divertida mi estancia en la UNAM, gracias amigos.

Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza.

Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico:

Es también un niño colocado ante fenómenos naturales

que le impresionan como un cuento de hadas.

*Marie Guri.*



# Temario.

---

<b>Introducción.</b> .....	1
RESUMEN.....	1
HIPÓTESIS. ....	5
OBJETIVOS.....	6
<b>Capítulo I. Antecedentes:</b> .....	7
1.1    Introducción (Justificación). ....	7
1.1.1    Fundición blanca. Características y propiedades mecánicas. ....	8
1.1.2    Diagrama de fases metaestable Fe-Fe <sub>3</sub> C. ....	10
1.1.3    Fundición dúctil o nodular. Características y propiedades mecánicas. ....	15
1.1.4    Diagrama de fases estable Fe-Cg. ....	19
1.1.5    Caracterización y clasificación de los hierros nodulares o dúctiles. ....	24
1.1.6    Fundición Esferoidal o Dúctil con carburos (CNI). Características. ....	27
1.1.7    Diagramas de fases Fe-Cg y Fe-Fe <sub>3</sub> C. ....	27
1.2    Diferencias y características morfológicas de la bainita, martensita y ausferrita. ....	29
1.3    Efecto de los elementos aleantes. ....	33
1.4    Temperatura MS. ....	39
1.4.1    Definición de la temperatura Ms. ....	39
1.4.2    Expresiones para determinar teóricamente la temperatura Ms. ....	41
1.4.3    Importancia de la temperatura Ms. ....	42
1.5    Análisis térmico y tratamiento de datos. ....	44
1.5.1    Etapas de las curvas de enfriamiento. ....	46



1.6 Tratamiento térmico de austempering o austenperizado.....	48
<b>Capítulo II. Metodología:</b> .....	52
2.1 Adquisición de datos para encontrar la temperatura Ms.	55
2.2 Tratamiento de datos de las curvas de enfriamiento. ....	60
2.3 Validación de la temperatura Ms por medio del tratamiento de austemperizado. ....	60
<b>Capítulo III. Resultados y análisis de resultados:</b> .....	64
3.1 Resultados y análisis. ....	64
3.1.1 Análisis metalográfico del grafito. ....	64
3.1.2 Análisis metalográfico de la matriz. ....	66
3.1.3 Análisis de las curvas de enfriamiento. ....	67
3.1.4 Análisis microestructural del tratamiento isotérmico.	79
3.2 Validación con un material conocido "Acero O1".....	85
<b>Conclusiones.</b> .....	88
<b>Bibliografía.</b> .....	90
<b>Anexo.</b> .....	93
Tabla de la Distribución Normal Estándar. ....	93

# Introducción.

---

## RESUMEN.

Este trabajo de investigación tiene por objetivo proporcionar una metodología para encontrar la temperatura  $M_s$  de un hierro dúctil con carburos, el cual se nombra CDI (carbide ductil iron) o CNI (carbide nodular iron).

La experimentación se realizó con un hierro CDI. A este hierro dúctil con carburos ledeburíticos y carburos complejos se le realizó un tratamiento de austenización y enfriamiento de manera súbita para determinar la temperatura  $M_s$ .

En la actualidad, se han desarrollado materiales metálicos a partir de tratamientos térmicos, entre estos materiales se encuentran los hierros CADI, es decir, los hierros dúctiles austemperizados con carburos ledeburíticos y carburos aleados e inmersos en una matriz ausferrítica.

Para elaborar los tratamientos isotérmicos se requiere conocer la temperatura de inicio de transformación martensítica,  $M_s$ .

En la literatura especializada se encuentran expresiones para determinar teóricamente esta temperatura pero, principalmente y casi exclusivamente, para aceros. Para realizar trabajos referentes a éste tema se han utilizado temperaturas  $M_s$  obtenidas de la literatura sin saber con certeza qué tan adecuadas son estas.

Cabe mencionar que la martensita depende del contenido de carbono debido a que se produce sin difusión. La transformación no requiere superar la barrera de energía, por lo tanto se llama transformación atérmica.

A partir de este fenómeno se puede definir el paso de austenita a martensita, no originándose la migración de los átomos de carbono, por lo que la estructura cristalina cambia de FCC a BCT (martensita tetragonal).

La tetragonalidad se debe al carbono intersticial y al grado de tetragonalidad del % de carbono.

En el Capítulo I se abordarán los antecedentes. Se caracterizarán y estudiarán los hierros blanco y nodular para clasificar nuestro material de estudio. Se observará cómo las transformaciones se llevan a cabo en los hierros según su diagrama de fases así como la reacción del material de estudio; lo cual ayudará a suponer lo que pasa en el momento de realizar la metodología.

En este capítulo se presentan algunas fórmulas referentes a cómo calcular la temperatura  $M_s$ . Las fórmulas encontradas fueron en su mayoría para aceros.

Se aborda la teoría del tratamiento de los datos de los resultados de las curvas de enfriamiento y de su primera derivada según las

transformaciones de fases que sufre el material; visto esto en las gráficas como cambios de pendientes.

Por último se aborda el tema del tratamiento de austemperizado (austempering), en donde se explica cómo se realiza dicho tratamiento del cual es necesario saber la temperatura  $M_s$ . Este capítulo contiene figuras para caracterizar los hierros así como diagramas como apoyo en la explicación de la teoría.

En el capítulo II se aborda el tema de la metodología, el cual se desarrolla en pasos y se describe el proceso así como sus características. Todos los pasos comienzan con el corte del material y la simetría de las piezas así como el tratamiento para obtener las curvas de enfriamiento mediante un dispositivo computarizado con el que se midió el cambio de temperatura con respecto al tiempo, así como el medio en que fue enfriada la pieza para realizar dicha curva. El equipo utilizado tuvo que ser adaptado para su fácil manejo y poder llevar a cabo la experimentación.

En este capítulo también se hace uso de figuras para una mejor comprensión de cómo se realizó la metodología hasta la comprobación de la experimentación; para lo cual se utilizó el tratamiento térmico de austemperizado. Para su comprobación se ocupó una mufla la cual se adaptó para un fácil manejo de las piezas y un medio de sales fundidas en un horno de piso el cual fue reconstruido y adaptado para el fácil manejo en la realización del experimento.

En el capítulo III se trazan los resultados de la experimentación con las curvas de enfriamiento utilizando el programa Excel. Con dicho programa se graficó y se obtuvieron las ecuaciones de la

primera derivada para su análisis y de esta manera determinar la temperatura Ms.

En este capítulo se realizó un método estadístico para validar la experimentación y dar un sesgo de error así como un intervalo de confianza más preciso. Según los datos tratados estadísticamente en este capítulo se presentan los resultados de la validación de la experimentación en la cual se muestran las microestructuras encontradas (tomadas a 1500X) en las que se puede observar la matriz y cómo la temperatura Ms es importante para obtener una matriz de ausferrita. Este tratamiento de austemperizado depende de la temperatura y el tiempo, por lo cual es importante la temperatura de las sales, la que está dada por la temperatura Ms. En este capítulo se muestra el análisis de los resultados.

Se concluye puntualizando los resultados y se evaluó si este método fue eficaz para encontrar la temperatura Ms.

## **HIPÓTESIS.**

A partir de la aplicación del análisis térmico se puede determinar la temperatura  $M_s$  asociada a las transformaciones de fase en estado sólido de un hierro nodular con carburos ledeburíticos, partiendo del hecho de que la fase de inicio en estado sólido a alta temperatura es la austenita, misma que se encuentra presente en ambos materiales (hierro nodular y ledeburita).

# OBJETIVOS.

## **General.**

- Implementar y practicar los conocimientos y técnicas adquiridos a lo largo de la carrera, para desarrollar la metodología y determinar la temperatura Ms para aleaciones base CADI.

## **Particulares**

- Diseñar e implementar el arreglo experimental, con la finalidad de determinar la temperatura de transformación de fases Ms, con el uso de la curva de enfriamiento desde la temperatura de austenización hasta la temperatura ambiente.
- Determinar la temperatura Ms de una aleación de hierro nodular con carburos ledeburíticos y carburos aleados.
- Validar los datos obtenidos a través de la realización del tratamiento isotérmico respectivo (austemperizado).

# Capítulo I: Antecedentes.

---

## 1.1 Introducción (Justificación).

En la actualidad se desarrolla un nuevo material ferroso, el hierro dúctil con carburos CDI (carbide ductil iron), a partir del cual, por medio de un tratamiento isotérmico, se logra el CADI (carbide austempered ductil iron), mismo que posee la propiedad de alta resistencia al desgaste debido a la gran dureza que adquiere por los componentes de su microestructura.

El hierro dúctil con carburos es la unión de 2 hierros colados: fundición dúctil y fundición blanca.

Como nuevo material el CADI no tiene, aún, datos que se puedan utilizar para los tratamientos isotérmicos que se le puedan aplicar. Uno de los datos para los tratamientos isotérmicos es la temperatura  $M_s$  (Temperatura de inicio de formación de



martensita). Este dato es importante ya que la temperatura para un tratamiento isotérmico siempre se encuentra arriba de la Ms.

Para entender al nuevo material es necesario revisar las dos fundiciones que intervienen: la fundición blanca y la fundición dúctil.

### **1.1.1 Fundición blanca. Características y propiedades mecánicas.**

En esta fundición blanca se encuentra el carbono en gran porcentaje, formando una red de Fe<sub>3</sub>C.

Se le da el nombre de *hierro blanco o fundición blanca* por la apariencia que tiene el material al fracturarse. Se forma al enfriar rápidamente la fundición de hierro desde el estado líquido, siguiendo el diagrama de fases metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C. Durante la solidificación y el enfriamiento del sólido, la austenita solidifica en forma de dendritas a partir de la aleación fundida. A los 1148 °C el líquido alcanza la composición eutéctica (4.3%C) y se solidifica como un eutéctico de austenita y cementita formando el microconstituyente llamado ledeburita. Este microconstituyente a temperatura ambiente aparece como una matriz de cementita con islotes de perlita como se observa en la figura 1. A temperatura ambiente se le conoce como pseudoledeburita o ledeburita transformada.



**Figura 1.** Fundición blanca hipoeutéctica. Se observa una microestructura de Perlita libre (negra) y pseudoledeburita (perlita sobre un fondo blanco de  $Fe_3C$ ).<sup>[11]</sup>

La fundición blanca se utiliza en aplicaciones donde se requiere alta resistencia al desgaste como en elementos de molienda de minerales, en trituradoras y en molinos de rodillos.

“Al enfriarse las fundiciones desde  $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$  el contenido de carbono en la austenita varía de 2 a 0.8 %C. Al precipitarse cementita secundaria (que se forma sobre las partículas de cementita ya presentes a los  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) la austenita se transforma en perlita (el microconstituyente eutectoide de los aceros).”<sup>[10]</sup>

Dicho hierro blanco se caracteriza por su elevada dureza y resistencia al desgaste, siendo frágil, poco dúctil y difícil de mecanizar. Las propiedades anteriores limitan la utilización industrial de las fundiciones.

Las propiedades mecánicas típicas son:

Dureza Brinell: 375 a 600 kg/mm<sup>2</sup>.

Resistencia compresiva: 200 000 a 250 000 lbs/plg<sup>2</sup>.

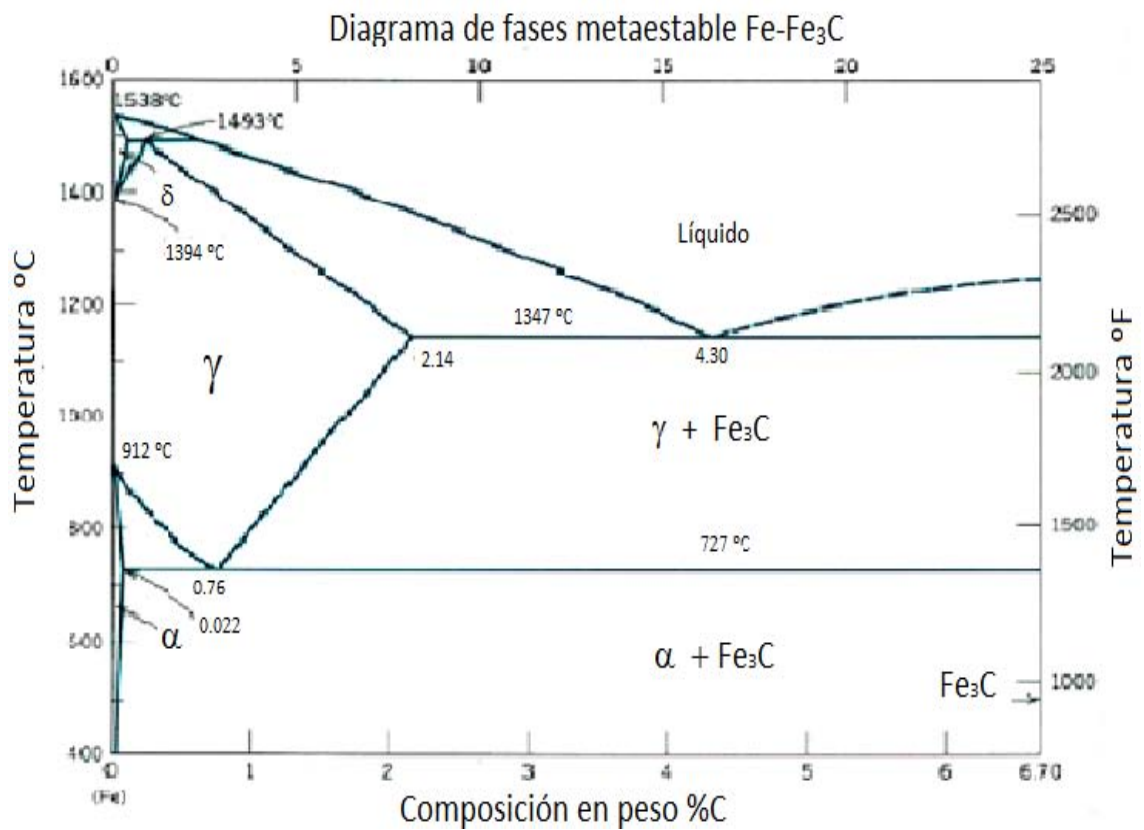
Resistencia Tensil: 20 000 a 70 000 lbs/plg<sup>2</sup>.

Módulo de elasticidad: 24 a 28 X10<sup>6</sup> lbs/plg<sup>2</sup>.

### **1.1.2 Diagrama de fases metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C.**

Los hierros blancos o fundiciones blancas se rigen por el diagrama de fases metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C (figura 2). Este señala los fenómenos y transformaciones metaestables correspondientes a los microconstituyentes principales como son la cementita y ledeburita transformada (figura 1).

Este diagrama permite observar que el proceso de difusión es más rápido para el carbono, el cual tiene una solubilidad máxima de 2.11%C a 1148°C, por lo que se disuelve más carbono que en el diagrama estable.



**Figura 2.** Diagrama de fases metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C. [26]

Las principales reacciones del diagrama de fases metaestable son la eutéctica y eutectoide, como se observa a continuación.

**Reacción Eutéctica.**

**Líquido** → **Sólido 1 + Sólido 2**

**Líquido** → **( γ + Fe<sub>3</sub>C )**

**[Microconstituyente]** → Ledeburita

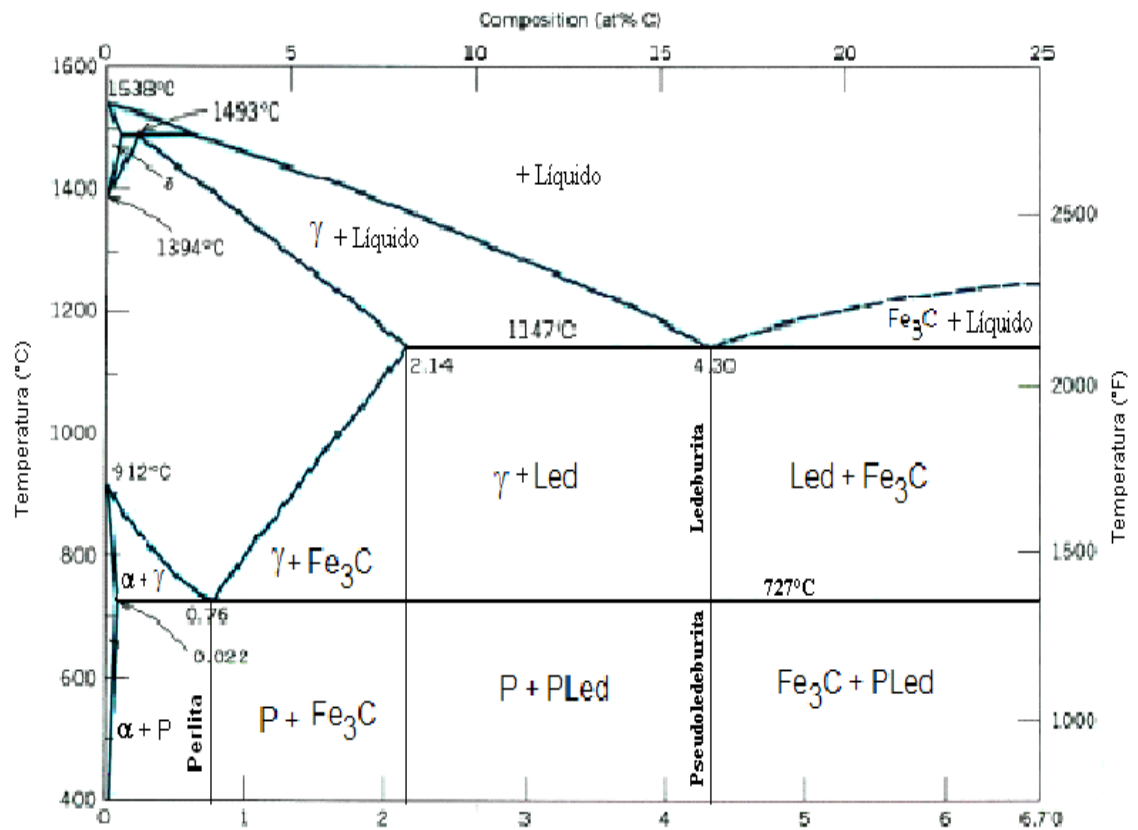
**Reacción Eutectoide.**

**Sólido 1** → **Sólido 2 + Sólido 3**

**γ** → **( α + Fe<sub>3</sub>C )**

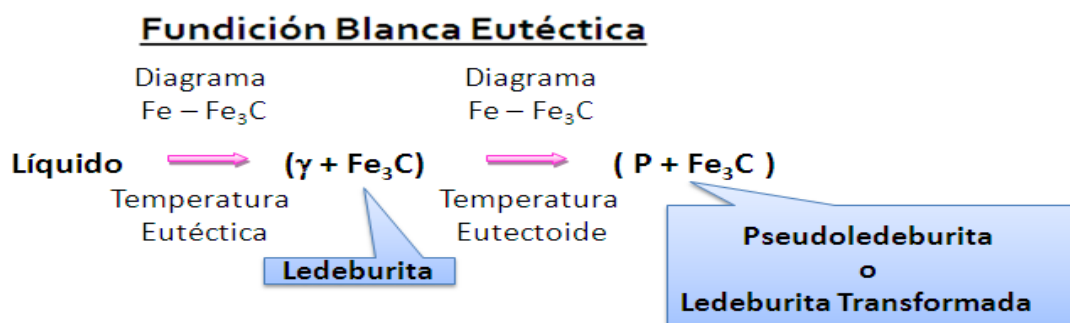
**[Microconstituyente]** → Perlita

En la figura 3 se muestra el diagrama metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C con microconstituyentes.



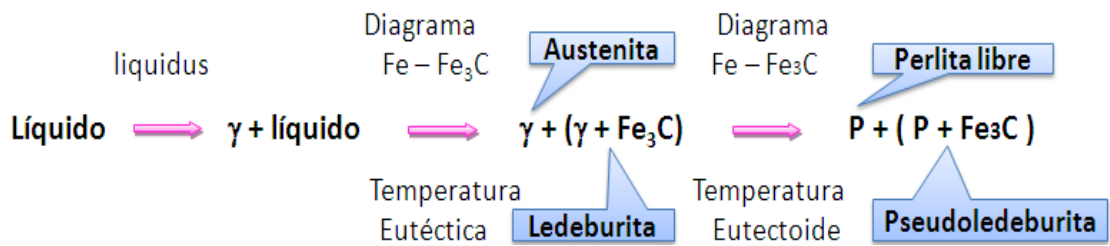
**Figura 3.** Diagrama de fases metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C con microconstituyentes. [26]

En el diagrama de fases metaestable con microconstituyentes (figura 3), las descripciones de las transformaciones de la solidificación y el enfriamiento del sólido más importantes para un hierro blanco son la eutéctica, la hipoeutéctica y la hipereutéctica (figura 4, 5 y 6), las que se describen a continuación.



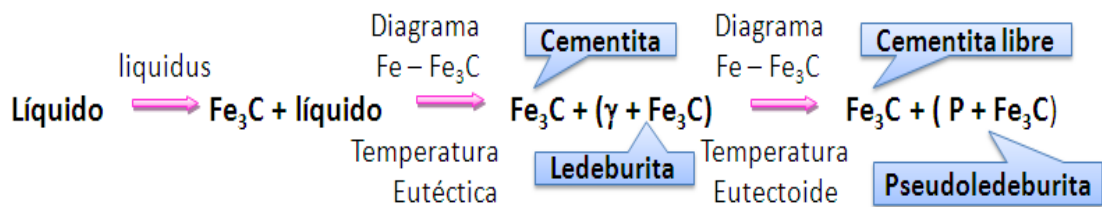
**Figura 4.** Transformación eutéctica. Diagrama de fases metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C con microconstituyentes.

## Fundición Blanca Hipoeutéctica



**Figura 5.** Transformación hipoeutéctica Diagrama de fases metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C con microconstituyentes

## Fundición Blanca Hipereutéctica



**Figura 6.** Transformación hipereutéctica Diagrama de fases metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C con microconstituyentes

En los párrafos siguientes se presentan algunas características de los principales microconstituyentes del diagrama de fases metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C.

**Cementita.** Esta fase también es conocida como “carburo de hierro” Fe<sub>3</sub>C. Contiene el 6.67% de carbono y el 93.33% de hierro. Es el microconstituyente más duro y frágil de las aleaciones Fe-C, presenta dureza superior a los 68 Rc.

Por su gran dureza queda en relieve después del pulido pudiendo conocerse perfectamente el contorno de los granos o de las láminas. [8]

Es magnética a la temperatura ambiente pero pierde esta propiedad a 218 °C.

Después de examinarla microscópicamente se puede deducir:

- Al formar parte de la perlita se llama cementita perlítica o microconstituyente eutectoide, tomando forma de láminas paralelas separadas.
- Como cementita globular se presenta en forma de pequeños glóbulos o partículas dispersos en una matriz de ferrita.

Esta fase cristaliza con estructura ortorrómbica con parámetros reticulares de 0.45 y 0.67  $\mu\text{m}$ . [7]

**Ledeburita.** Es el constituyente eutéctico que se forma en el proceso de enfriamiento de las fundiciones a 1145 °C aproximadamente. Esta existe entre las líneas eutéctica y eutectoide, por lo que es estable entre 1145 – 727 °C. Está formada por 52% de cementita y 48% de austenita saturada de carbono. La ledeburita no existe a temperatura ambiente en las fundiciones ordinarias debido a que en el enfriamiento se transforma en cementita y perlita (ledeburita transformada); sin embargo, en las fundiciones se pueden conocer las zonas en donde existió la ledeburita, por su apariencia eutéctica. [6, 16]

**Pseudoledeburita o Ledeburita Transformada.** Producto de la transformación de la ledeburita a la temperatura eutectoide. Está formada por dos microconstituyentes: cementita y perlita (una matriz de cementita e islotes de perlita). Es estable desde la temperatura ambiente hasta 727 °C. [6]

**Perlita.** Es un microconstituyente bifásico formado por capas o láminas alternas de dos fases ( $\alpha$  y cementita). Las láminas delgadas y claras son de ferrita, y la cementita aparece como capas delgadas más oscuras. La mayoría de las capas de cementita son tan delgadas que los límites de fases adyacentes no se distinguen. La perlita tiene las propiedades intermedias entre la ferrita y cementita, la ferrita es blanda y dúctil y la cementita es dura y quebradiza. [7]

Este microconstituyente tiene una separación de 250 a 400  $\mu\text{m}$  entre las láminas de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) y ferrita ( $\alpha$ ) y una dureza de 200 a 300 Brinell. [8]

### **1.1.3 Fundición dúctil o nodular. Características y propiedades mecánicas.**

El hierro dúctil o nodular es un hierro colado que se caracteriza por que el carbono precipita en forma de esferoides.

