



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS**

***“SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL DE ALEACIONES Fe-
Cr-C CON ADICIONES DE BORO Y SU EVALUACIÓN
BAJO CONDICIONES DE DESGASTE”***

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA
Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES:**

Presenta:

M.C. RICARDO CORREA TERRAZAS

Asesor:

DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE

**Profesor Investigador Titular "C", Departamento de Fundición,
Instituto de Investigaciones Metalúrgicas. UMSNH.**

Co-asesor:

DR. EDGAR CARDOSO LEGORRETA

**Profesor Investigador Titular "C", Departamento de Materiales Compuestos,
Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia. UAEH.**

Morelia, Michoacán Febrero del 2011

CONTENIDO

RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	6
HIPÓTESIS	12
I.- REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	13
1.1.- Antecedentes Históricos de los Hierros Blancos Alto Cromo	13
1.2.- Solidificación de los Hierros Blancos (Diagrama Fe-Cr-C)	13
1.3.- Comparación entre Solidificación Convencional y Solidificación Direccional	17
1.3.1.- Solidificación Convencional	18
1.3.2.- Solidificación Direccional	18
1.3.3.- Anisotropía del Material	19
1.4.- Incremento de Propiedades en los Hierros Blancos Alto Cromo con Adición de Elementos Modificadores	19
1.4.1.- Características Fundamentales del Boro en Aleaciones de Hierro	22
1.5.- Tratamiento Térmico de Desestabilización de la Austenita en los Hierros Blancos Alto Cromo	28
1.5.1.- Precipitación de Carburos Secundarios	30
1.5.2.- Transformaciones Posteriores a la Desestabilización	31
1.6.- Comportamiento en Desgaste de los Hierros Blancos Alto Cromo	32
1.6.1.- Resistencia al Desgaste de los Hierros Blancos Alto Cromo	33
1.6.2.- Desgaste Abrasivo	34
1.6.3.- Desgaste Oxidativo	35
II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
2.1.- Obtención de las Aleaciones a Estudiar	39
2.1.1.- Fabricación del Material Experimental	39
2.1.2.- Condiciones de Tratamiento Térmico	43

2.2.- Preparación Metalográfica de las Aleaciones.....	44
2.2.1.- Seccionamiento de las Barras.....	44
2.2.2.- Desbaste y Pulido de Probetas.....	44
2.3.- Caracterización Microestructural de las Aleaciones.....	45
2.3.1.- Determinación del Contenido de Carburos Eutécticos.....	45
2.3.2.- Medición del Número y Tamaño de los Carburos Secundarios.....	46
2.3.3.- Determinación de las Diferentes Fases Presentes en las Aleaciones Mediante Difracción de Rayos-X.....	46
2.3.4.- Microanálisis por EDS para el Análisis de la Segregación de los Elementos Aleantes y Modificadores.....	47
2.3.5.- Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión para el Análisis de la Interfase Carburo-Matriz y la Cinética de Nucleación y Crecimiento de Carburos Eutécticos.....	47
2.3.6.- Análisis Térmico Para Determinar el Rango de Solidificación del Hierro 17%Cr-2.5%C.....	48
2.4.- Propiedades Mecánicas.....	49
2.4.1.- Dureza y Microdureza de las Diferentes Fases Presentes en la Estructura de las Aleaciones.....	49
2.4.2.- Resistencia al Desgaste.....	50
2.4.2.1.- Caracterización de la Superficie Desgastada Mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos-X.....	51
2.4.2.2.- Determinación del Grado de Deformación de la Estructura por Debajo de la Superficie Desgastada por Microscopía Electrónica de Barrido.....	51
 III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
 3.1.- Composición Química.....	52
3.2.- Etapas Iniciales de Solidificación.....	52
3.3.- Solidificación Direccional.....	58
3.4.- Adición de Boro como Elemento Modificador en el Hierro Blanco 17% Cr – 2.5% C.....	60
3.5.- Tratamiento Térmico de Desestabilización de la Fase Austenita.....	69
3.6.- Comportamiento en Desgaste.....	81
3.6.1.- Desgaste Oxidativo como Principal Mecanismo de Desgaste.....	82