El grafito, al tener una forma esferoidal, no genera esfuerzos residuales y se reduce la probabilidad de fractura en comparación



con las hojuelas de grafito en un hierro gris, dando como resultado una mayor resistencia a la tracción y tenacidad comparada con la de un hierro gris.

El grafito esferoidal es producido por la adición de los elementos al metal fundido, tales como magnesio, cerio y tierras raras, entre otros. De estos, el magnesio y el cerio son comercialmente importantes. Las matrices ferríticas y perlíticas se obtienen de manera similar a las de los hierros fundidos grises, es decir la cantidad de cada uno de estos microconstituyentes depende del contenido de manganeso, silicio y el carbono.

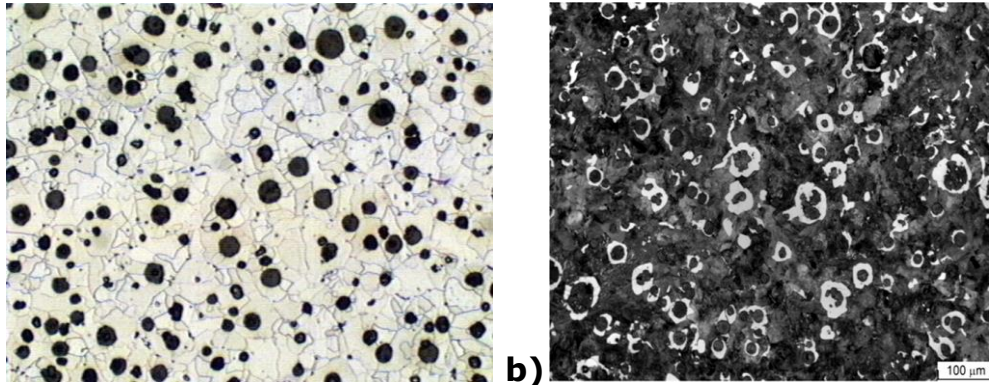
El contenido del grafito proporciona características de lubricación. Esta fundición suele utilizarse para la fabricación de válvulas y engranajes de alta resistencia, cuerpo de bombas, cigüeñales y pistones. <sup>[13]</sup>

La clasificación de las fundiciones nodulares se realiza de acuerdo con la Norma ASTM A-536. La conformación del código que le corresponde de esta norma se designa con tres números los cuales toman en cuenta la resistencia a la tracción, el límite elástico en libras (psi) y el % de elongación. Por lo general se encuentra el tipo 60 – 40 – 18 con resistencia a la tracción de 60,000 psi, límite elástico de 40,000 psi con elongación de 18%. En la tabla 1 se observa la descripción de las propiedades de acuerdo con la clase de material.

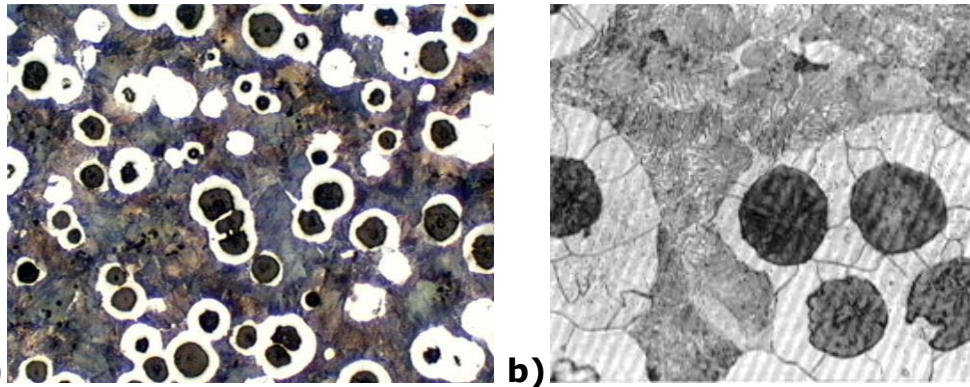
**Tabla 1.** Designación de los hierros nodulares por grados y propiedades mecánicas, con base en la norma ASTM A-536. [4,9]

<b>Grado</b>	<b>60-40-18</b>	<b>65-45-12</b>	<b>80-55-06</b>	<b>100-70-03</b>	<b>120-90-02</b>
<b>Propiedades</b>					
<b>Descripción</b>	Matriz ferrítica	Matriz Ferrítica-Perlítica	Matriz Perlítica-Ferrítica	Matriz perlítica	Matriz martensítica
<b>Resistencia a la tracción, min, psi</b>	60 000	65 000	80 000	100 000	120 000
<b>Resistencia a la tracción, min, MPa</b>	414	448	552	689	827
<b>Límite elástico , min , psi</b>	40 000	45 000	55 000	70 000	90 000
<b>Límite elástico , min , MPa</b>	276	310	379	483	621
<b>Elongación en 2 pulg. (50 mm), min, %</b>	18	12	6.0	3.0	2.0
<b>Dureza Brinell</b>	149-187	170-207	187-255	217-267	240-300

En la tabla anterior se observa que hay diferentes tipos de hierros nodulares. A continuación en las figuras 7 y 8 se muestran algunas microestructuras contenidas en la tabla, correspondientes a algunos grados de hierros nodulares.



**Figura 7.** Microestructura de un hierro nodular **a)** matriz ferrítica a 100X atacada con nital 2 y **b)** matriz perlítica a 100X atacada con nital 2. [16]

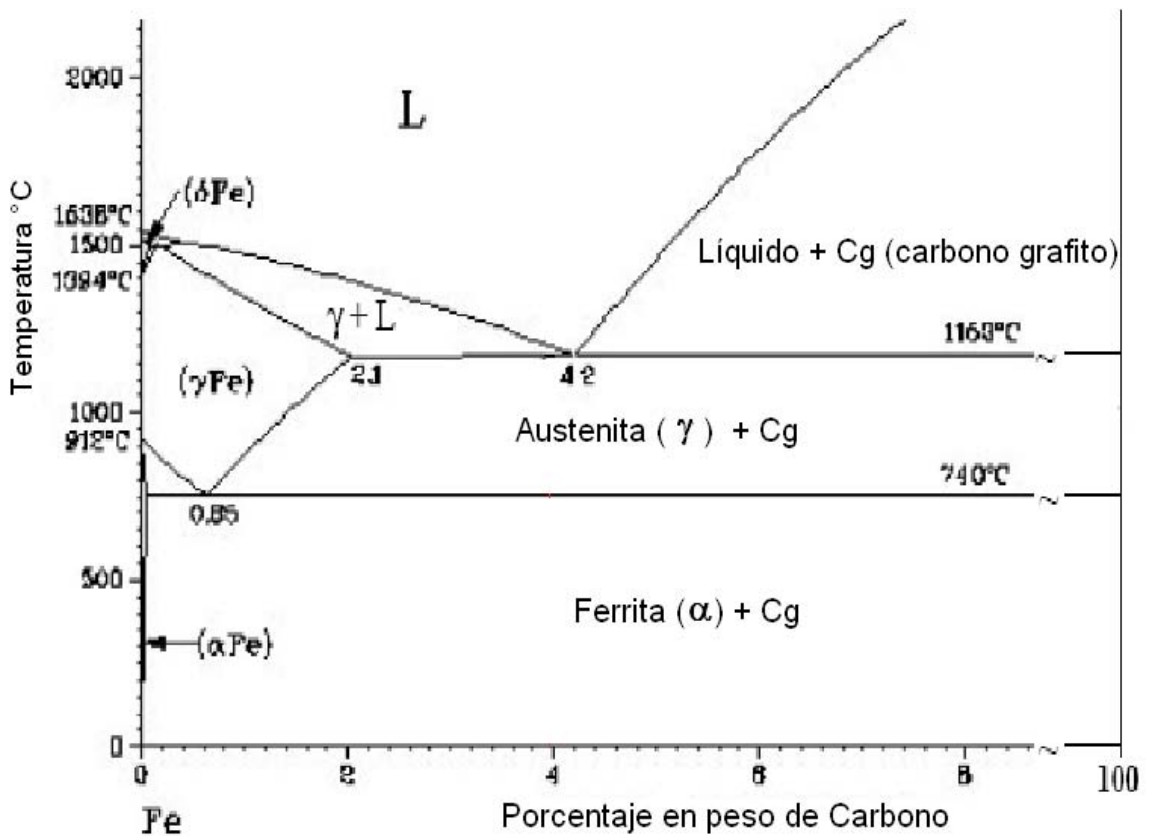


**Figura 8.** Microestructura de un hierro nodular **a)** matriz perlítica - ferrítica a 100X atacada con nital 2 y **b)** matriz ferrítica - perlítica a 1000X atacada con nital 2. [16]

Como se observa en la tabla anterior los hierros nodulares perlíticos presentan mayor dureza pero son menos dúctiles que los ferríticos. De estos materiales se puede obtener una matriz martensítica realizándoles un tratamiento de temple en aceite o en agua desde una temperatura de 870 a 930 °C. Las piezas sometidas a dicho tratamiento de temple generalmente se revienen para eliminar las tensiones generadas por éste, aumentando los niveles de resistencia y alcanzando la dureza deseada. [6]

### 1.1.4 Diagrama de fases estable Fe-Cg.

Los hierros nodulares se rigen por el diagrama de fases estable Fe-Cg. (Figura 9); este presenta las etapas y transformaciones estables correspondientes a las aleaciones de alto contenido de silicio (1 a 4%); los constituyentes principales son grafito y ferrita (hierro  $\alpha$ ).



**Figura 9.** Diagrama de fases estable Fe-Cg. [26]

Las principales reacciones del diagrama de fases estable son la eutéctica y eutectoide (figura 9).

### Reacción Eutética.

Líquido  $\Rightarrow$  Sólido 1 + Sólido 2

Líquido  $\Rightarrow$   $\gamma$  + Cg

[Microconstituyentes]  $\rightarrow$   $\gamma$  + Cg

### Reacción Eutectoide

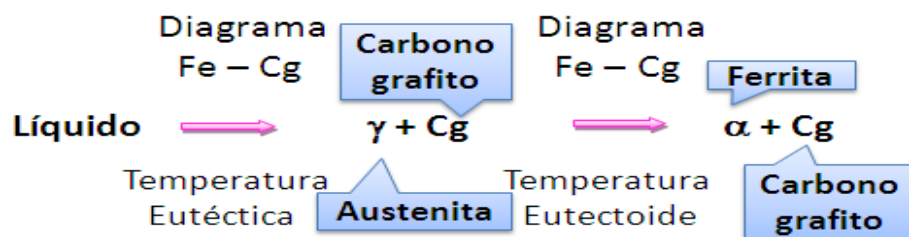
Sólido 1  $\Rightarrow$  Sólido 2 + Sólido 3

$\gamma$   $\Rightarrow$   $\alpha$  + Cg

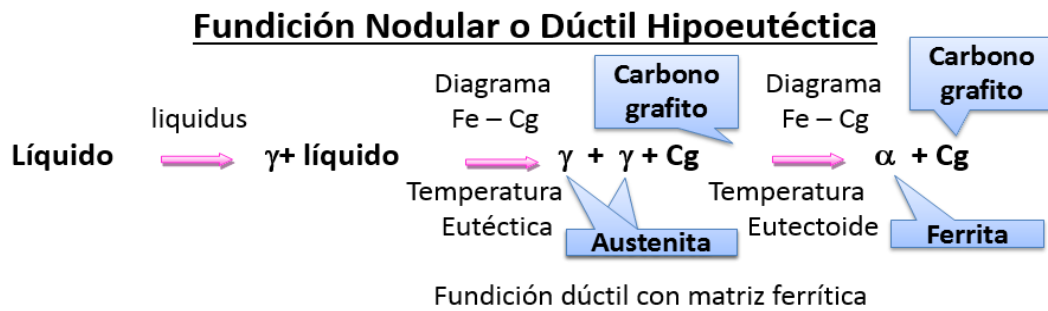
[Microconstituyentes]  $\rightarrow$   $\alpha$  + Cg

En el diagrama de fases estable con microconstituyentes (figura 6), se pueden describir las transformaciones de la solidificación y el enfriamiento del sólido. Las aleaciones de importancia industrial para un hierro dúctil son las eutética, hipoeutética e hipereutética (figura 10, 11 y 12). Las transformaciones se describen a continuación:

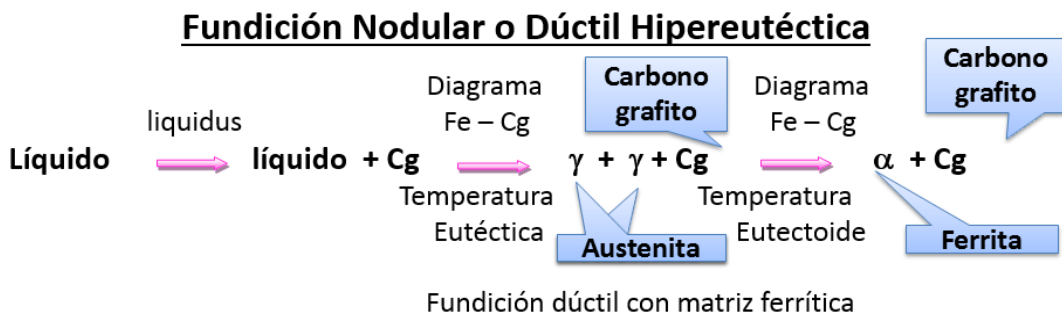
### Fundición Nodular o Dúctil Eutética



**Figura 10.** Transformación eutética. Diagrama de fases estable Fe-C con microconstituyentes.



**Figura 11.** Transformación hipoeutéctica. Diagrama de fases estable Fe-C con microconstituyentes.

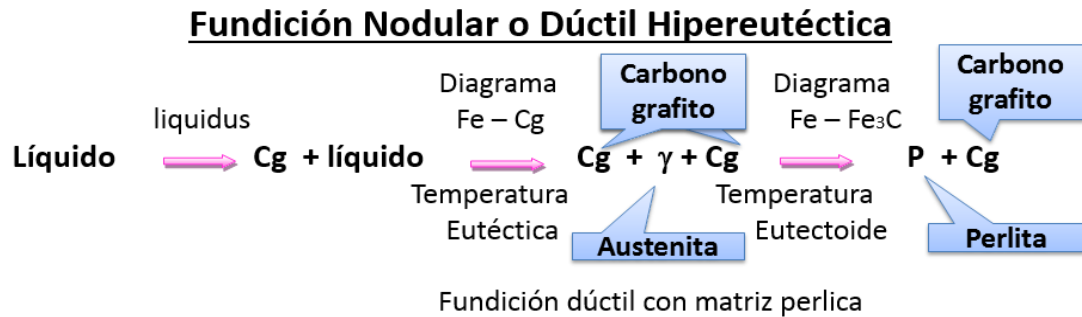


**Figura 12.** Transformación hipereutéctica. Diagrama de fases estable Fe-C con microconstituyentes.

Con base en el diagrama de fases estable el hierro sufre cambios estructurales con la temperatura. A temperatura ambiente la forma estable es la ferrita o Fe- $\alpha$ . A 912°C la ferrita sufre una transformación alotrópica a austenita o Fe ( $\gamma$ ). A 1394°C la austenita se transforma en **ferrita delta (hierro  $\delta$ ), la cual funde a 1538°C**. Estos cambios se pueden observar en el eje vertical del diagrama de fases. Cabe mencionar que los hierros nodulares ingenieriles solo pueden generarse con un carbono equivalente ligeramente mayor a 4.3%.

Las anteriores reacciones dan origen a hierros dúctiles o nodulares con matriz ferrítica, pero también existen hierros nodulares con matriz perlítica; este tipo de hierros no solo siguen el diagrama de fases estable, sino también sigue el diagrama de fases metaestable. La fase sólida (austenita) debido al contenido de

Mn igual o mayor al 0.4% en peso sigue las transformaciones del diagrama metaestable (Fe-Fe<sub>3</sub>C) para transformarse en perlita como se observa a continuación (figura13).



**Figura 13.** Transformación hipereutéctica. Diagrama de fases estable Fe-C y metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C con microconstituyentes.

A continuación se describen algunas características de las fases principales del diagrama al equilibrio (Fe-Cg).

**Grafito.** Es una forma elemental del carbono, es blando, untuoso (grasoso), de color gris oscuro. Se presenta precipitado en algunas clases de hieiros. [6]

El grafito influye considerablemente en las propiedades y características microestructurales del material que lo contiene. El grafito puede afectar al material por la morfología, tamaño, cantidad y su distribución. El grafito mejora la resistencia al desgaste y a la corrosión, disminuyendo el desgaste por fricción ya que en cierto modo actúa como un lubricante; también mejora la maquinabilidad y reduce las contracciones durante la solidificación.

Cuando el grafito está presente en forma esferoidal incrementa la resistencia y la tenacidad en comparación con los hieiros grises,

por lo que estas fundiciones tienen mayores resistencias y alargamiento. [7]

**Ferrita.** La ferrita es un hierro alfa, es decir, hierro casi puro que en solución puede contener pequeñas cantidades de silicio, fósforo y otras impurezas.

Tiene aproximadamente una resistencia de 28 kg/mm<sup>2</sup>, 35% de alargamiento y una dureza de 90 HBN (Unidades de Brinell). Es él más blando de todos los constituyentes del acero, muy dúctil y maleable, magnético y de pequeñas fuerzas coercitivas. [6]

Cristaliza en forma de cubo centrado en el cuerpo (estando el cubo elemental formado por 8 átomos, situados en los vértices y uno en el centro). [8]

**Austenita.** Es una solución sólida de carbono (carburo de hierro) en hierro gamma. Puede contener un rango de 0 - 1.7% de carbono y es, por lo tanto, un constituyente de composición variable. Todos los aceros se encuentran formados por cristales de austenita cuando se calientan a temperatura superior a la crítica (temperatura eutectoide). [8]

Su resistencia es de 88 - 105 Kg/mm<sup>2</sup> aproximadamente, su dureza de 300 Brinell y su alargamiento de 30 a 60%. Es poco magnética, blanda, muy dúctil y tenaz. Tiene gran resistencia al desgaste. Se presenta formando cristales poliédricos parecidos a los de la ferrita, pero se diferencia de estos porque sus contornos son más rectilíneos con ángulos vivos. [7]



### 1.1.5 Caracterización y clasificación de los hierros nodulares o dúctiles.

Los hierros dúctiles se caracterizan por los siguientes aspectos morfológicos con respecto al grafito: tipo de grafito, nodularidad, tamaño de esferoides y densidad de esferoides. Estas clasificaciones se basan en los patrones AFS 1984.

Con base en la caracterización metalográfica, el grafito de los hierros colados puede caer en alguna de las siguientes clasificaciones:

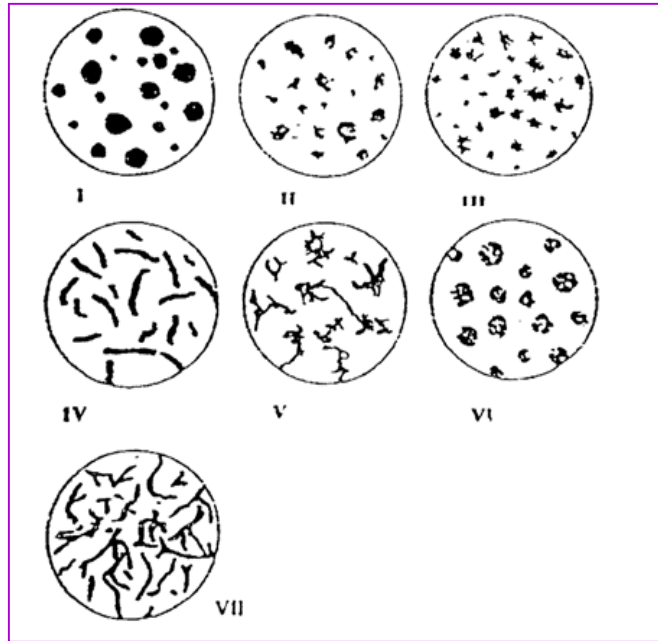
- Grafito laminar o de hojuela
- Grafito esferoidal
- Grafito compacto a vermicular
- Grafito maleabilizado

En la tabla 2 se observa un comparativo entre la norma y la clasificación ISO.

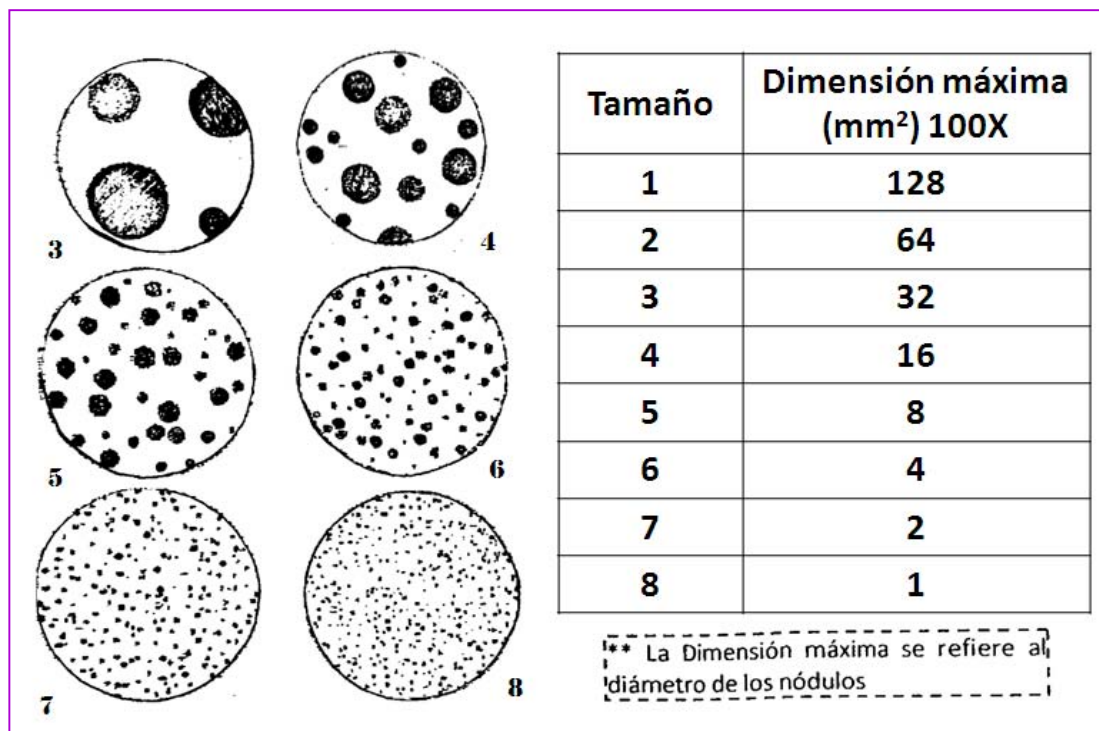
**Tabla 2.** Clasificación del grafito.

Clasificación según la Norma		Descripción del grafito
ASTM A247-67	ISO/R 945-1969(Equiv.)	
I	VII	Grafito esferoidal
II	VI	Grafito esferoidal imperfectamente formado
III	V	Grafito maleabilizado
IV	IV	Grafito compacto
V	III	Grafito en forma de cangrejo
VI	II	Nódulos en forma irregular abierta
VII	I	Grafito en forma de hojuela

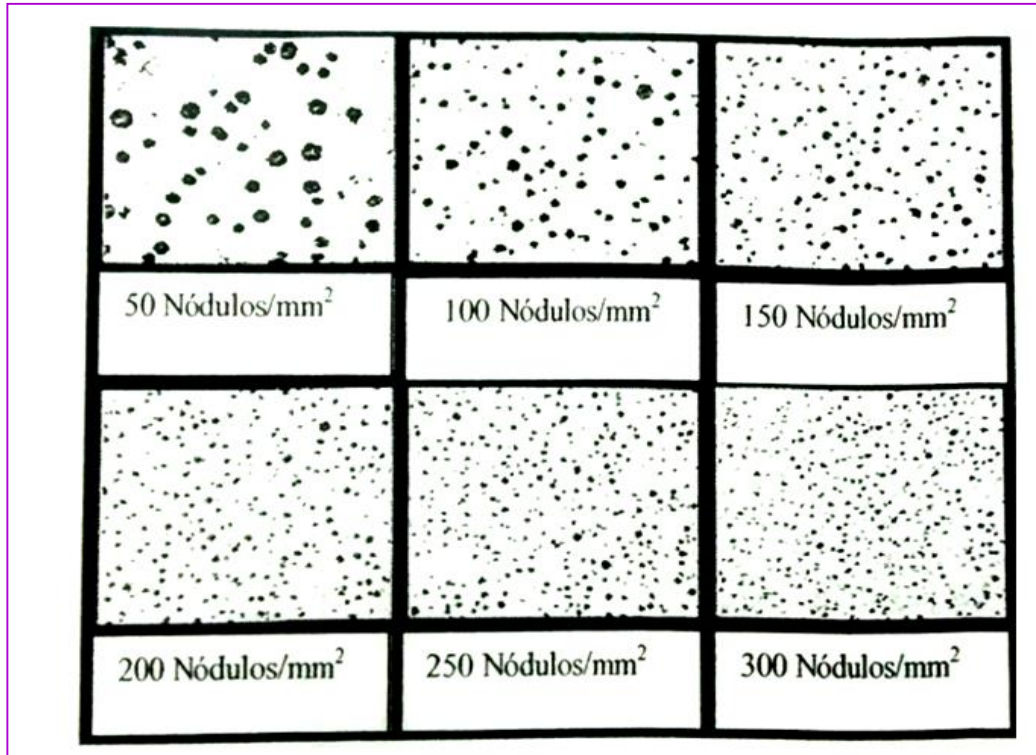
En la figura 14, de acuerdo con la norma ASTM A247 – 67 se muestran las imágenes de las morfologías (tipos) del grafito.



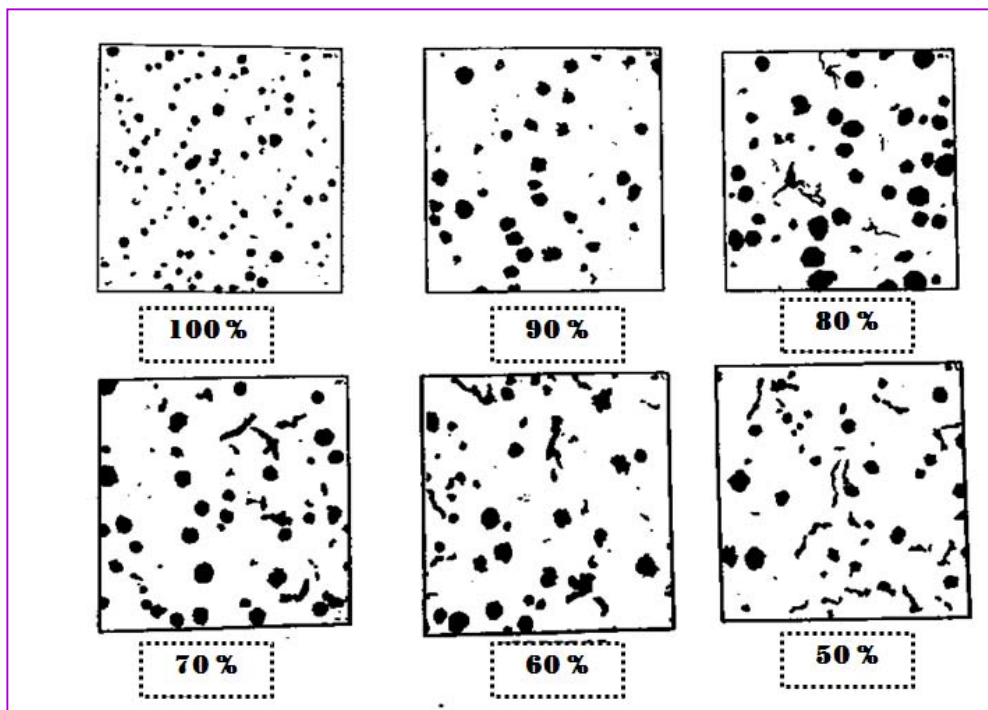
**Figura 14.** Tipos de grafito (la metalografía del grafito para clasificarlo debe estar a un aumento de 100X). [2]



**Figura 15.** Patrón para evaluar el tamaño de nódulo. American Foundrymen's Society 1984. [3]



**Figura 16.** Patrón para evaluar la densidad de nódulo. American Foundrymen's Society 1984. [3]



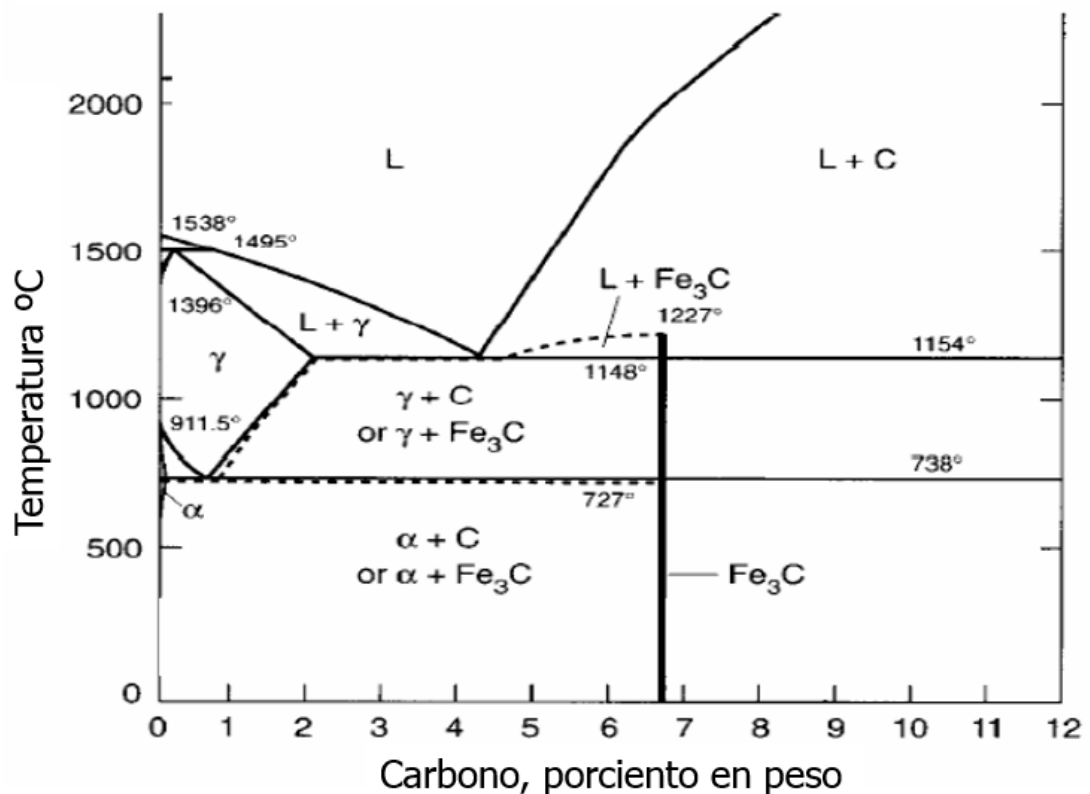
**Figura 17.** Patrón para evaluar el porcentaje de nódulos. American Foundrymen's Society 1984. [3]

### **1.1.6 Fundición Esferoidal o Dúctil con carburos (CNI). Características.**

Este material es utilizado únicamente para la fabricación de los hierros CADI; no está caracterizado ni normalizado. Se puede considerar como un material bifásico ya que viene de dos tipos de hierros (hierro dúctil o nodular y hierro blanco) como se mencionó anteriormente. La unión de los dos tipos de matrices o de hierros da como resultado el material en estudio CNI (hierro nodular con carburos); sus propiedades serán la combinación de las de un hierro blanco (una alta dureza por lo que será frágil y no maquinable pero resistente al desgaste) y las de un hierro dúctil (grafito esferoidal autolubricante).

### **1.1.7 Diagramas de fases Fe-Cg y Fe-Fe<sub>3</sub>C.**

En el material CNI, al ser la unión de dos tipos de fundición, las transformaciones seguirán los dos diagramas de fases con sus respectivos microconstituyentes, el estable (Fe-Cg) y el metaestable (Fe-Fe<sub>3</sub>C); los cuales se ensamblan como se muestra en la figura 18.

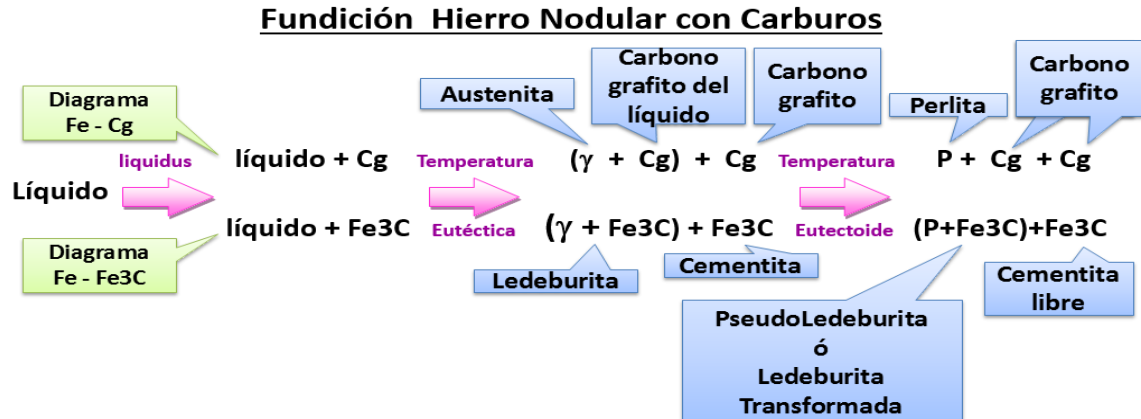


**Figura 18.** Diagrama de fases estable y metaestable ensamblados.<sup>[26]</sup>

Con los diagramas ensamblados (figura 18), se puede describir la solidificación y enfriamiento del sólido del hierro nodular con carburos.

Al inicio, el hierro se encontrará en fase líquida en este diagrama; posteriormente si seguimos el diagrama estable pasando la línea liquidus tendremos líquido más carbono grafito y en el diagrama metaestable tendremos líquido más cementita. Al pasar la línea eutéctica tendremos que el líquido se convierte en austenita más carbono grafito (más el carbono grafito que ya se tenía). En el diagrama metaestable el líquido pasará a ledeburita más cementita (más la cementita que ya se tenía). Al pasar la línea eutectoide el sólido (austenita más carbono grafito), seguirá el diagrama de fase metaestable (antes estable durante la solidificación) por lo que se tendrá perlita más carbono grafito (un grafito proveniente del líquido y otro previamente existente). En

el diagrama metaestable tendremos la pseudoledeburita o ledeburita transformada mas cementita libre. Esta reacción se esquematiza de la siguiente manera (figura 19):



**Figura 19.** Transformación del hierro nodular con carburos. Diagrama de fases estable Fe-C y metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C con microconstituyentes.

## 1.2 Diferencias y características morfológicas de la bainita, martensita y ausferrita.

Para lograr diferenciar este tipo de matrices hay que tener en claro ciertas características únicas de cada una de estas microestructuras, ya que a bajos aumentos la diferencia a la vista es mínima. Se caracterizará una por una.

**Bainita.** Se diferencian dos tipos de estructuras. La bainita superior de aspecto arborescente, formada en un intervalo de 500 a 550°C, que difiere bastante de la bainita inferior, formada a una temperatura inferior que va de 250 a 400 °C y que posee un aspecto acicular parecido a la martensita. La bainita superior está formada por una matriz ferrítica conteniendo carburos. Las placas

discontinuas de los carburos tienden a adquirir una orientación paralela a la dirección de las agujas de la propia bainita, con durezas del orden de 45 HRc. [24]

La bainita inferior está constituida por agujas alargadas de ferrita que contienen delgadas placas de carburos. Estas pequeñas placas son paralelas entre si y su dirección forma un ángulo de 90 °C con el eje de las agujas de ferrita. Su morfología cambia progresivamente con la temperatura de transformación en la medida en que el tamaño de las partículas y la acicularidad de la estructura aumentan al disminuir la temperatura, con durezas hasta 55 HRc. [25]

**Martensita.** Es una solución sólida sobresaturada de carbono en hierro alfa. Las propiedades mecánicas de ésta fase varían con el porcentaje de carbono, aumentando su dureza, resistencia y fragilidad.

Tiene una resistencia de 170 a 250 kg/mm<sup>2</sup>, una dureza de 50 a 68 Rc y un alargamiento bajo. Es magnética.

Presenta un aspecto acicular formando grupos en zigzag con ángulos de 60 grados entre ellas.

En los tratamientos térmicos de temple su estructura varía de FCC a tetragonal de cuerpo centrado. [25]

Cabe mencionar que la martensita es una transformación adifusional. A partir de este fenómeno se puede definir que en el paso de austenita a martensita, no se origina la migración de átomos de carbono, por lo que la microestructura cristalina cambia de FCC a BCT (tetragonal).

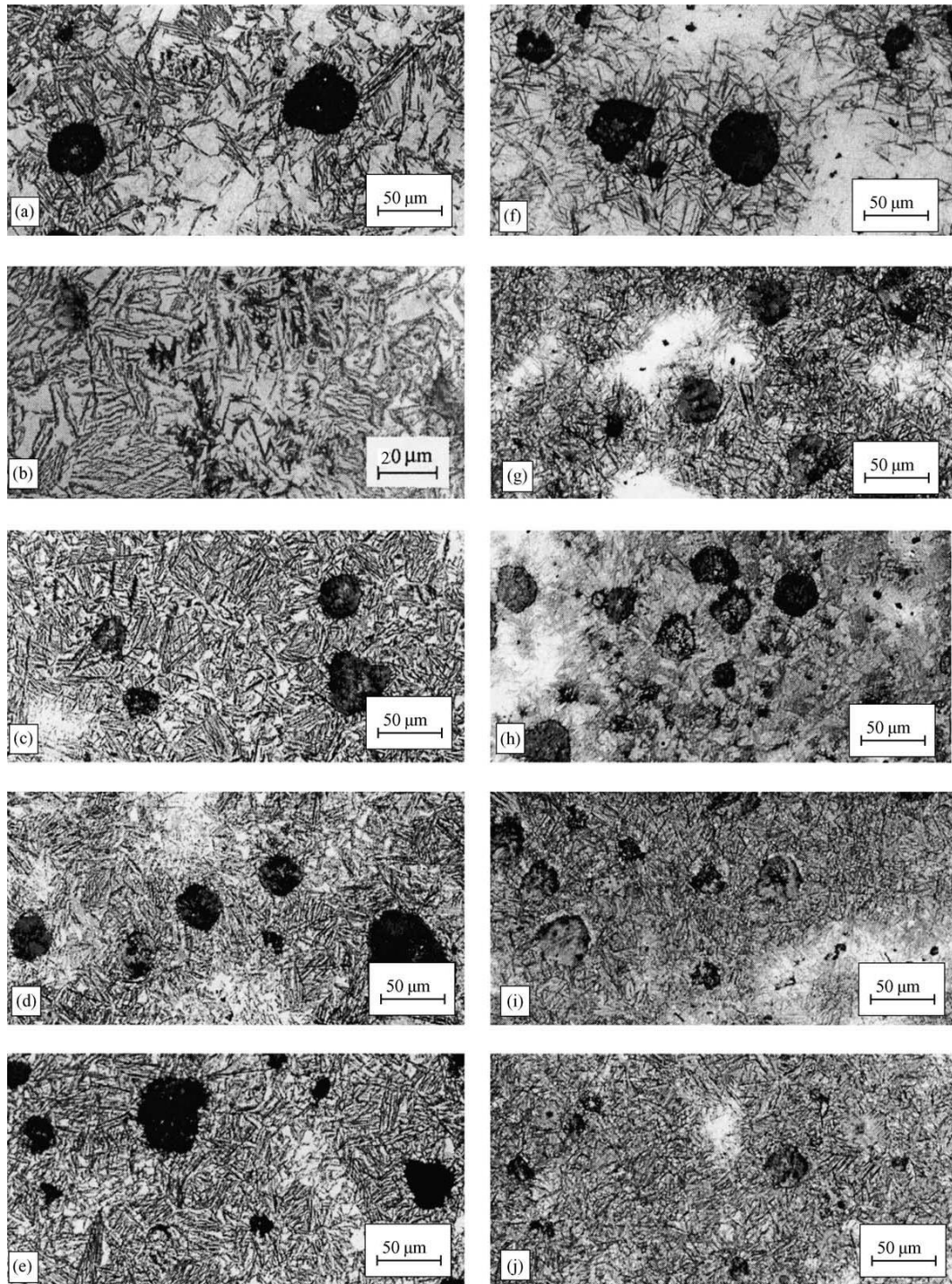
La tetragonalidad se debe al carbono intersticial (creando una ferrita sobresaturada de carbono). El grado de tetragonalidad depende del porcentaje de carbono. [24]

**Ausferrita.** Se constituye de ferrita acicular y austenita, enriquecida de carbono y estabilizada por el mismo. A bajos aumentos la matriz se observa como agujas finas.

Esta estructura da una excelente combinación de propiedades mecánicas que incluyen muy alta resistencia a la tracción hasta 1600 N/mm<sup>2</sup> (MPa), con buena ductilidad, alta resistencia a la fatiga, buena resistencia a la fractura y una excelente resistencia al desgaste. Estas propiedades, junto con su menor densidad y menores costes de producción, han permitido reemplazar al acero forjado, acero tratado térmicamente y componentes de aluminio para muchas aplicaciones.

En las figura 20, se muestran algunas microestructuras de ausferrita; las cuales fueron tratadas a una temperatura de austenización de 900°C durante 2 hrs. y luego austemperizadas a 315 y 350°C por 30, 60, 120, 180, 240, y 360 min., respectivamente, con una composición química de 3.5% de carbono, 2.5% de silicio, 1.1% de níquel, 0.6% de cobre, 0.23% de molibdeno y 0.30% de manganeso. Esta composición es similar a las piezas de estudio. [15]





**Figura 20.** Las microestructuras de hierro dúctil Austemperizado se realizaron de 30 a 360 minutos a una temperatura de 350 °C (de la figura a la figura e) y 315 °C (de la figura f a la figura j).<sup>[15]</sup>

Las áreas grises en estas micrografías son ausferrita, las áreas blancas son austenita no transformada y las manchas oscuras entre la ausferrita (Fig. 20b) son martensita.

La morfología de la ausferrita en las muestras que fueron austemperizadas a 315°C es acicular y se parece a la martensita mientras que en las muestras que fueron austemperizadas a 350°C parece ser una ausferrita superior y esto se denota ya que es más gruesa.

### **1.3 Efecto de los elementos aleantes.**

Con respecto a los elementos de aleación, estos se dividen en dos grandes grupos:

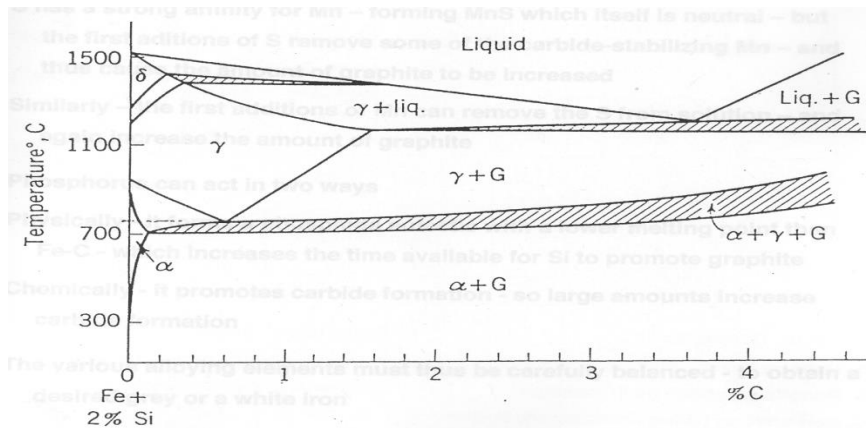
Elementos gammágenos, expanden la región de estabilidad de la austenita, los más característicos son C, Ni, Mn, Co.

Algunos elementos gammágenos forman una solución sólida con solubilidad total con el hierro, como ocurre con el Ni, y existen los que no forman solución sólida (solubilidad total). Estos elementos aunque amplían el dominio de la austenita, no lo incrementan tanto como el Ni entre los otros, pero su efecto tiene un límite ya que forman otros compuestos (carburos y nitruros). El cobre y el zinc tienen efectos similares a los gammágenos.

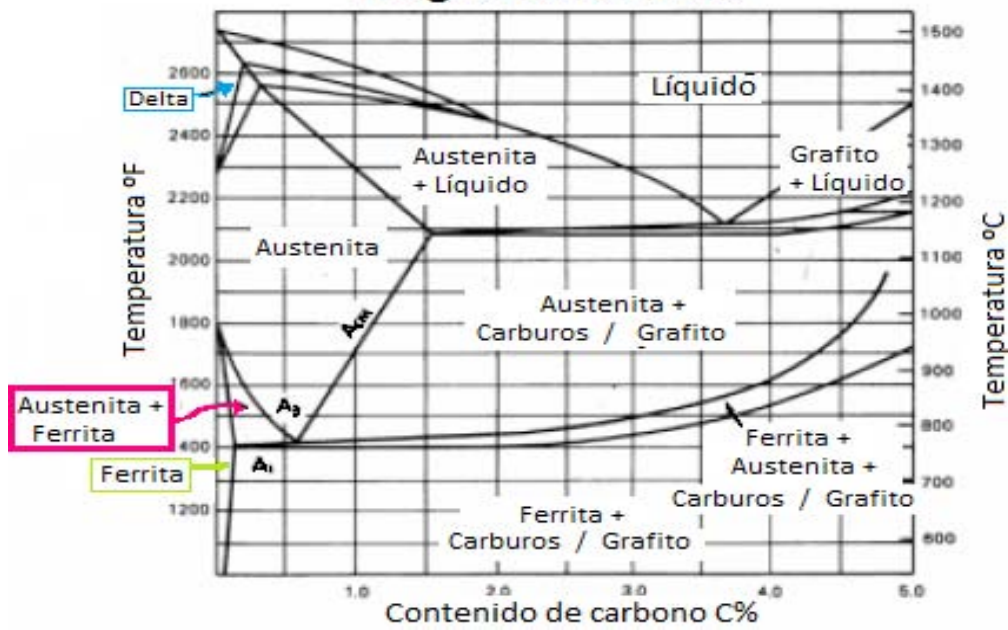
Los elementos alfégenos como son el Cr, Si, Mo, Sn, cuyo efecto es el contrario, es decir, reducen la región austenítica y, en consecuencia, incrementan la zona de estabilidad de la ferrita. <sup>[12]</sup>

Como consecuencia de los efectos que tienen los elementos aleantes, todos los elementos alfégenos aumentan la temperatura eutectoide mientras que los elementos gammágenos la disminuyen. Sin embargo, todos los elementos de aleación

(alfágenos y gammágenos) disminuyen el contenido de carbono de las concentraciones críticas, como se muestra en la figura 21, diagrama de fase estable hierro - carbono grafito -2%Si. Tiene mayor interés el estudio con respecto al silicio; el efecto se observa a continuación.



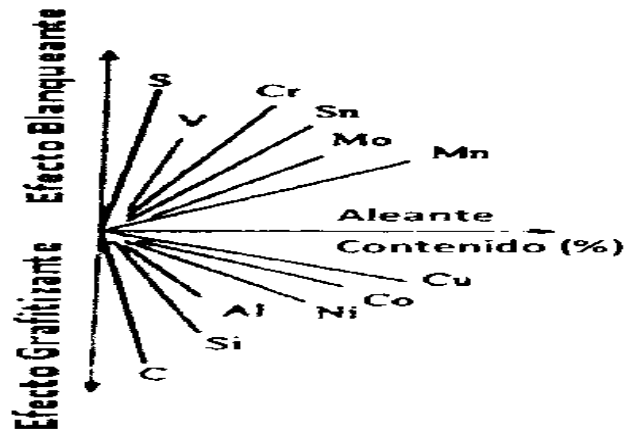
**Hierro - Carbono - Silicio (2%)  
Diagrama de Fases**



**Figura 21.** (a-b) Efecto del silicio sobre el diagrama de fases Fe-Cg. [11,23]

Con base en los siguientes diagramas se tomara en cuenta la temperatura eutectoide y cómo se ve afectada con respecto al silicio.

Estos elementos aleantes también se caracterizan por sus efectos grafitizante o blanqueante como se observa en la Figura 22.



**Figura 22.** Efecto de los elementos de aleación sobre la grafitización y el poder de blanqueo (formación de carburos ledeburíticos) para un hierro colado. [12]

Las fórmulas desarrolladas por Andrews (1965) permiten calcular las temperaturas aproximadas  $AC_3$  y  $AC_1$ , pero esto solo para los aceros; dependiendo de su composición química, como se muestra:

$$AC_3 = 910 - 203\sqrt{C} - 15.2 Ni + 44.7 Si + 104 V + 31.5 Mo + 13.1 W$$

$$AC_1 = 723 - 10.7 Mn - 16.9 Ni + 29.1 Si + 16.9 Cr + 290 As + 6.38 W \quad [18]$$

Los elementos de aleación influyen en la formación de la microestructura así como en la solubilidad y en la temperatura.

En seguida se describirán algunos de los elemento aleantes pertenecientes a los grupos I y II, sus características principales así como sus efectos.

Grupo I. Formadores de carburos (Mg, Cr, Mn, Mo).

Grupo II. No formadores de carburos (Ni, Cu, C, Si, Sn, Sb).

**Carbono.** Forma precipitados esferoidales de grafito. En determinadas proporciones este se disuelve en las fases presentes o forma carburos estables con los elementos aleantes participantes.

El aumento de carbono en el intervalo de 3 a 4% incrementará la resistencia a la tracción, pero tiene un efecto bajo sobre el alargamiento y dureza. Estos efectos deben ser controlados dentro del rango de 3.6 a 3.8%. [6, 16]

**Silicio.** Elemento grafitizante, alfégeno (formador de ferrita y grafito). Es un elemento fundamental en los hierros nodulares con carburos porque promueve la formación de grafito, disminuye la solubilidad del carbono en la austenita, aumenta la temperatura eutectoide, e inhibe la formación de carburos bainíticos.

Al aumentar el contenido de silicio incrementa también la resistencia al impacto y disminuye la temperatura de transición frágil - dúctil.

El silicio debe estar dentro de un rango de 2.4 - 2.8% el cual debe estar controlado. [6, 16]

**Manganeso.** Aumenta la resistencia mecánica, es un estabilizador de la perlita y aumenta la solubilidad del carbono.

El manganeso puede ser un elemento tanto beneficioso como dañino. Este se segrega en los límites de grano; favoreciendo la formación de carburos, retardando la reacción de austempering.

Como resultado en las piezas de fundición, disminuye el porcentaje de nodularidad.

En secciones de tamaño mayor que 3.4 in. (19mm) la segregación de manganeso se lleva en los límites de grano promoviendo carburos y austenita inestable.

Los defectos microestructurales y heterogeneidades disminuyen maquinabilidad y reducen las propiedades mecánicas. [6, 13, 16]

**Cobre.** Elemento estabilizador de la perlita.

Hasta 0.8% de cobre puede ser añadido para aumentar la templabilidad debido a que si se agrega más de este elemento; pierde su efecto causando baja ductilidad y tenacidad. El cobre no tiene ningún efecto significativo sobre las propiedades de tracción, pero por tratarse de un elemento perlitizante aumenta el tiempo para saturar la matriz de carbono durante la austenización y aumenta la ductilidad a temperaturas por debajo de 675°C en el austemperizado. [6, 11, 16]

**Níquel.** Se emplea para favorecer la grafitización y la formación de la fase perlítica.

Hasta 2% de níquel puede ser utilizado para aumentar la templabilidad. Retarda la formación de carburos bainíticos y disminuye la difusión del carbono; En el austempering el níquel reduce ligeramente la resistencia a la tracción pero aumenta la ductilidad y la tenacidad a la fractura a temperaturas por debajo de 675°C; si se excede del 2% del elemento puede formar martensita en el enfriamiento. [6, 11]

**Molibdeno.** Se adiciona para aumentar la dureza, formando perlita.

El molibdeno también es adicionado para aumentar la templabilidad y se ocupa en la fundición para evitar la formación de perlita. Este se segrega en los límites de grano, formando carburos eutécticos; perjudicando así la reacción de austemperizado y disminuyendo la difusión del carbono en la austenita; sin embargo, disminuye la resistencia y ductilidad a la tracción.

Este deterioro de las propiedades es probablemente causado por la segregación de molibdeno en el límite de grano y la segregación de carburos.

Estabiliza la austenita y retarda la nucleación y velocidad del crecimiento de la ferrita acicular.

El nivel de molibdeno debería limitarse a no más de 0.2%. [6, 13, 16]

**Fósforo.** Contenidos mayores del 0.1% provocan fragilidad debido a la precipitación que experimenta, formando esteadita ( $\text{Fe}_3\text{P}$  más ferrita) en los límites de grano. [13]

**Azufre.** Se debe mantener en niveles menores a 0.015% para una buena nodularidad y evitar una morfología indeseada en los nódulos. [13]

**Cromo.** Actúa en contra de la grafitización y forma carburos estables. [13]

## **1.4 Temperatura MS.**

La temperatura de inicio de transformación martensítica conocida como temperatura Ms se localiza por el enfriamiento súbito de un sólido.

A la velocidad a la cual ocurre la transformación del volumen se le puede describir con una ecuación cinética; generalmente se emplea la de Avrami, sin embargo, la transformación de fases (también nombrada transformación martensítica) anteriormente descrita, no es posible representarla con la ecuación debido a que no sigue la cinética de tipo de Avrami, y, por consiguiente, esta transformación no se clasifica como de nucleación y crecimiento.

**“Físicamente, hay una etapa de nucleación y una de crecimiento en una transformación martensítica, pero la velocidad de crecimiento es tan alta que la velocidad de transformación volumétrica se controla casi completamente por la etapa de nucleación.”** [18]

Para nuestro material de estudio se realizó una búsqueda para hallar la temperatura Ms.

### **1.4.1 Definición de la temperatura Ms.**

La temperatura Ms se puede definir como la temperatura a la cual comienza la transformación de austenita a martensita durante el



enfriamiento súbito de un sólido, la cual termina antes de pasar la temperatura  $M_f$ , finalizando así la transformación.

En la Tabla 3 se encuentran definiciones relevantes de los términos asociados con las transformaciones de fases para aceros, entre las cuales se incluye la definición de  $M_s$  (temperatura buscada o de estudio). [19]

**Tabla 3.** Definiciones de temperaturas de transformación en hierros ( $A_{cm}$ ,  $A_{c1}$ ,  $A_{c3}$ ,  $A_{r1}$ ,  $A_{r3}$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  y  $A_f$ ) y aceros ( $A_{cm}$ ,  $A_{ecm}$ ,  $A_{e1}$ ,  $A_{e3}$ ,  $A_{r4}$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  y  $A_f$ ). [18, 19]

<b>Temperatura de transformación: aquella en la que ocurren cambios de fase; algunas veces define los límites de un rango de transformación.</b>
<b>A<sub>cm</sub>.</b> En aceros hipereutectoides, límite de solubilidad de carbono en la austenita (la c deriva del francés <i>chauffage</i> ).
<b>A<sub>c1</sub>.</b> Temperatura a la cual comienza la formación de austenita durante el calentamiento.
<b>A<sub>c3</sub>.</b> Temperatura a la cual se completa la transformación de ferrita en austenita durante el calentamiento.
<b>A<sub>ecm</sub>, A<sub>e1</sub>, A<sub>e3</sub>.</b> Temperaturas de cambios de fase en equilibrio.
<b>A<sub>rcm</sub>.</b> En aceros hipereutectoides, temperatura a la que comienza la precipitación de cementita durante el enfriamiento (la r deriva del francés <i>refroidissant</i> ).
<b>A<sub>r1</sub>.</b> Temperatura a la cual se completa la transformación de austenita a ferrita o a ferrita más cementita durante el enfriamiento.
<b>A<sub>r3</sub>.</b> Temperatura a la cual la austenita comienza a transformarse en ferrita durante el enfriamiento.
<b>A<sub>r4</sub>.</b> Temperatura a la cual la ferrita- $\delta$ se transforma en austenita durante el enfriamiento.
<b>M<sub>s</sub>.</b> Temperatura a la cual comienza la transformación de austenita a martensita durante el enfriamiento.
<b>M<sub>f</sub>.</b> Temperatura a la cual finaliza la transformación de austenita a martensita durante el enfriamiento.
<b>A<sub>s</sub>.</b> Temperatura a la cual comienza la transformación de martensita a austenita durante el calentamiento.
<b>A<sub>f</sub>.</b> Temperatura a la cual finaliza la transformación de Martensita a austenita en el calentamiento.

### 1.4.2 Expresiones para determinar teóricamente la temperatura Ms.

En la literatura se encuentran algunos datos acerca de esta temperatura, en la referencia consultada no se especifican las condiciones para determinarla. En la literatura especializada se encuentran expresiones para determinar teóricamente esta temperatura y son exclusivamente para aceros.

Se consultaron diferentes ecuaciones para calcular teóricamente la temperatura (Ms), todas las ecuaciones reportadas son para aceros. La temperatura de austenización de un acero al carbono se incrementa con el %C. El punto Ms disminuye debido a una solución más completa del carbono.

Los elementos formadores de carburos, tales como el vanadio y el molibdeno, pueden absorberlo formando carburos de aleación evitando su completa solución.

La temperatura Ms, para un acero se puede calcular por las fórmulas siguientes:

**Tabla 4.** Ecuaciones para calcular la temperatura Ms. [18, 19, 20]

Autor	Ecuación Propuesta.
Sin autor	$M_s(^{\circ}C) = [968 - (650 \times \%C) - (70 \times \%Mn) - (35 \times \%Ni) - (70 \times \%Cr)] * \left(\frac{5}{9}\right)$ (1)
Grange y Stewart	$M_s(^{\circ}F) = 1000 - 650(\%C) - 70(\%Mn) - 35(\%Ni) - 70(\%Cr) - 50(\%Mo)$ (2)
Andrews	$M_s(^{\circ}C) = 539 - 423(\%C) - 30.4(\%Mn) - 17.7(\%Ni) - 12.1(\%Cr) - 7.5(\%Mo)$ (3)
Steven y Haynes	$M_s(^{\circ}C) = 561 - 474(\%C) - 33(\%Mn) - 17(\%Ni) - 17(\%Cr) - 21(\%Mo)$ (4)
Rowland y Lile	$M_s(^{\circ}C) = 500 - 333(\%C) - 34(\%Mn) - 17(\%Ni) - 20(\%Cr) - 11(\%Mo)$ (5)

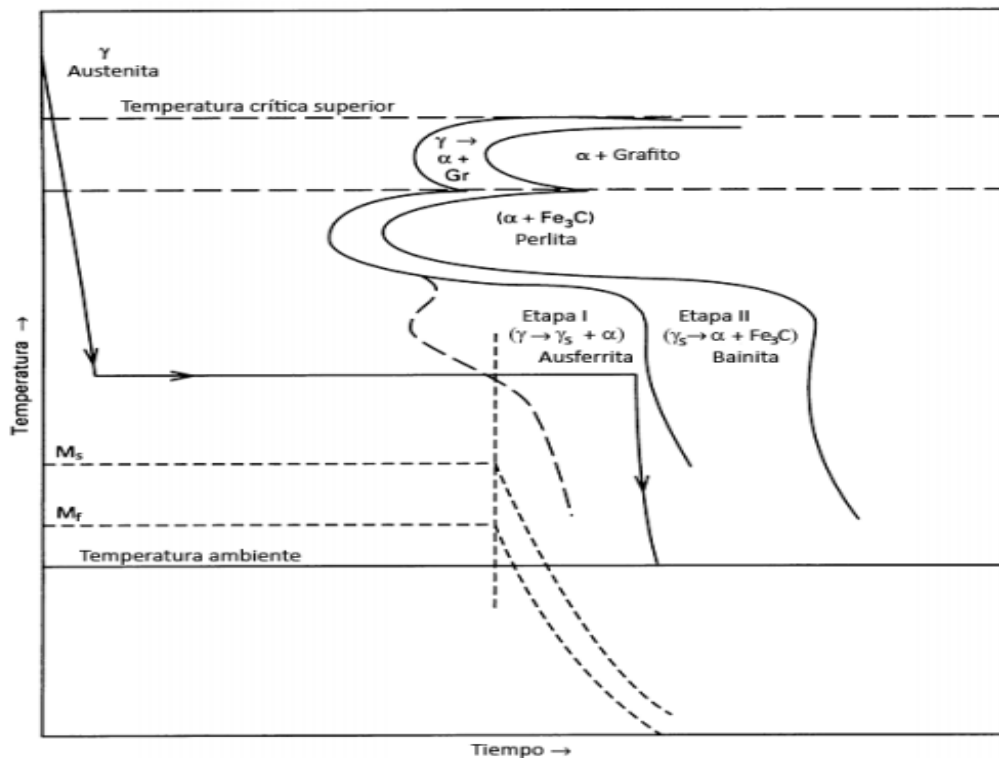
En la tabla se observa que todas las fórmulas encontradas tienen como elemento común el carbono; estas fórmulas dependen de la cantidad de carbono debido a que entre menor porcentaje de este elemento contengan, mayor será la temperatura calculada, por lo que es una variable dependiente de esta temperatura.

### **1.4.3 Importancia de la temperatura Ms.**

Como anteriormente se ha mencionado, no hay una ecuación para calcular la temperatura Ms teóricamente ya que las ecuaciones que se encontraron son para aceros.

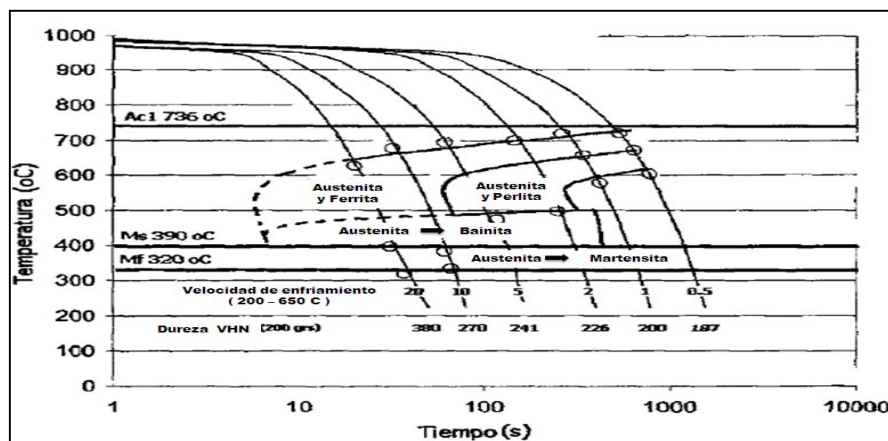
Cabe mencionar que no existen diagramas TTT ni CCT para el material de estudio, por lo cual no se tienen datos gráficos de la temperatura Ms, si hubiera un diagrama este presentaría a las curvas de inicio de transformación desplazadas a la derecha. A continuación se muestra en la figura 23 un diagrama para un hierro nodular se muestra que la secuencia en el proceso de austemperizado es terminada antes de que inicie la etapa II e ilustra la disminución de las temperaturas de inicio y fin de la transformación de martensita (Ms y Mf, respectivamente) a medida que se origina la austenita rica en carbono ( $\gamma_s$ ) en la etapa I. Los tiempos típicos de austemperizado están en un rango de 1 a 4 horas, dependiendo del contenido de aleantes y del tamaño de sección de la pieza. Si el austemperizado se prolonga por mucho tiempo puede formarse la bainita, que es indeseable en el ADI.

[19, 20]



**Figura 23.** Diagrama IT de un hierro nodular mostrando la secuencia del proceso de austemperizado.  $M_s$  y  $M_f$  disminuyen cuando la austenita ( $\gamma$ ) es enriquecida con carbono durante la etapa I. [22]

En la figura 24 se muestra un acero con alto porcentaje de carbono y con el efecto de sus elementos aleantes. Las curvas de transformación no están tan desplazadas a la derecha que en el la figura 23 que es de un hierro nodular



**Figura 24.** Diagrama de enfriamiento continuo y TTT, para un acero 0.1. [20]

La temperatura Ms se emplea para realizar el tratamiento térmico de austemperizado, del cual es necesario saber dicha temperatura.

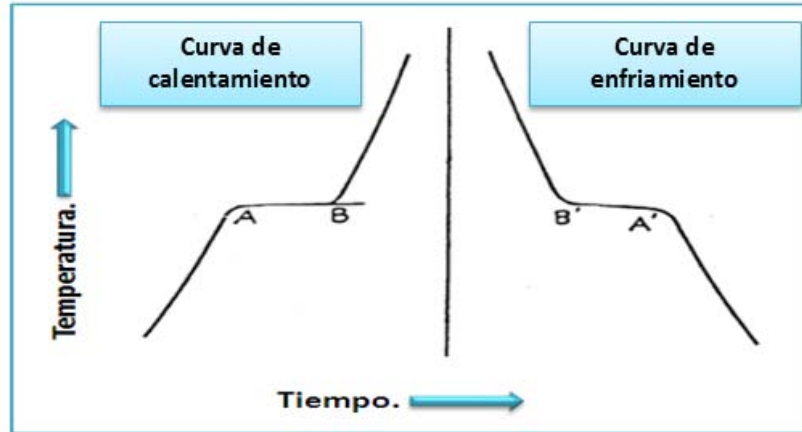
## **1.5 Análisis térmico y tratamiento de datos.**

El análisis térmico es, por definición, la determinación de los cambios de fase que ocurren en una aleación en función de la temperatura mientras la muestra es calentada o enfriada; estos datos se recopilan con ayuda de termopares que están conectados a un adquisidor de datos y a su vez a un programa, el cual capta los cambios de temperatura con respecto al tiempo. Con los datos generados y almacenados se obtienen las curvas de enfriamiento que ayudan a interpretar lo que sucede durante el enfriamiento o el calentamiento de un material.

La determinación de la temperatura Ms se realizó con base en las curvas de enfriamiento. En investigaciones realizadas anteriormente se encuentra la explicación de estas desde la temperatura de fusión, determinando los puntos de inflexión que se dan en las curvas.

Si un metal puro se calienta regularmente (suponiendo que en estado sólido no sufre cambios alotrópicos) y por medio de un termopar a intervalos iguales de tiempo se obtiene la temperatura determinada, se percibe una irregularidad en la velocidad de calentamiento que indica la temperatura del punto de fusión. [23]

La Figura 25 nos ilustra el calentamiento y enfriamiento de un metal puro.



**Figura 25.** Curvas idealizadas de enfriamiento y calentamiento de un metal puro. [23]

El punto de transformación puede observarse si se grafica la temperatura en función del tiempo, obteniendo una curva de enfriamiento.

En el caso ideal, la temperatura de transformación del metal se mantiene constante durante la fusión (transformación sólido-líquido) o durante la solidificación (transformación líquido-sólido), por lo que las pendientes AB y A'B' de las curvas de calentamiento y enfriamiento deberían ser iguales (rectilíneas y paralelas) en el eje del tiempo.

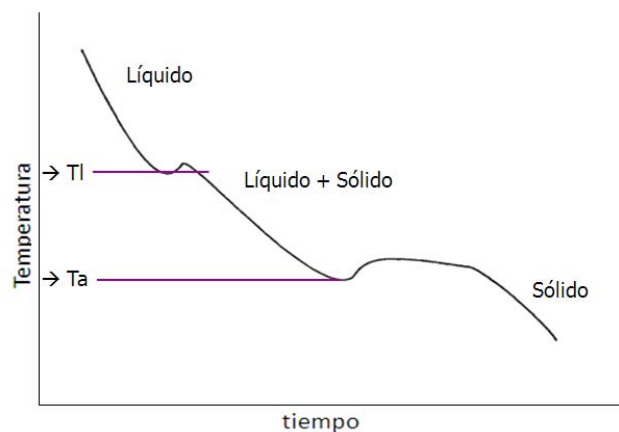
Al realizar el enfriamiento partiendo del líquido al sólido, las curvas experimentarán un cambio de pendiente, el cual será discontinuo en lugar de gradual, ya que durante el enfriamiento del metal fundido se establece un gradiente de temperatura entre el crisol y las paredes del horno. La primera capa en solidificar es la que se encuentra en contacto con las paredes del crisol. Dicho crisol

disminuye el gradiente de temperatura entre el centro y la capa externa del metal líquido; por lo cual, decrece la velocidad a la que se enfría, provocando que la temperatura de transformación y, por consiguiente, la curva, varíen en el enfriamiento. [23]

### 1.5.1 Etapas de las curvas de enfriamiento.

Para éste caso, al ser la transformación sólido-sólido, tendremos cambios alotrópicos, por consiguiente las inflexiones que se denotarán serán similares a las que sufre un material en estado puro; dichas inflexiones se enfatizarán con la primera derivada logrando máximos y mínimos que contribuirán a caracterizar estos cambios y así localizar las temperaturas de transformación.

Cualquier proceso de solidificación puede exhibir subenfriamiento y recalcencia; estos fenómenos se ilustran esquemáticamente en la figura 26, tanto para las transformaciones primarias como para las transformaciones eutécticas.



**Figura 26.** Curva de enfriamiento (Ned Tenekendjiev, 1992) [23]

Si el enfriamiento es muy rápido, las reacciones se realizan demasiado rápidas. Es posible que estos cambios de pendiente no

sean observadas en la curva de enfriamiento a simple vista, en tal caso, la temperatura a la que se observa que ocurra el cambio de pendiente será poco visible y a una temperatura de equilibrio menor que las mencionadas en el diagrama. Esto se convierte en una consideración cada vez más importante debido al efecto de la velocidad de enfriamiento de la curva de enfriamiento de la aleación.

En las curvas con un lento enfriamiento se pueden ver con mayor facilidad los cambios de pendiente y viceversa en el enfriamiento más rápido. La curva de enfriamiento se vuelve compleja cuando los elementos de aleación afectan dicha curva modificando las temperaturas de transformación.

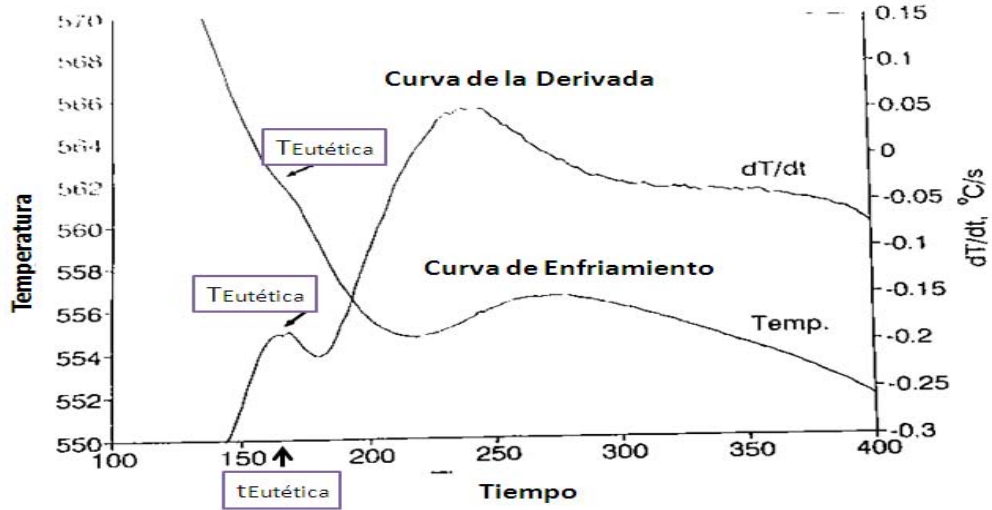
Las aleaciones ingenieriles de fundición son complejas y están lejos del comportamiento de las aleaciones binarias simples. Durante la solidificación su comportamiento se caracteriza por una serie de reacciones a temperaturas progresivamente más bajas; estas suelen ser reacciones eutécticas y eutectoides con transformaciones en estado sólido que implican la precipitación de dos o más fases sólidas.

Con el fin de revelar las temperaturas exactas en que se producen estos cambios de pendiente, es normal emplear la primera derivada; en la que, la pendiente de enfriamiento ( $dT/dt$ ) se representa como una función del tiempo.

En la gráfica de la primera derivada se observan los cambios que experimenta la pendiente y aparecen cambios evidentes y no evidentes en forma de picos. <sup>[23]</sup>



En la figura 27 se ejemplifica la curva derivada, enfatizando la evidencia de los cambios de pendiente y los parámetros de solidificación.



**Figura 27.** Se muestra una región eutéctica típica de una curva de enfriamiento y su primera derivada. [23]

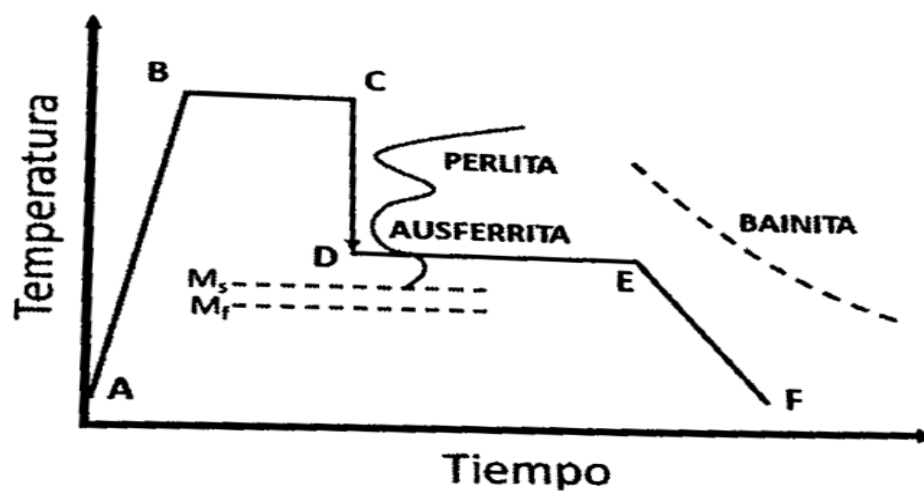
En la figura 27 se observan las temperaturas eutécticas ( $T_E$ ) de la curva de enfriamiento (inicial, eutéctica y final), así como los tiempos de cada temperatura.

## 1.6 Tratamiento térmico de austempering o austenperizado.

El tratamiento isotérmico (austempering) involucra tanto calentamiento como enfriamientos controlados, promoviéndose la formación de ausferrita (ferrita acicular y austenita estable con alto contenido de carbono). Estos se aplican para lograr microestructuras específicas y proporcionar una óptima combinación de propiedades mecánicas.

El tratamiento térmico para la obtención del CADI o ADI (hierro dúctil austemperizado con carburos) consiste en dos etapas.

En los hierros CADI se utiliza como material base un hierro dúctil con carburos o CDI (carbide ductil iron o carbide nodular iron). Este tratamiento térmico se puede observar en el diagrama siguiente (figura 28).



**Figura 28.** Esquema del tratamiento térmico austempering. <sup>[14]</sup>

- La pendiente que forman los puntos A y B esquematiza el calentamiento hasta llegar a la temperatura de austenización, esta se encuentra entre un rango de 850 – 950°C.
- Al tiempo que transcurre entre los puntos B y C se le denomina tiempo de austenización, este es un tiempo de permanencia para lograr que la pieza sometida a dicho tratamiento transforme la matriz a austenita manteniendo los carburos sin disolver.

- El enfriamiento entre los puntos C y D se realiza desde la temperatura de austenización hasta la temperatura de austemperizado. Es necesario saber la temperatura  $M_s$  del material, para que este sea un tratamiento satisfactorio y no se forme martensita.
- Al tiempo entre los puntos D y E se le denomina tratamiento isotérmico, el cual consiste en un baño de sales que se mantiene a una temperatura constante. Usualmente se ocupa una temperatura entre 260-400°C. Al tiempo de permanencia se le llama ventana de proceso.

Para lograr la transformación isotérmica, la pieza permanecerá durante un tiempo en el baño de sales, el cual dependerá de la masa de la pieza; mientras sea más grande mayor será el tiempo necesario para la transformación.

En la transformación isotérmica se presentan dos etapas.

Etapas I. Transformación de la Ausferrita (AF):



Donde:

$\gamma_{hc}$ . - Austenita saturada de carbono.

A esta etapa se le conoce como ventana de proceso.

En la etapa II se forma bainita.

Etapas II. Descomposición de la austenita saturada de carbono y precipitación formando la bainita.

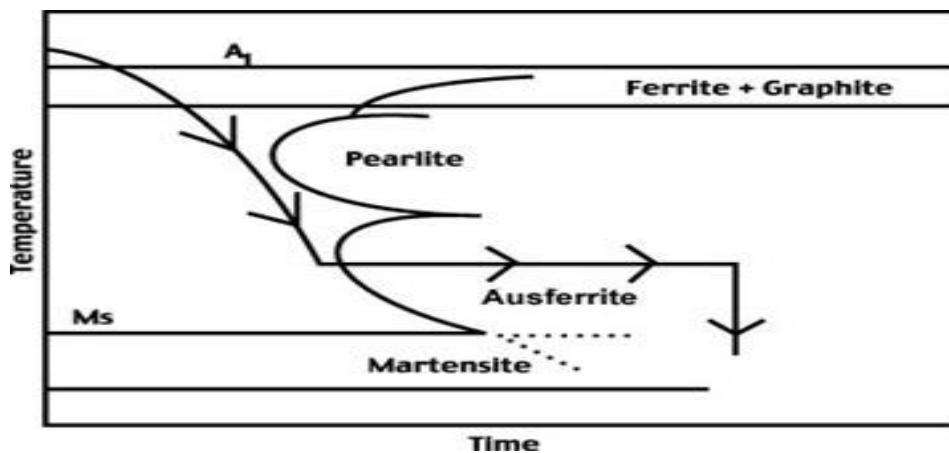


Bainita

Para el material CDI, la etapa II no se estudiará, debido a que obtener bainita requiere de tiempos prolongados en el tratamiento. Los mejores valores de tenacidad y resistencias mecánicas están en la etapa I, donde se obtiene un máximo de austenita saturada de carbono y ferrita acicular (AF).

- El enfriamiento entre los puntos E y F, de manera general, se lleva a cabo al aire hasta temperatura ambiente.

Otra forma de representar dicho tratamiento puede ser por medio de la figura 29, la cual es una representación de las transformaciones que ocurren en el proceso. [15, 29]



**Figura 29.** Zonas de transformación (Narices o rodillas) y fases aciculares (En hierros colados son martensita, bainita y/o ausferrita). [29]

# Capítulo II:

## Metodología.

---

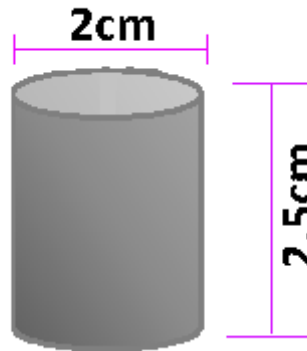
En la actualidad se han desarrollado aleaciones con altas propiedades a partir de tratamientos térmicos, entre ellos se encuentran los hierros CADI, es decir, los hierros nodulares austemperizados con carburos ledeburíticos y carburos aleados.

Para realizar el tratamiento de austemperizado se requiere conocer la temperatura de inicio de transformación martensítica,  $M_s$ , para evitar la formación martensítica.

Para tal efecto, se diseñó un procedimiento con el objetivo de determinar la temperatura  $M_s$ . A continuación se enlistan los pasos realizados.

- Al material de trabajo (hierro nodular con carburos ledeburíticos y carburos aleados), el cual es un producto de

fundición de forma cilíndrica, se le seccionó aproximadamente en pedazos de 2cm de diámetro y 2.5cm de altura (figura 30), cortando 8 piezas para la experimentación.



**Figura 30.** Pieza experimental (medidas aproximadas después del seccionamiento).

Una de las piezas se preparó para el análisis metalográfico (como se observa en la figura 31). En base a la microestructura (figuras 39 y 40) se caracterizó la aleación que corresponde a un hierro nodular con carburos ledeburíticos (CDI). Con la microestructura sin ataque y observada a 100X se clasificaron los nódulos tomando como referencia los patrones AFS, 1984 (figuras 14, 15, 16 y 17).

- Se realizó el análisis químico con el espectrómetro de emisión atómica. Esta pieza se guardó ya que será la pieza testigo. Como se observa en la figura 31, la pieza es de un bajo espesor por lo que cumple la característica de enfriamiento rápido.



**Figura 31.** Pieza testigo para el análisis de composición química.

- La composición química del material se muestra en la tabla 5.

**Tabla 5.** Composición química del material de estudio obtenida por espectrometría de emisión.

	%C	%Si	%Cr	%Mn	%Cu	%Mg	%Ni	%Al	%S
$\bar{X}$	3.76	2.23	2.17	0.52	0.45	0.062	0.033	0.021	0.024

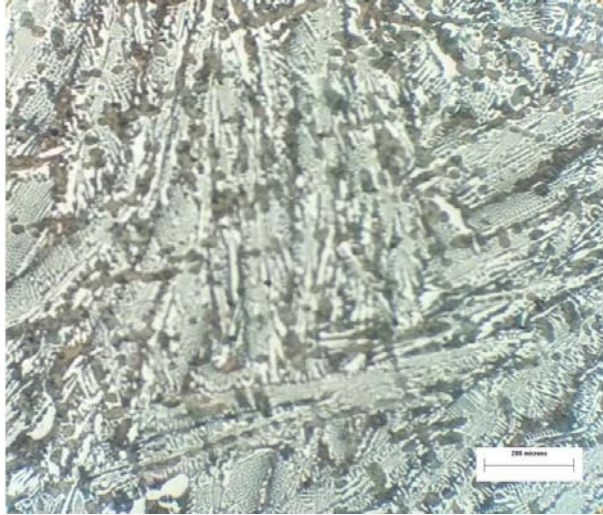
	%P	%V	%Mo
$\bar{X}$	0.018	0.011	<0.050

$$CE = \%C_T + \frac{1}{3} (\%Si + \%P)$$

$$CE=4.509$$



- El resultado obtenido de CE fue de 4.5; el cual indica que es hipereutético (según el diagrama de fase estable). En la figura 32 se muestra la microestructura.



**Figura 32.** Microestructura de la pieza testigo a 100 X.

## **2.1 Adquisición de datos para encontrar la temperatura Ms.**

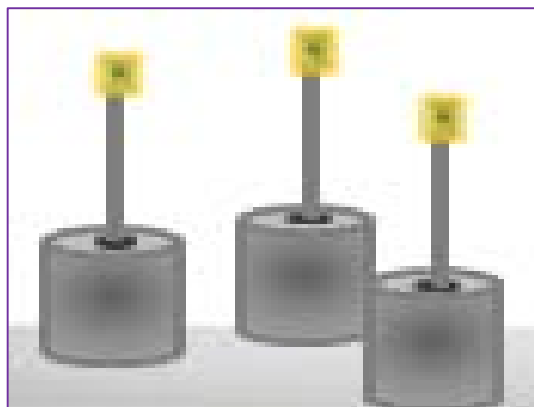
- Para adquirir los datos y observar las curvas de enfriamiento, a cuatro de las piezas previamente pulidas a espejo, se les taladró en medio hasta lograr una cavidad; la cual quedó a una profundidad ligeramente mayor de la mitad de cada pieza y con un diámetro ligeramente mayor que el calibre del termopar (figura 33).





**Figura 33.** Preparación de las piezas para el tratamiento térmico.

- Se probaron los termopares tipo K para corroborar que adquirieran correctamente las temperaturas; posteriormente se fijaron en las piezas. En la figura 34 se observan las piezas con el termopar fijo.



**Figura 34.** Piezas con el termopar.

- Se programó el adquisidor de datos con el cual se recabó la información. Cada pieza se conectó por un termopar y cable

de extensión al adquisidor verificando que midiera la temperatura correctamente.

- Para la experimentación, a las piezas experimentales se les dio un código de identificación (tabla 6).

**Tabla 6.** Identificación de las piezas para adquisición de las curvas de enfriamiento.

<b>Pieza</b>	<b>Temperatura de austenización (°C)</b>	<b>Tiempo de austenización (min)</b>	<b>Tipo de enfriamiento</b>
<b>PC1Ma</b>	900	30	agua fría(0°C) con aire insuflado
<b>PC2Ma</b>	900	30	agua fría(0°C) con aire insuflado
<b>PC3Ma</b>	900	30	agua fría(0°C) con aire insuflado
<b>PC4Mh</b>	900	30	hielo y agua con aire insuflado

- Se programó la mufla para alcanzar los 900 °C, previamente se introdujo la pieza metálica. El tiempo de permanencia se determinó con base en la temperatura arrojada por el termopar de la pieza y se confirmó con el indicador de temperatura de la mufla.



**Figura 35.** Modificaciones hechas a la mufla para realizar los tratamientos térmicos de la experimentación.

- Se adaptó la mufla para el fácil manejo de las probetas a las cuales se les realizó el tratamiento térmico de temple (figura 35); dicho tratamiento se llevó a cabo en un medio de hielo con agua. Esto se realizó en un dispositivo de enfriamiento; el cual contiene un tubo de cobre en forma de espiral con pequeños orificios por los cuales se insufló aire a presión, generando un flujo turbulento en el medio de enfriamiento (agua con hielo) para aumentar la velocidad de enfriamiento y para romper la capa de vapor. (Figura 36).

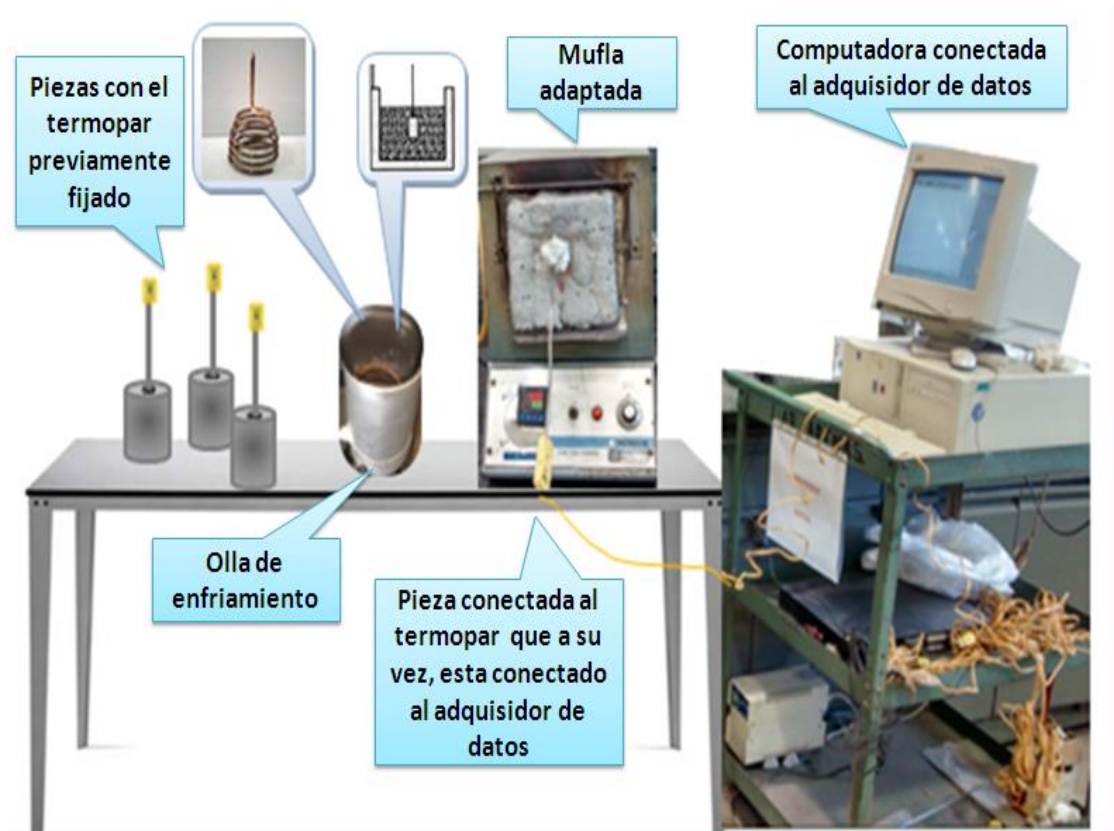


**Figura 36.** Dispositivo de enfriamiento.

- Se registraron los datos adquiridos para realizar el análisis térmico y determinar la temperatura de transformación (Ms). El experimento se efectuó por triplicado.

En la figura 37 se observa el equipo requerido para llevar a cabo la adquisición de datos (la mufla para el calentamiento de las piezas y el dispositivo de enfriamiento).

En resumen, la adquisición de las curvas se realizó calentando la pieza hasta 900 °C, manteniéndola en la mufla por un periodo de 30 min.; posteriormente se transfirió la pieza al dispositivo de enfriamiento (representado en la tabla 6).



**Figura 37.** Equipo de calentamiento, enfriamiento y adquisición de datos de las piezas templadas.

## **2.2 Tratamiento de datos de las curvas de enfriamiento.**

Se trataron los datos obtenidos en el enfriamiento y se graficaron. Las curvas proporcionaron información de la velocidad de enfriamiento y de las temperaturas en las cuales ocurrieron los cambios de pendiente que en la gráfica temperatura-tiempo no se notan, por lo cual, se realizó un tratamiento de datos y se calculó la primera derivada de cada uno de los experimentos. En el análisis de estas gráficas se obtuvo la temperatura buscada, lo anterior se determinó en un cambio de pendiente de la gráfica de la primera derivada.

## **2.3 Validación de la temperatura Ms por medio del tratamiento de austemperizado.**

- Una vez establecida la temperatura Ms, y para validar el resultado, se realizó un tratamiento de austemperizado. Se plantearon tres pruebas; una por debajo de la temperatura determinada, otra por encima de dicha temperatura y la tercera en la temperatura encontrada.

El austemperizado consistió en elevar cada pieza a la temperatura de austenizado a 900 °C por 60 min.

Una vez transcurrido el tiempo se sacaron las piezas de la mufla y se pasaron a un baño de sales fundidas con un tiempo de permanencia de 100 min., a las temperaturas de 350, 320 y 280 °C.

- A las piezas que se ocuparon se les dio una nomenclatura para su fácil identificación.

A continuación se muestra la tabla 7, donde se observan las temperaturas de austenización y del tratamiento isotérmico (austempering) así como los tiempos de austenización y transformación isotérmica a los cuales fueron tratadas las piezas.

**Tabla 7.** Tiempos y temperaturas de los tratamientos isotérmicos (austempering).

<b>Piezas</b>	<b>Temperatura de austenización (°C)</b>	<b>Tiempo de austenización (min.)</b>	<b>Temperatura de las sales fundidas (°C)</b>	<b>Tiempo de la transformación isotérmica (min.)</b>
<b>PA1Ma</b>	<b>900</b>	<b>60</b>	<b>320</b>	<b>100</b>
<b>PA2Ma</b>	<b>900</b>	<b>60</b>	<b>350</b>	<b>100</b>
<b>PA3Ma</b>	<b>900</b>	<b>60</b>	<b>280</b>	<b>100</b>

- Las piezas se metieron a la mufla y se dejaron calentar hasta llegar a 900 °C. Esta temperatura se pudo determinar por el termopar colocado y se confirmó con el indicador de temperatura de la mufla. Una vez alcanzada la temperatura, se dio el tiempo de austenizado. El tratamiento se realizó por 60 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, se transfirió la pieza a un medio de sales fundidas con una composición

de 40% de  $\text{NaNO}_3$  y 60% de  $\text{NaNO}_2$  (tratamiento isotérmico). Se dejó por 100 min. en las sales a la temperatura correspondiente (350, 320 y 280 °C). Finalizado este tiempo se sacó la pieza de las sales fundidas y se enfrió en agua hasta temperatura ambiente. En la tabla 7 se resumen estas condiciones.

- En la figura 38 se muestra el equipo utilizado en el tratamiento de austemperizado.



**Figura 38.** Equipo para calentar, enfriar y realizar el tratamiento de austemperizado.

- Una vez concluido el tratamiento isotérmico, a cada pieza se le realizó la preparación metalográfica consistente en:

Desbaste grueso (lija 80 -120)

Desbaste fino (lija 240, 320, 400 y 600)

**Pulido grueso (pañó Kanvas con alúmina 1 $\mu$ m)**

**Pulido fino (pañó Microcloth con alúmina 1 $\mu$ m)**

- Una vez preparadas metalográficamente, se analizaron las piezas en el microscopio óptico para observar si cumplen con la microestructura de acuerdo con las condiciones aplicadas.



# **Capítulo III:**

## **Resultados y análisis de resultados.**

---

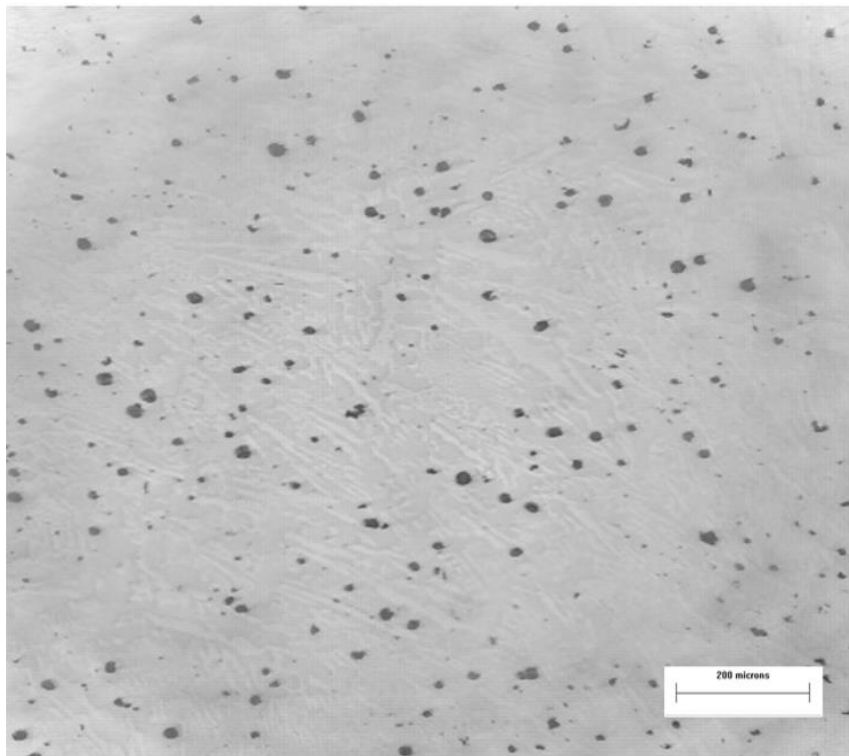
### **3.1 Resultados y análisis.**

#### **3.1.1 Análisis metalográfico del grafito.**

Para analizar el material en estudio se realizó la preparación metalográfica sin ataque a 100X (figura 39). Se clasificaron los nódulos basándose en los patrones AFS, 1984 (figuras 14, 15, 16 y 17); por lo que se determinó que, en promedio, con las metalografías de las piezas, se tiene:

**Tabla 8.** Resultados de la pieza sin ataque.

<b>Clasificación</b>	<b>Resultados determinados</b>
<b>Nodularidad</b>	80%
<b>Tamaño de nódulo</b>	5 y 6 (correspondientes a 8 y 4 mm <sup>2</sup> de diámetro respectivamente).
<b>Densidad de nódulo</b>	Entre 100 y 150 nódulos / mm <sup>2</sup>



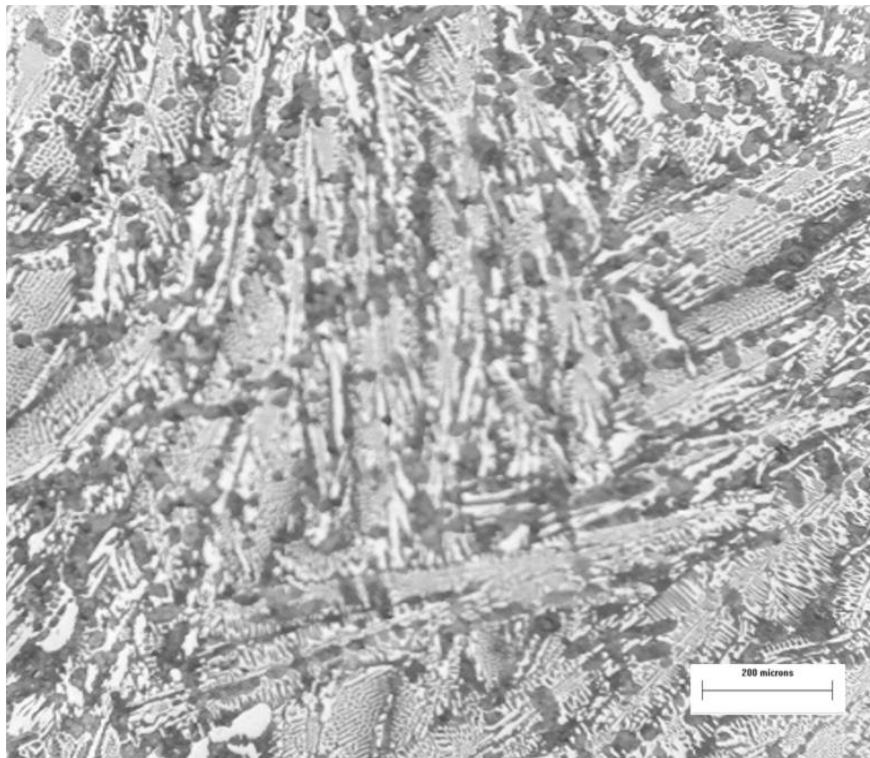
**Figura 39.** Esferoides de grafitos del CDI sin ataque a 100X.

Con la metalografía se observan los pequeños esferoides de grafito. Este tipo de grafito proporciona a la pieza una mayor propiedad de resistencia. El grafito esferoidal es característico de los hierros nodulares o dúctiles. Como fondo se observan tenuemente los carburos ledeburíticos.

### 3.1.2 Análisis metalográfico de la matriz.

En las muestras se observó una matriz de carburos ledeburíticos muy fina inmersa en un hierro nodular; por lo anterior podemos determinar que es un hierro dúctil con carburos (CDI).

Al ser pequeños los nódulos de grafito, con el ataque se pierden al observar al microscopio óptico y no se pueden observar a bajos aumentos (figura 40).



**Figura 40.** Hierro nodular base con carburos ledeburíticos (nital 2, 100X).

En la microestructura se observa cómo los carburos ledeburíticos siguen un patrón, suponiéndose que dicho patrón corresponde al enfriamiento de la pieza.

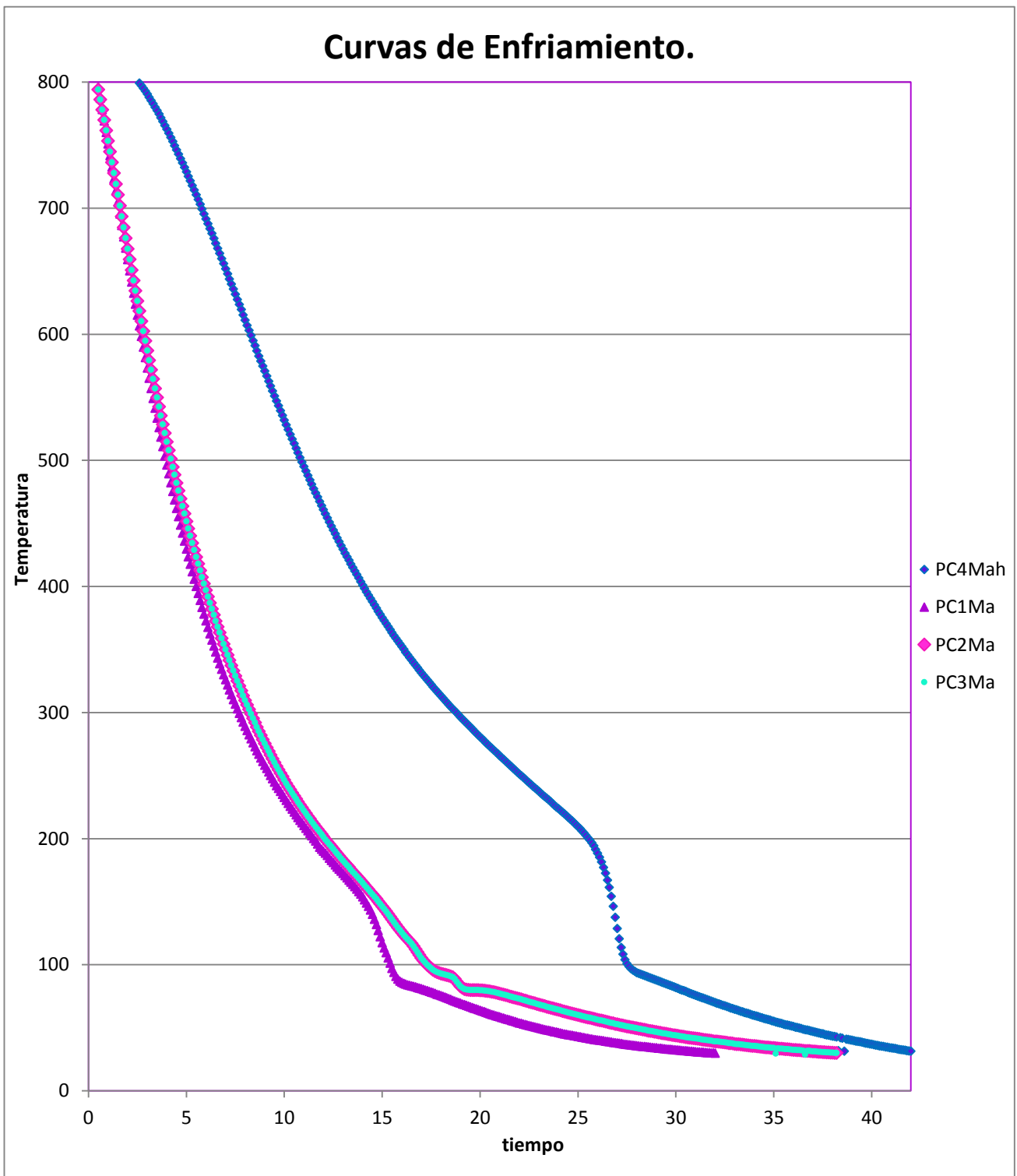
### **3.1.3 Análisis de las curvas de enfriamiento.**

Se registraron los datos utilizando un adquisidor de datos, los cuales fueron tratados en Excel para su manejo. Se "eliminó el ruido" y se afinó cada curva de enfriamiento de forma manual para que los datos no se vieran tan afectados al momento de graficar.

Con los datos tratados se observaron más visiblemente los cambios de pendiente.

A continuación se muestran las figuras 41 y 42, en la que se observan las curvas de enfriamiento.

En las figuras se observa que se tiene la misma tendencia en las cuatro curvas obtenidas. La curva PC4Mh se realizó en un medio de hielo con aire insuflado; este medio no fue el más adecuado debido a que no permitió que se rompiera la capa de vapor por lo que la velocidad de enfriamiento se vio afectada (como se observa en la figura 32); sin embargo, la curva de enfriamiento tiene la misma tendencia que las otras tres curvas pero la velocidad de estas es mayor ya que el medio les permitió romper más fácilmente esta capa de vapor y lograr un enfriamiento de pieza mucho más eficiente, por lo cual estas tres pendientes muestran otra velocidad de enfriamiento pero mantienen la misma tendencia y comportamiento, solo que su velocidad se ve afectada como se observa en las gráficas.



**Figura 41.** Curvas de enfriamiento. Comparativo de las cuatro piezas.

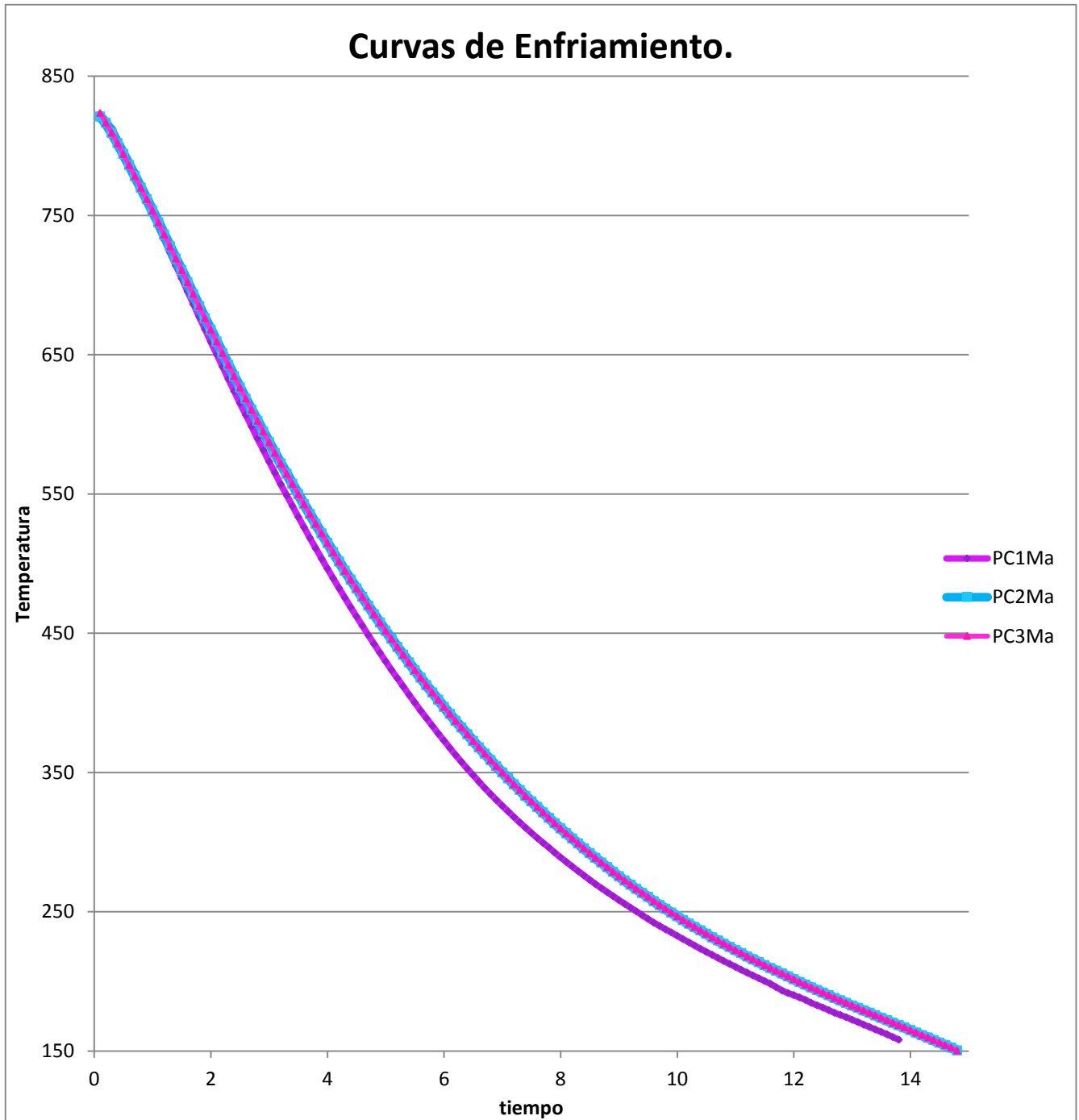
En la figura 42 se observan las curvas de enfriamiento obtenidas a través de un medio de agua fría (0 °C); este medio se obtuvo

en agua con aire insuflado. Se usaron solo las tres curvas con el mismo medio de enfriamiento ya que la pieza PC4Mh no se puede comparar porque su velocidad de enfriamiento fue diferente (se muestran las curvas desde 800 °C hasta 150 °C para un mejor análisis). Se observa la misma tendencia en todas las curvas y se notan ligeramente los cambios de pendiente (aunque son casi imperceptibles), por lo que se les realizó un tratamiento que consistió en calcular la primera derivada y así identificar los cambios de pendiente observados como una variación.

La derivada de una función es una medida de la rapidez con la que cambia el valor de dicha función, la cual está dada por la posición y el tiempo (para nuestros datos la posición será la temperatura).

Con las curvas de enfriamiento se halló que la velocidad de enfriamiento en promedio es igual a 31 °C/s.

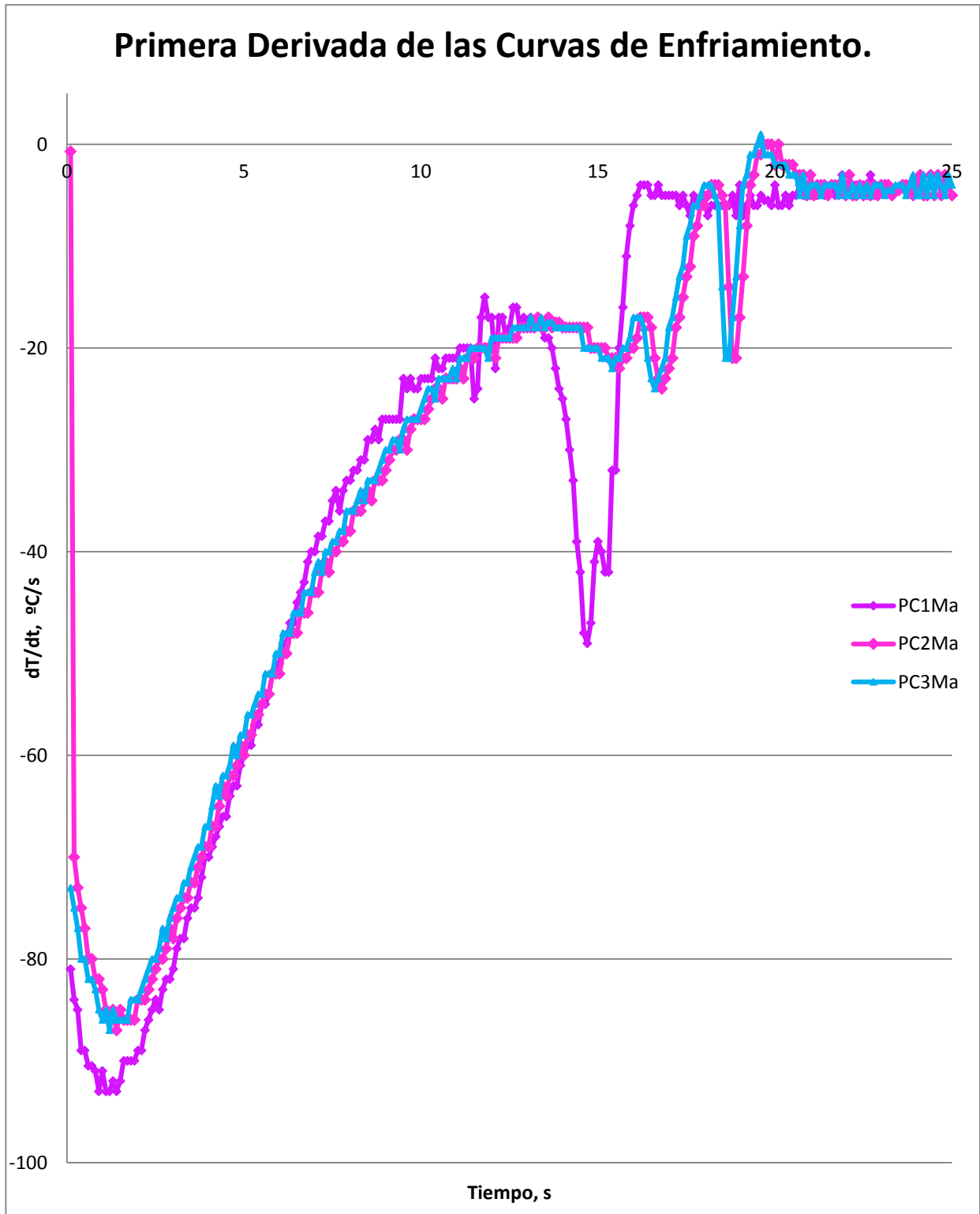
En la figura 42 los datos se seleccionaron para un mejor estudio, los cuales se tomaron en un rango de 800-150 °C. En estas curvas de enfriamiento se observan con mayor facilidad los cambios de pendiente para así determinar la temperatura Ms.



**Figura 42.** Curvas de enfriamiento en agua a temperatura ambiente e insuflado de aire (análisis del enfriamiento desde 800 hasta 150°C).

Se realizó el tratamiento de datos antes mencionado para obtener las temperaturas Ms.

A continuación se muestran las gráficas de la primera derivada (figura 43).



**Figura 43.** Curvas de las primeras derivadas obtenidas de los datos del enfriamiento desde temperatura de austenización hasta temperatura ambiente.

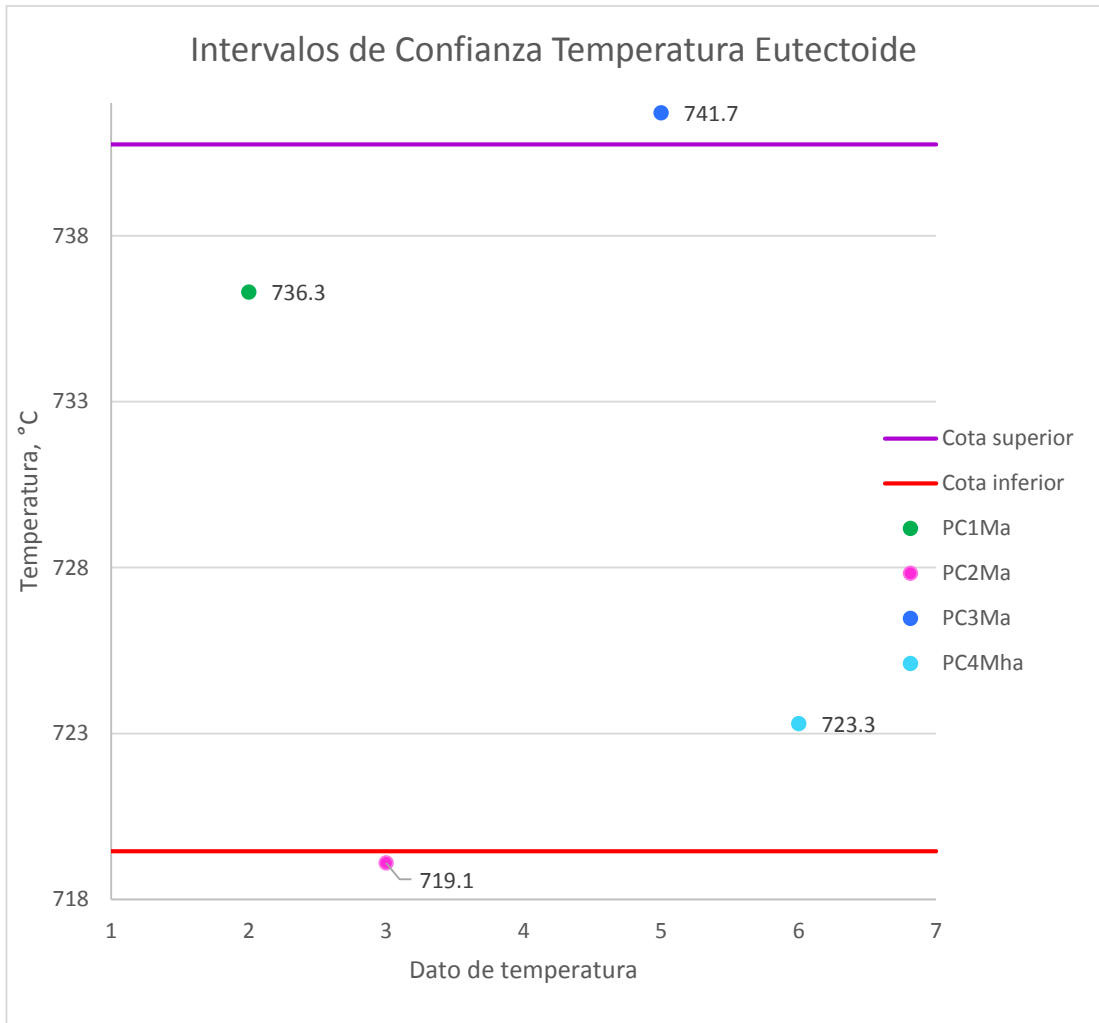


En la figura 43 se observa que las curvas siguen una misma tendencia. Se muestran los cambios de pendiente. El primer cambio de pendiente corresponde a un cambio de fase sólido-sólido; este cambio ocurrió a 730.1 °C (como se observa en la tabla 9); este dato es el promedio de las temperaturas de las tres gráficas.

**Tabla 9.** Resultado de los cálculos del método estadístico.

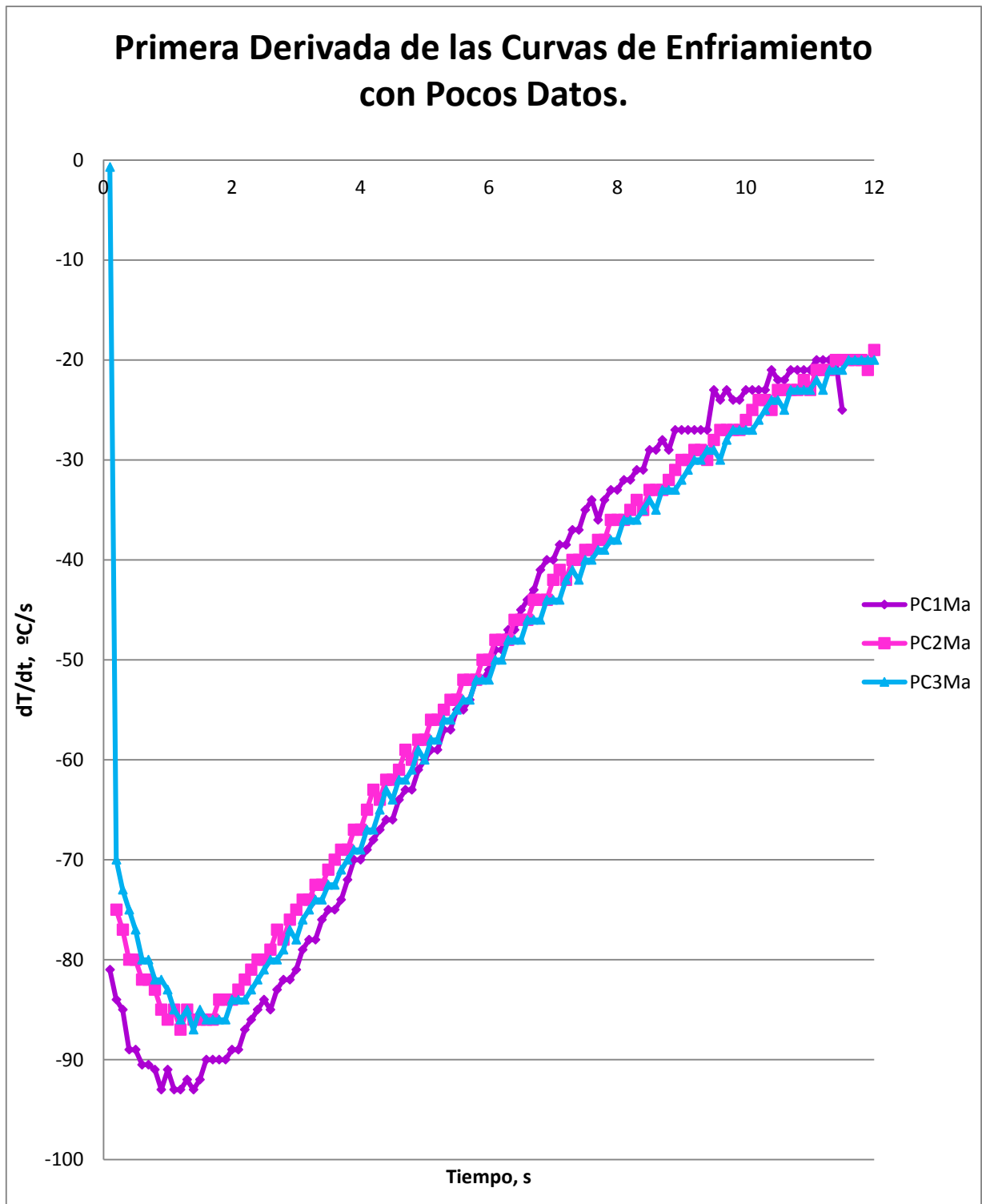
<b>Temperatura eutectoide</b>	
<b>PC1Ma</b>	<b>736.3</b>
<b>PC2Ma</b>	<b>719.1</b>
<b>PC3Ma</b>	<b>741.7</b>
<b>PC4Mha</b>	<b>723.3</b>
<b>Promedio</b>	<b>730.1</b>
<b>Varianza</b>	<b>113.413</b>
<b>Desviación estándar.</b>	<b>10.650</b>
<b>Cota superior</b>	<b>740.750</b>
<b>Cota inferior</b>	<b>719.450</b>

En la figura 44 se puede observar cómo dos de las temperaturas encontradas se salen del intervalo de confianza (calculado con una desviación estándar de 10.65 °C y una varianza de 113.43 °C). Dicho intervalo fue un tanto alto, por lo que se tiene sesgo de error de  $\pm 11$  °C y una probabilidad de certeza 50%.



**Figura 44.** Intervalos calculados con la desviación estándar de las temperaturas del primer cambio de pendiente correspondiente a la temperatura eutéctica o eutectoide.

Para su mejor análisis, en la figura 45 se observan las curvas de la primera derivada comprendiendo temperaturas de 800 hasta 150 °C observando mejor los cambios de pendiente con los que se obtendrán las velocidades de enfriamiento y temperaturas. Podemos constatar que en la figura 45 no se encuentran los datos de la curva de pendiente PC4Mh ya que sus velocidades de enfriamientos son diferentes por el medio de enfriamiento usado.

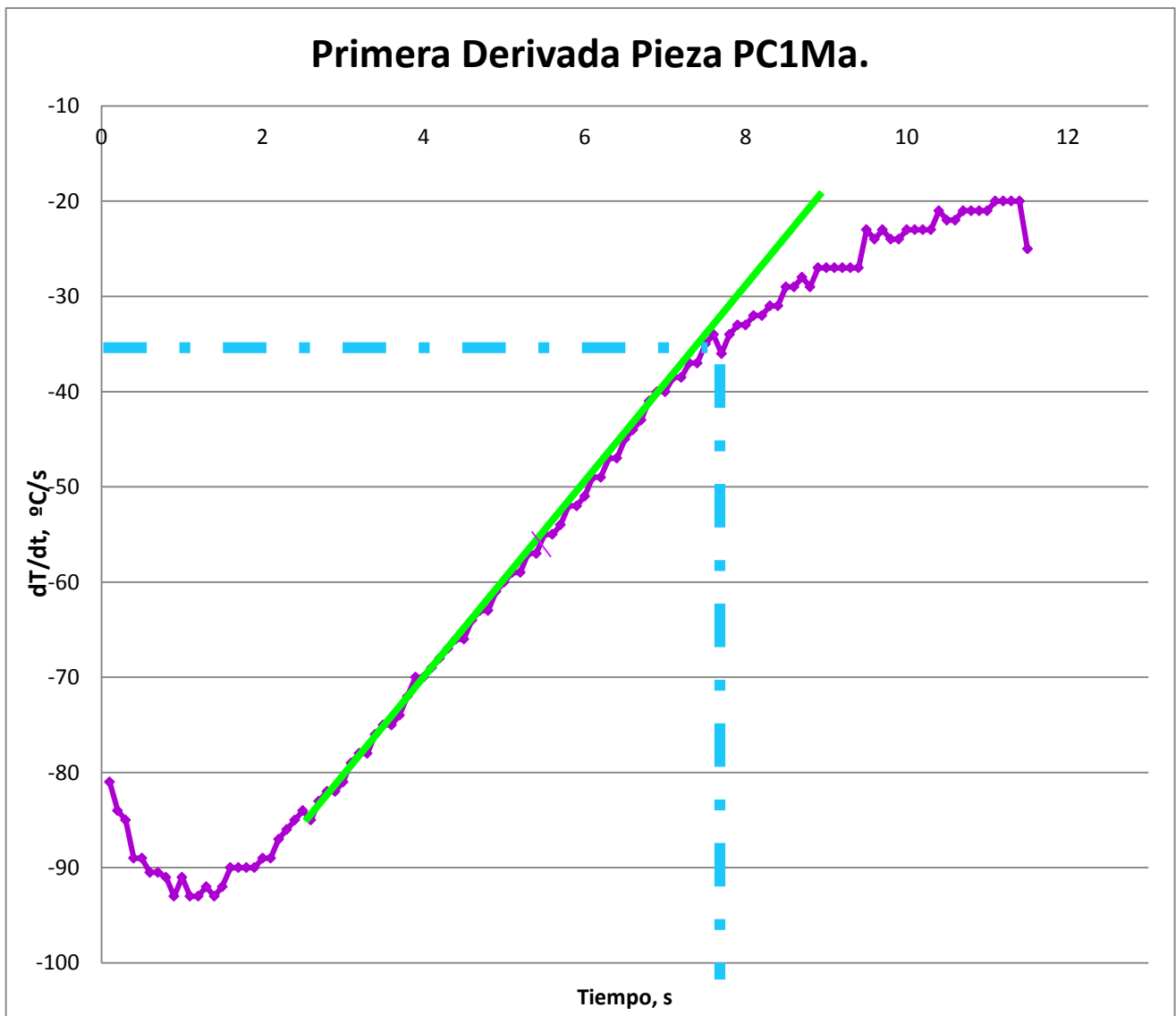


**Figura 45.** Curvas de la primera derivada desde 800 °C (temperatura de austenización) hasta 150 °C.

Para un mejor tratamiento de datos se llevó a cabo un análisis para cada uno de los ensayos con la finalidad de detectar los

cambios de pendiente para encontrar la temperatura Ms. Se optó por realizar ensayos separados debido a que al tener las curvas de enfriamiento juntas y al poseer estas la misma tendencia se traslapan obstruyendo la visión del punto de cambio de pendiente. Los datos para cada curva se tomaron desde 800 hasta 150 °C para un óptimo análisis de cada una de las curvas.

En la figura 46 se observa el cambio de pendiente y la forma en que se determinó la temperatura Ms.



**Figura 46.** Primera derivada del experimento PC1Ma para encontrar la temperatura Ms.

La metodología para localizar la temperatura Ms fue la siguiente:

- Se trazó una línea recta después del primer cambio de pendiente para ayudarnos a observar cuando la curva de la primera derivada cambia (como se muestra en la figura 46).
- Una vez localizado dicho cambio se determinó el tiempo buscando en los datos tiempo-temperatura para determinar la temperatura correspondiente denominada "temperatura Ms".

En la tabla 10 se colocan las temperaturas Ms localizadas y el análisis de las mismas.

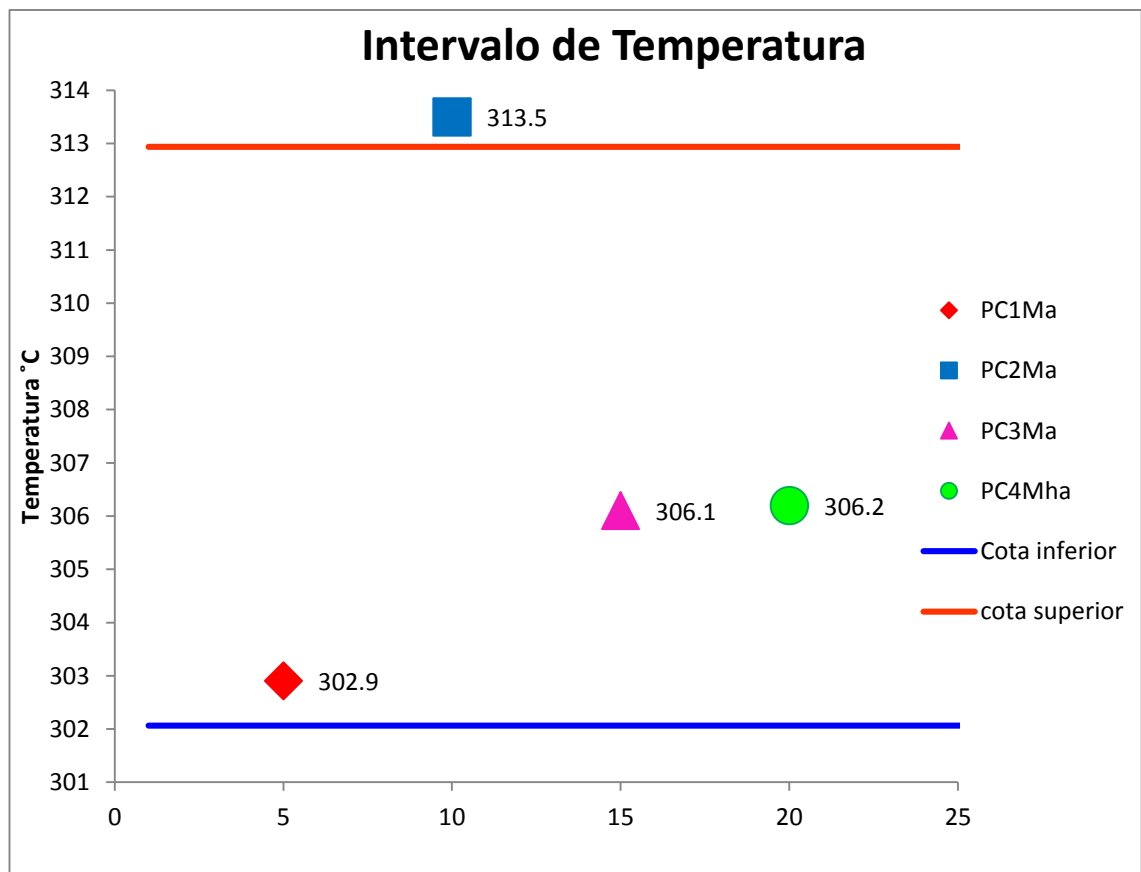
**Tabla 10.** Resultado de los cálculos del método estadístico.

<b>Pieza</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>PC1Ma</b>	<b>302.9</b>
<b>PC2Ma</b>	<b>313.5</b>
<b>PC3Ma</b>	<b>306.1</b>
<b>PC4Mha</b>	<b>306.2</b>
<b>Promedio general</b>	<b>307.175</b>
<b>Promedio de desviación</b>	<b>4.487</b>
<b>Promedio de varianza</b>	<b>20.129</b>
<b>Cota superior</b>	<b>311.662</b>
<b>Cota inferior</b>	<b>302.688</b>

Con el análisis estadístico podemos decir que la temperatura Ms se encuentra entre 302.688 y 311.662 °C; este intervalo de confianza calculado es estrecho, lo cual sugiere que el rango de temperaturas ha sido estimado de manera precisa (el sesgo de error será muy pequeño).

Como se observa en la tabla 10, el promedio de la desviación estándar es de 4.487 °C con una varianza de 20.129 °C, indicando que la metodología fue adecuada y que existe suficiente evidencia estadística para decir que la temperatura hallada se encuentra en un intervalo de confianza de  $\pm 4.487$  °C.

Como se observa, en la figura 46 se localizan las temperaturas Ms encontradas en las pruebas; tres de estas se encuentran dentro de los intervalos quedando una fuera, como se muestra en la figura 47. Cabe mencionar que el intervalo de confianza es muy corto porque la temperatura observada afuera del intervalo no se encuentra tan lejana de los datos calculados por un medio estadístico.



**Figura 47.** Intervalos calculados con la desviación estándar de las temperaturas Ms.

Los intervalos fueron calculados sin ningún nivel de confianza, por lo cual, y para comprobar el estadístico se propuso establecer los intervalos de confianza ocupando el método estadístico de intervalo de confianza de la media; el cual se calculó a 95 y 99% de confianza, utilizando la tabla de la distribución normal (anexo1). Como se sabe, el nivel de confianza es la probabilidad de que el parámetro a estimar se encuentre en el intervalo de confianza.

La fórmula utilizada fue la siguiente:

$$\text{I.C.} = \bar{x} \pm z_{\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Donde:

**I.C.** = Intervalo de confianza.

$\bar{x}$  = Promedio de las temperaturas (media aritmética).

$z_{\alpha/2}$  = Valor z que corresponde al área  $\alpha/2$  en el extremo superior de una distribución normal estándar "Z".

**n** = Tamaño muestral o tamaño de la muestra.

**$\sigma$**  = Desviación estándar.

En la tabla 11 se muestran los resultados de los intervalos de confianza calculados.

**Tabla 11.** Cálculo del intervalo de confianza para la media.

<b>Pieza</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>PC1Ma</b>	302.9	302.9
<b>PC2Ma</b>	313.5	313.5
<b>PC3Ma</b>	306.1	306.1
<b>PC4Mha</b>	306.2	306.2
<b>Promedio general</b>	<b>307.175</b>	<b>307.175</b>
<b>Promedio de desviación</b>	<b>4.487</b>	<b>4.487</b>
<b>Promedio de varianza</b>	<b>20.129</b>	<b>20.129</b>
<b>Confianza (1-<math>\alpha</math>)</b>	<b>95%</b>	<b>99%</b>
<b><math>Z_{\alpha/2}</math></b>	<b>1.96</b>	<b>2.575</b>
<b>Int. Conf. Med.</b>	<b>4.397</b>	<b>5.776</b>
<b>Cota superior</b>	<b>311.572</b>	<b>312.951</b>
<b>Cota inferior</b>	<b>302.778</b>	<b>301.399</b>

Los intervalos fueron calculados con un nivel de confianza del 95 y 99%; hallando un intervalo de confianza de 4.39 y 5.77 °C respectivamente, por lo cual se tiene una alta certeza de que los datos estén dentro del intervalo. Con esto se encontró que la probabilidad de que los datos se sitúen dentro de dicho intervalo de confianza fue 3 de 4 experimentos, por lo cual podemos decir que se tiene un 75% de probabilidad de reproducibilidad.

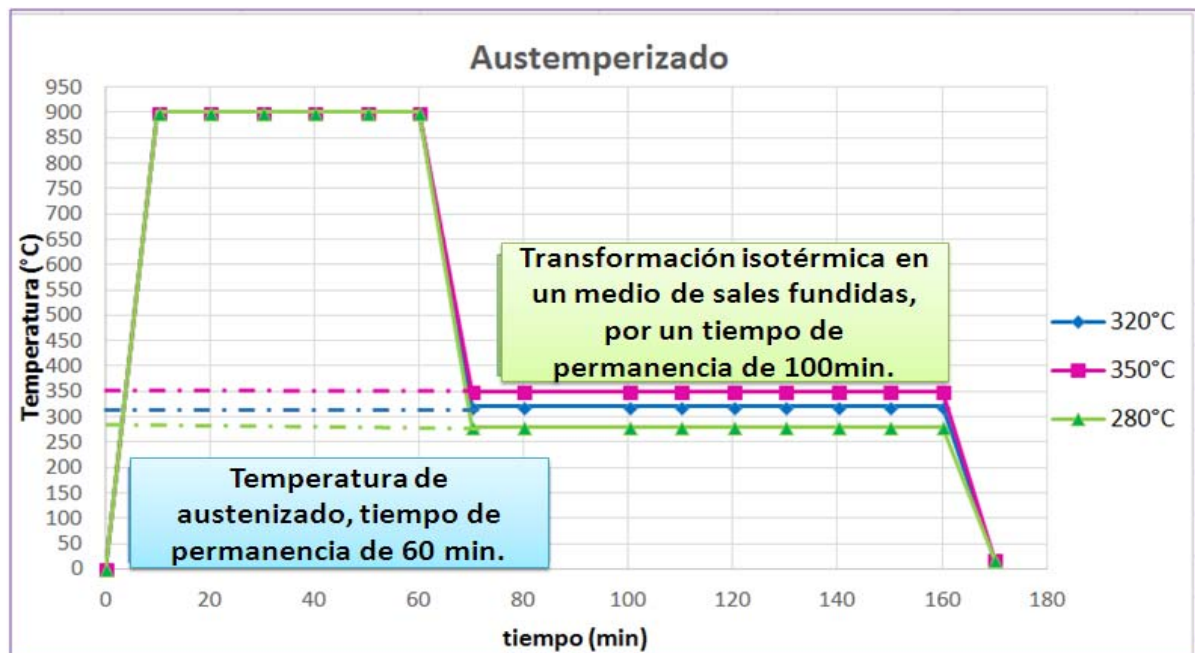
### **3.1.4 Análisis microestructural del tratamiento isotérmico.**

La temperatura media encontrada para Ms fue de 307 °C con una varianza de 2 °C y una desviación de casi 5 °C; por lo cual se propuso una temperatura de tratamiento isotérmico de 320 °C



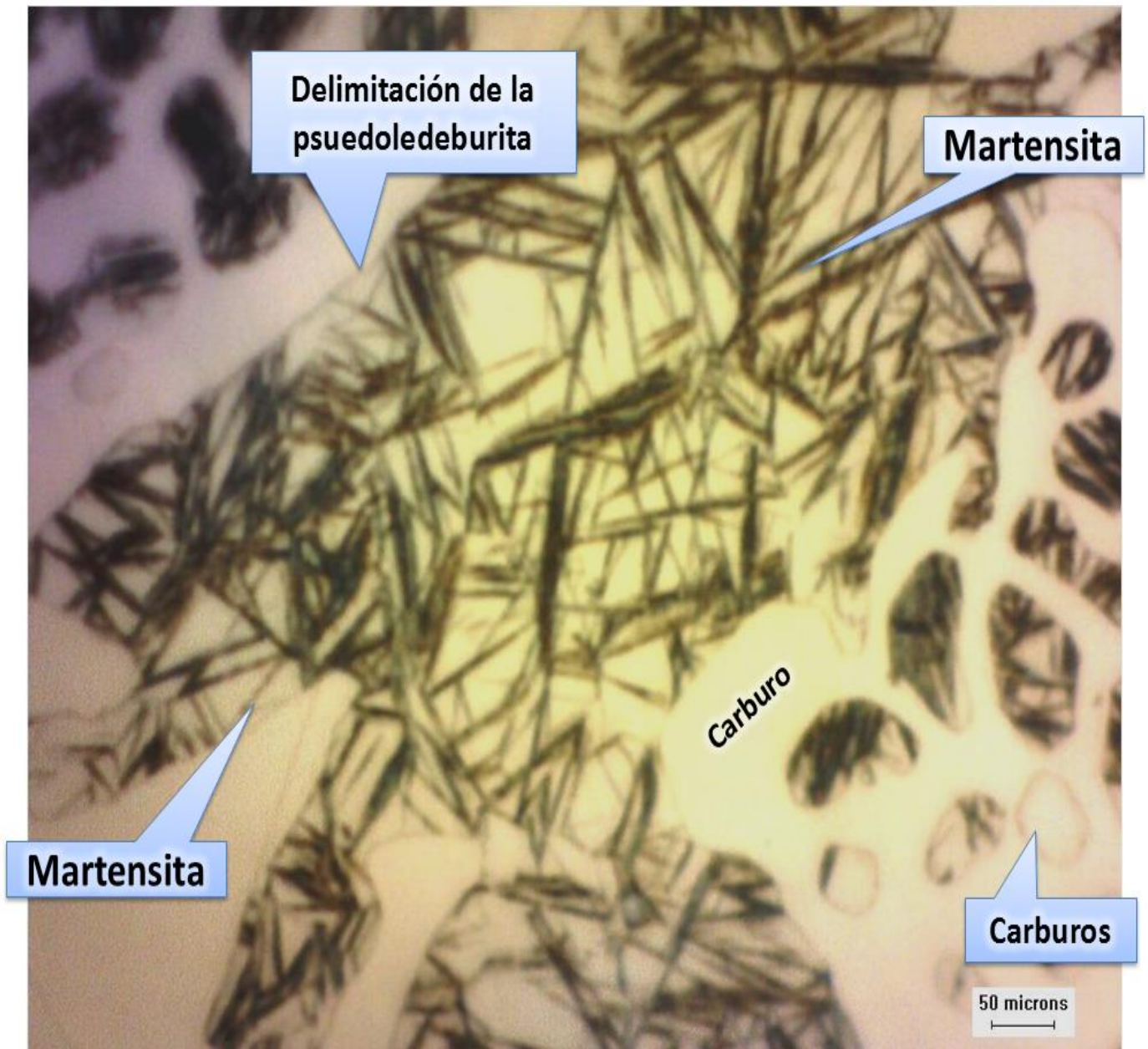
(sumándole la mitad del valor de la varianza hallado, dando el rango de temperatura Ms). Con base en esta temperatura se efectuó la comprobación realizando tres ensayos, uno por debajo de la temperatura propuesta (320 °C), otro por encima de dicha temperatura y el tercero en la temperatura propuesta. Estas temperaturas se pueden observar en la tabla 7.

La figura 48 muestra las condiciones del austemperizado.



**Figura 48.** Ciclos de temperatura vs. tiempo de austemperizado de las tres temperaturas ensayadas.

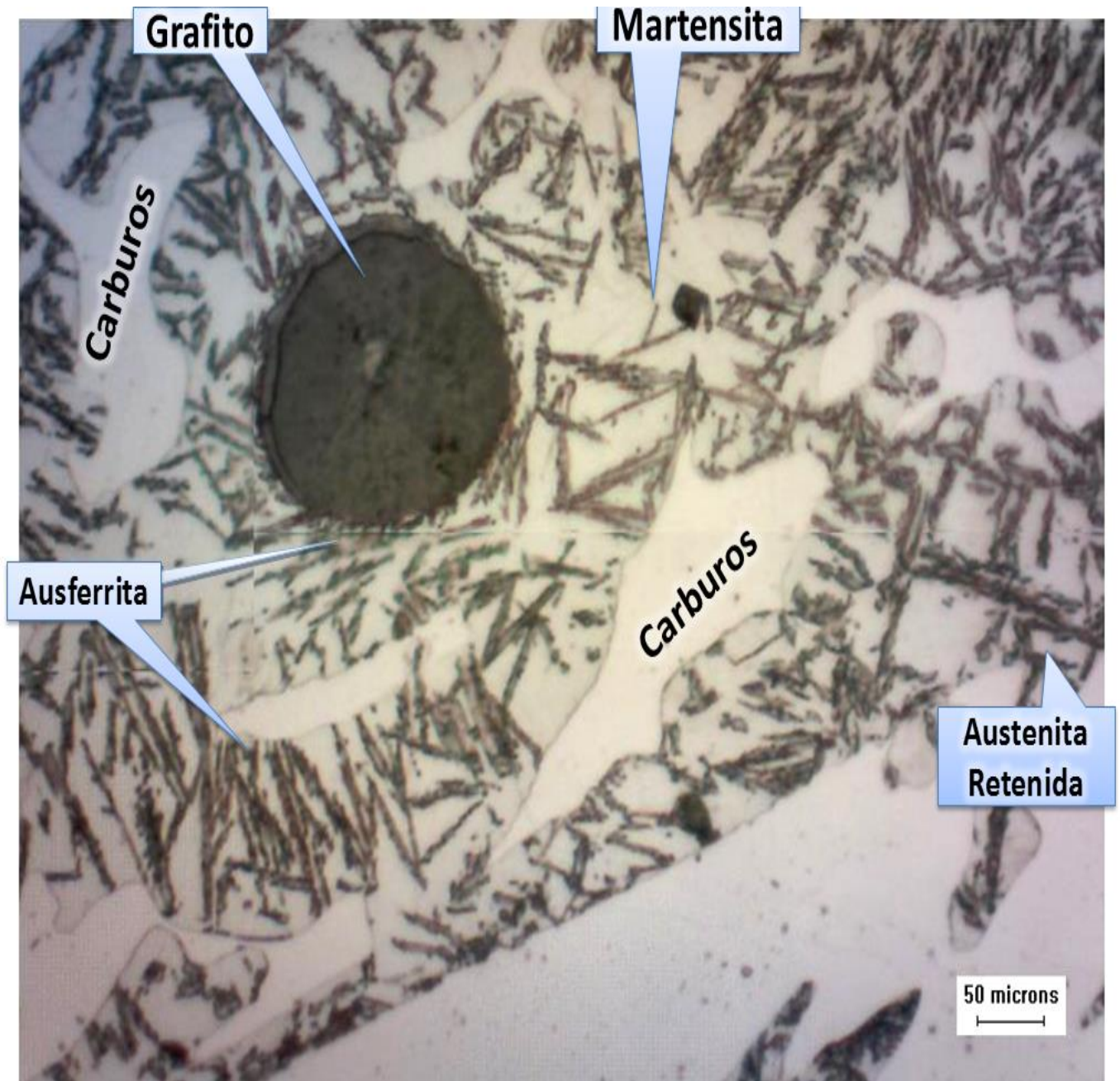
- El primer ciclo de tratamiento se realizó a una temperatura de austenizado de 900 °C por 1 hora. Se colocó en un medio de sales fundidas a una temperatura de 280 °C por 100 min. Al observar la metalografía de la pieza a 2000X se observó una matriz martensítica, la cual se caracteriza por los ángulos entre las agujas y porque la terminación de éstas están en forma de punta (figura 49).



**Figura 49.** Metalografía a 2000X del austemperizado a 280 °C por 100 min. (Estructura martensítica).

Se observa un fondo de color gris claro, el cual es la austenita retenida. Se observan las martensitas en forma de agujas de color gris fuerte. En la microestructura se facilitó la interpretación de las fases, pudiendo ver con mayor claridad cómo las agujas de la estructura martensítica se encuentran a 60° entre ellas y se observa la delimitación de los carburos ledeburíticos.

El segundo tratamiento de austemperizado fue realizado a la temperatura y tiempo de austenizado (900 °C y 1 hora), con un posterior enfriamiento a 320 °C en las sales fundidas, por 100 min (figura 50).



**Figura 50.** Metalografía a 1500X del austemperizado a 320 °C por 100 min. Se tiene ausferrita y martensita.

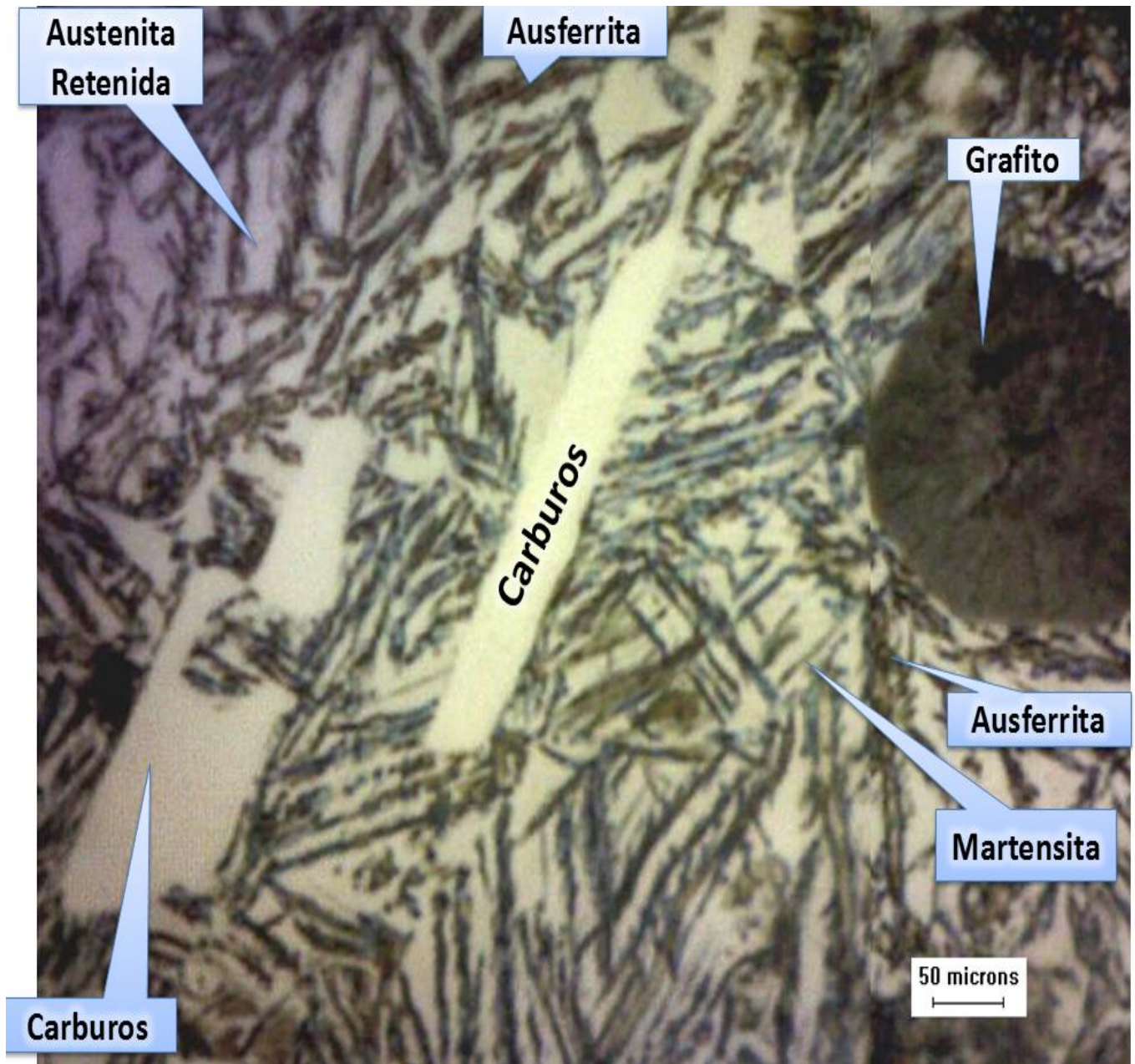
Se observa un fondo de color gris claro. Esta es la delimitación de la pseudoledeburita. El área de color gris fuera de la limitación de

la pseudoledeburita representa la austenita retenida. El grafito se observa delimitado con una forma esferoidal. Se delimitaron las martensitas en forma de agujas de color gris fuerte y de color gris más claro, ligeramente gruesas. Se observa el crecimiento de la ausferrita, apreciándose cómo crece alrededor del grafito.

La ausferrita crece alrededor del grafito por su alto contenido de carbono, por lo que el grafito se empieza a ver un poco distorsionado (figura 50), apreciándose una morfología de "plumita" o "espiga de trigo", la cual se puede diferenciar de las agujas de la martensita que se caracterizan por estar a  $60^\circ$  entre ellas y su forma tan singular como de agujas.

El tercer ciclo de austemperizado fue realizado a la temperatura de  $900^\circ\text{C}$  por 1 hr. de austenización y enfriado a  $350^\circ\text{C}$  en las sales fundidas y un tiempo de permanencia de 100 min (figura 51).

En la matriz se observan muy pocas morfologías de agujas, las cuales forman ángulos de  $60^\circ$ , por lo tanto podemos decir, con mayor certeza que en la microestructura se encuentra la ausferrita, la cual es de forma gruesa; esta se observa como agujas gruesas con pequeños pelitos como espigas de trigo; también se observan dos rectángulos de color gris claro; no se puede decir con precisión de que son pero probablemente sean carburo de algún material aleante.



**Figura 51.** Metalografía a 1500X del austemperizado a 320 °C por 100 min. Se tiene ausferrita y martensita.

Comparando con la literatura, podemos ver cómo se parece la microestructura a la figura 20b, la cual también tiene un fondo de color gris claro que es nuestra austenita retenida o no transformada y las manchas oscuras que a grandes aumentos (figura 51) se observa que son agujas de color gris oscuro; esta es la martensita.

Las temperaturas de ambos experimentos fueron a 350 °C. Esto indica que la temperatura encontrada con la metodología empleada es correcta. Dicha metodología es confiable para hallar la temperatura Ms para este material, la cual se localiza entre 314.05 y 322.49 °C debido a que en la metalografía se encontraron variaciones de porcentajes de martensita y ausferrita.

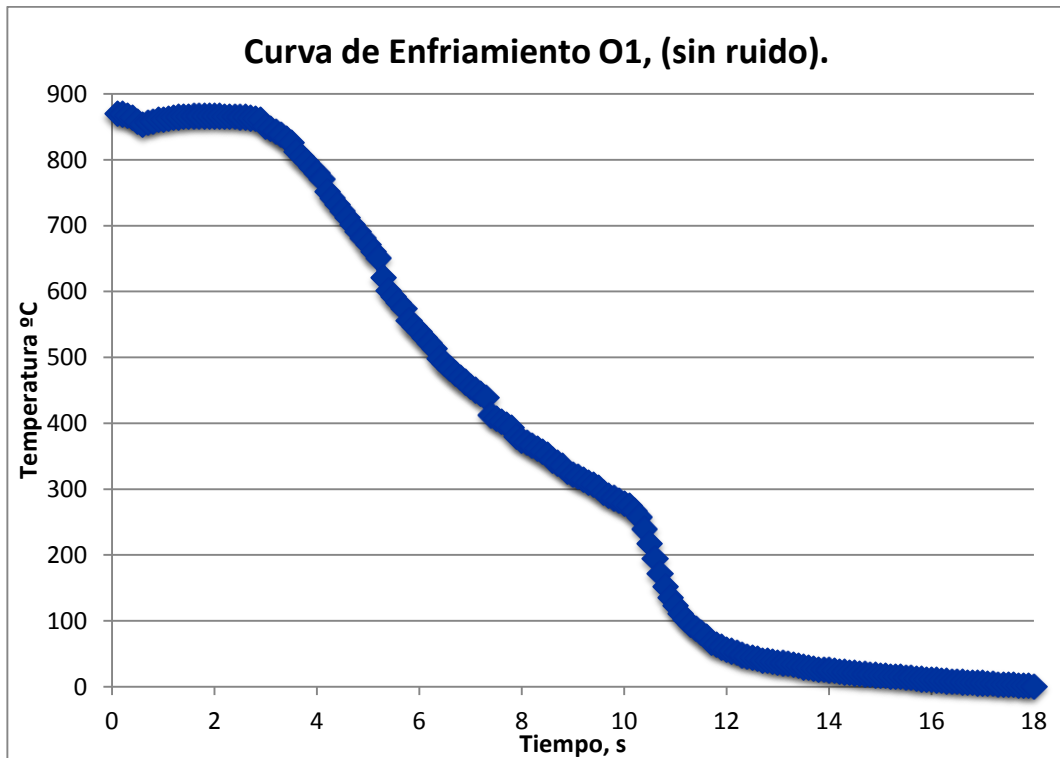
### 3.2 Validación con un material conocido "Acero O1".

La metodología de este trabajo se corroboró con un material conocido y estudiado, del cual se dispone de varios datos, entre estos la temperatura de estudio Ms. El material seleccionado fue el acero O1. El comportamiento observado en dicho acero fue similar al hierro nodular con carburos. La determinación de su temperatura eutectoide y la temperatura Ms se verificó con su diagrama TTT (figura 24), en el cual la temperatura eutectoide se encuentra en un promedio de 736 °C y la temperatura Ms está en un rango de 390-220 °C teóricamente. Con una composición química teórica según las normas AISI O1 <sup>[1]</sup> y ASTM A681 <sup>[5]</sup> (figura 52).

RANGOS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA				
CARBONO C 0.85 - 1.00	AZUFRE S 0.03 (Máx)	FÓSFORO P 0.03 (Max)	SILICIO Si 0.20 - 0.40	MANGANESO Mn 1.00 - 1.40
CROMO Cr 0.40 - 0.60	NIQUEL Ni —	MOLIBDENO Mo —	VANADIO V 0.03 (Max)	TUNGSTENO W 0.40 - 0.60

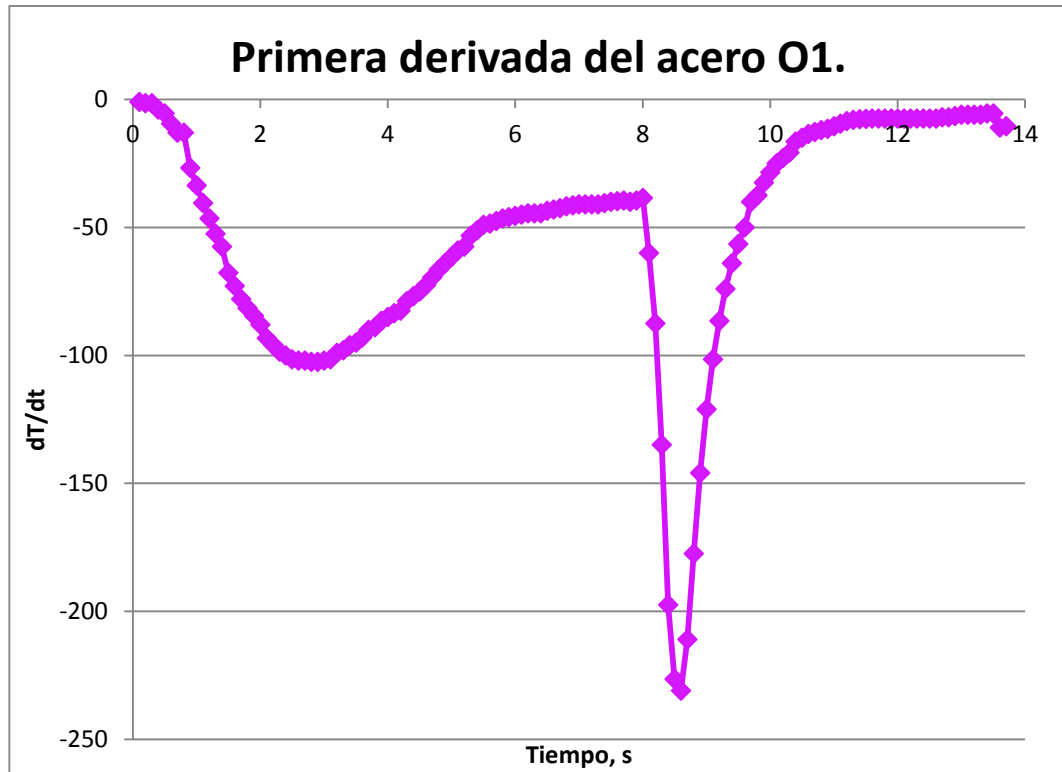
**Figura 52.** Rangos de composición química acero O1. <sup>[1]</sup>

Experimentalmente se encontró que se tiene en promedio una temperatura eutectoide de 712 °C y una temperatura Ms de 278 °C. Estas temperaturas se encuentran dentro de las temperaturas esperadas. La temperatura eutectoide es menor que la temperatura teórica que indica el diagrama; esto se puede deber a su composición química. En la figura 53 se observa la curva de enfriamiento experimental del acero O1, en la cual se aprecian los cambios de pendiente a diferencia de las del hierro nodular con carburos, en donde es posible notar a simple vista los cambios de pendiente.



**Figura 53.** Curva de enfriamiento del acero O1, (sin ruido).

Para su mejor análisis, en la figura 54 se observa la curva de la primera derivada comprendiendo temperaturas de 900 hasta 0 °C, identificando mejor los cambios de pendiente con los que se obtuvieron las temperaturas.



**Figura 53.** Curva de la primera derivada del acero O1.

La metodología utilizada para encontrar la temperatura Ms fue la misma que se empleó para el acero O1; esto se realizó para tener una mayor certeza de precisión del método utilizado para hallar la temperatura Ms y así determinar dicha temperatura de un nuevo material.



# Conclusiones.

---

- Se diseñó y aplicó una metodología para determinar la temperatura  $M_s$  con ayuda de la primera derivada de la curva de enfriamiento y validada con ciclos de tratamiento de austemperizado. Se comprobó que el método fue apropiada para determinar la temperatura  $M_s$ , ya que se tuvo una alta certeza (99%) de encontrar dicha temperatura en un rango aceptable.
- El tratamiento de austemperizado contribuyó en la observación y validación de la temperatura  $M_s$ , por lo cual sirvió para aplicar una correcta temperatura  $M_s$  y realizar un adecuado tratamiento.
- En la validación, con el tratamiento isotérmico a la temperatura determinada (320 °C), se logró obtener la ausferrita, observando en las microestructuras variaciones de porcentajes de ausferrita y martensita (No se tiene una matriz de 100% ausferrita ya que el tiempo de permanencia no fue el suficiente para su obtención, ya que el objetivo de estudio era comprobar que fuera la temperatura  $M_s$  adecuada).

- Se aplicó un método estadístico, con el que se encontró el rango de la desviación estándar, por lo que es aceptable con una varianza de 20 °C.
- Se calculó un intervalo de confianza del 99% obteniendo un intervalo de confianza de 5.77 °C, por lo que es una metodología aceptable.
- Derivado del número de experimentos realizados se tienen aproximadamente un 75% de probabilidad de reproducibilidad.

# Bibliografía.

---

- [1] AISI O1, <http://www.sumindu.com/especificaciones/5-%2001.pdf>.
- [2] *American Foundrymen 's Society, Ductile iron handbook, 1984, pp 21, 210, 211*
- [3] *American Foundrymen 's Society, Foundrymen 's guide to ductile iron microstructures, 1984, pp 1-19, 14-16, 18-21, and 28-31.*
- [4] American Society for Testing and Materials. (2009). **A536. Standard Specification for Ductile Iron Castings.**
- [5] American Society for Testing and Materials. (2009). A681
- [6] Apraiz Barreiro, J. (1977). **Fundiciones.** Madrid España: Dossat.
- [7] Apraiz Barreiro, J. (2002). Tratamientos termicos de los aceros. DOSSAT-2000.
- [8] Avner, Sidney H. **Introducción a la metalurgia física.** 2<sup>a</sup> ed.-- México; Madrid. McGraw Hill, 1979. 695 p
- [9] Bacon, F. R. (2008). Recuperado el 25 de junio de 2015, de

<https://estudioyensayo.files.wordpress.com/2008/11/fundicion-n-nodular.pdf>

- [10] BELZUNCE, F. J. (2001).  
***<http://www.aceroplatea.es/docs/documento138.pdf>***
- [11] CASTRO, I. G. (febrero de 2009). Recuperado el 25 de junio de 2015, de  
[http://campus.fi.uba.ar/file.php/295/Material\\_Complementario/Fundiciones.pdf](http://campus.fi.uba.ar/file.php/295/Material_Complementario/Fundiciones.pdf)
- [12] CURSOS/Metalurgia/Apuntes/cap6, disponible en  
<http://www.ing.puc.cl/icm/>
- [13] FUNDINOX CHILE S.A. (s.f.). Recuperado el 25 de Junio de 2015, de [http://www.fundinox.cl/ASTM\\_A536.pdf](http://www.fundinox.cl/ASTM_A536.pdf)
- [14] G.E.Tottlen, C. E. Bates & N.A. Clinton. (1993). ***Handbook of quenchants and Quenching Technology***. Ohio: ASM International.
- [15] Heydarzadeh Sohi, M., Nili Ahmadabadi, M., & Bahrami Vahdat, A. (2004). The role of austempering parameters ADI
- [16] [http://fundicionymetales.blogspot.mx/2013\\_04\\_01\\_archive.html](http://fundicionymetales.blogspot.mx/2013_04_01_archive.html). (02 de 04 de 2013). Recuperado el 2015
- [17] <http://www.aceroplatea.es/docs/documento138.pdf>,
- [18] [http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5\\_anio/metalografia/4PRINCIPIOS\\_GENERALES\\_DE\\_LOS\\_TTv2.pdf](http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_anio/metalografia/4PRINCIPIOS_GENERALES_DE_LOS_TTv2.pdf)
- [19] [http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5\\_anio/metalografia/10-Temple\\_y\\_Revenido\\_v2.pdf](http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_anio/metalografia/10-Temple_y_Revenido_v2.pdf)(s.f.). Recuperado el 2015, de
- [20] [http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5\\_anio/metalografia/6-\\_Transformaciones\\_de\\_la\\_austenita\\_fuera\\_del\\_equilibrio\\_v2.pdf](http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_anio/metalografia/6-_Transformaciones_de_la_austenita_fuera_del_equilibrio_v2.pdf)

- [21] <http://www.utp.edu.co/~dhmesa/pdfs/clase9ttteoria.pdf>
- [22] **Metals handbook, "Heat Treating", Vol.4, 9th edition, ASM,**  
pp. 1485-1494, 1503-1506 (1991).
- [23] Ned Tenekendjiev. (1992). *Microstructures and Thermal Analysis of Strontium-Treated Aluminum-Silicon Alloy*. EUA: Susan P.Thomas.
- [24] **PRINCIPIOS\_GENERALES\_DE\_LOS\_TT.** (s.f.). Obtenido de [http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5anio/metalografia/4PRINCIPIOS\\_GENERALES\\_DE\\_LOS\\_TTv2.pdf](http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5anio/metalografia/4PRINCIPIOS_GENERALES_DE_LOS_TTv2.pdf)
- [25] SMITH F. William. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. México. 3 ed. McGraw Hill, 1998. 717 p.
- [26] Tlapanco, Eusebio. (2014). Hieros Colados.

# Anexo.

**Tabla de la Distribución Normal Estándar.**

<b>Z</b>	<b>0.00</b>	<b>0.01</b>	<b>0.02</b>	<b>0.03</b>	<b>0.04</b>	<b>0.05</b>	<b>0.06</b>	<b>0.07</b>	<b>0.08</b>	<b>0.09</b>
<b>0.0</b>	0.0000	0.0040	0.0080	0.0120	0.0160	0.0199	0.0239	0.0279	0.0319	0.0359
<b>0.1</b>	0.0398	0.0438	0.0478	0.0517	0.0557	0.0596	0.0636	0.0675	0.0714	0.0753
<b>0.2</b>	0.0793	0.0832	0.0871	0.0910	0.0948	0.0987	0.1026	0.1064	0.1103	0.1141
<b>0.3</b>	0.1179	0.1217	0.1255	0.1293	0.1331	0.1368	0.1406	0.1443	0.1480	0.1517
<b>0.4</b>	0.1554	0.1591	0.1628	0.1664	0.1700	0.1736	0.1772	0.1808	0.1844	0.1879
<b>0.5</b>	0.1915	0.1950	0.1985	0.2019	0.2054	0.2088	0.2123	0.2157	0.2190	0.2224
<b>0.6</b>	0.2257	0.2291	0.2324	0.2357	0.2389	0.2422	0.2454	0.2486	0.2517	0.2549
<b>0.7</b>	0.2580	0.2611	0.2642	0.2673	0.2704	0.2734	0.2764	0.2794	0.2823	0.2852
<b>0.8</b>	0.2881	0.2910	0.2939	0.2967	0.2995	0.3023	0.3051	0.3078	0.3106	0.3133
<b>0.9</b>	0.3159	0.3186	0.3212	0.3238	0.3264	0.3289	0.3315	0.3340	0.3365	0.3389
<b>1.0</b>	0.3413	0.3438	0.3461	0.3485	0.3508	0.3531	0.3554	0.3577	0.3599	0.3621
<b>1.1</b>	0.3643	0.3665	0.3686	0.3708	0.3729	0.3749	0.3770	0.3790	0.3810	0.3830
<b>1.2</b>	0.3849	0.3869	0.3888	0.3907	0.3925	0.3944	0.3962	0.3980	0.3997	0.4015
<b>1.3</b>	0.4032	0.4049	0.4066	0.4082	0.4099	0.4115	0.4131	0.4147	0.4162	0.4177
<b>1.4</b>	0.4192	0.4207	0.4222	0.4236	0.4251	0.4265	0.4279	0.4292	0.4306	0.4319
<b>1.5</b>	0.4332	0.4345	0.4357	0.4370	0.4382	0.4394	0.4406	0.4418	0.4429	0.4441
<b>1.6</b>	0.4452	0.4463	0.4474	0.4484	0.4495	0.4505	0.4515	0.4525	0.4535	0.4545
<b>1.7</b>	0.4554	0.4564	0.4573	0.4582	0.4591	0.4599	0.4608	0.4616	0.4625	0.4633
<b>1.8</b>	0.4641	0.4649	0.4656	0.4664	0.4671	0.4678	0.4686	0.4693	0.4699	0.4706
<b>1.9</b>	0.4713	0.4719	0.4726	0.4732	0.4738	0.4744	0.4750	0.4756	0.4761	0.4767
<b>2.0</b>	0.4772	0.4778	0.4783	0.4788	0.4793	0.4798	0.4803	0.4808	0.4812	0.4817
<b>2.1</b>	0.4821	0.4826	0.4830	0.4834	0.4838	0.4842	0.4846	0.4850	0.4854	0.4857
<b>2.2</b>	0.4861	0.4864	0.4868	0.4871	0.4875	0.4878	0.4881	0.4884	0.4887	0.4890
<b>2.3</b>	0.4893	0.4896	0.4898	0.4901	0.4904	0.4906	0.4909	0.4911	0.4913	0.4916
<b>2.4</b>	0.4918	0.4920	0.4922	0.4925	0.4927	0.4929	0.4931	0.4932	0.4934	0.4936
<b>2.5</b>	0.4938	0.4940	0.4941	0.4943	0.4945	0.4946	0.4948	0.4949	0.4951	0.4952
<b>2.6</b>	0.4953	0.4955	0.4956	0.4957	0.4959	0.4960	0.4961	0.4962	0.4963	0.4964
<b>2.7</b>	0.4965	0.4966	0.4967	0.4968	0.4969	0.4970	0.4971	0.4972	0.4973	0.4974
<b>2.8</b>	0.4974	0.4975	0.4976	0.4977	0.4977	0.4978	0.4979	0.4979	0.4980	0.4981
<b>2.9</b>	0.4981	0.4982	0.4982	0.4983	0.4984	0.4984	0.4985	0.4985	0.4986	0.4986
<b>3.0</b>	0.4987	0.4987	0.4987	0.4988	0.4988	0.4989	0.4989	0.4989	0.4990	0.4990