IV. – CONCLUSIONES..... 99
BIBLIOGRAFIA..... 101
Apéndice A..... 107

RESUMEN

A pesar de que el hierro blanco alto cromo es un material que se ha estado estudiando por los últimos 50 años, aún existe una amplia área de estudio para mejorar este tipo de aleaciones. Una de ellas es la complejidad del eutéctico austenita- M_7C_3 , ya que hasta el momento se ha obtenido éxito muy limitado en la modificación y manipulación de este eutéctico. En el presente trabajo se estudia el efecto que provoca el boro como elemento modificador del eutéctico austenita- M_7C_3 , en base al alto nivel de segregación que presenta durante la solidificación.

En esta investigación se analiza el efecto de adiciones de boro (menores a 195 ppm) en un hierro blanco alto cromo (17% Cr-2.5% C) solidificado direccionalmente. Debido al alto nivel de segregación durante la solidificación que presenta el boro se genera un sobre-enfriamiento constitucional en la austenita que modifica la velocidad de solidificación de la fase sub-líder (austenita), por lo que se presenta un cambio el mecanismo de solidificación, acompañado de un refinamiento de la microestructura del hierro. Se realizaron microanálisis de composición usando un microscopio electrónico de barrido, determinando la distribución química dentro de las fases que forman la microestructura, donde se observó que el boro segrega hacia la interfase austenita/carburo y este se encuentra principalmente disuelto en el carburo eutéctico, algunas veces formando un compuesto de boro. Utilizando análisis de imágenes con el programa SigmaScan V5 se encontró que conforme aumenta el contenido de boro disminuye la cantidad de matriz proeutéctica y existe un refinamiento microestructural debido al movimiento de la composición química de la aleación hacia el eutéctico, este movimiento del eutéctico es atribuido a la segregación del boro y al sobre-enfriamiento constitucional que modifica la velocidad de solidificación de la austenita eutéctica (fase sub-líder). El corrimiento del eutéctico fue corroborado por Análisis Térmico (AT) donde contenidos de 195 ppm de boro reducen el rango de solidificación de 120°C a 50°C. Por otro lado, se presentó un incremento en la fracción del volumen de carburos conforme se aumentó el contenido de boro, además se observa un refinamiento de la estructura, medido por la disminución del espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios; sin embargo, no se observó un incremento en el número de carburos.

Después de analizar múltiples temperaturas de tratamiento térmico en el hierro blanco 17% Cr, se encontró que a 825°C se presenta una mayor precipitación de carburos secundarios (M_7C_3), y aunque esta temperatura es relativamente baja, existe una mayor cantidad de carbono disponible para formar carburos debido a que la solubilidad del carbono en la austenita disminuye con la temperatura. Durante el tratamiento térmico de desestabilización de la austenita, la presencia del boro en la aleación actúa como un promotor en la precipitación de carburos secundarios, ya que se presentó un mayor número de carburos y de menor tamaño en las aleaciones con contenidos de boro. Adicionalmente, mediciones de austenita retenida indicaron que en la aleación con boro la cantidad de austenita retenida es mayor, esto debido a que el boro puede sustituir al carbono en la formación de los carburos secundarios, donde al final del tratamiento la matriz no tiene bajos niveles de carbono (como en el caso de la aleación sin boro), provocando que la temperatura de inicio de transformación de la martensita MS no se eleve significativamente y exista una menor transformación de austenita a martensita.

Ensayos de desgaste indicaron que la resistencia al desgaste por deslizamiento se mejora con la adición de boro en el hierro blanco 17% Cr, debido al refinamiento microestructural que provoca el boro en la aleación, además del aumento en la fracción del volumen de carburos de 28% a 39%. En cuanto a los hierros tratados térmicamente y analizados en desgaste se observa una elevada mejora en la resistencia al desgaste en la aleación con boro, ya que se tiene una matriz parcialmente transformada a martensita y reforzada con un gran número de carburos secundarios; el hecho de que se tengan mayores contenidos de austenita residual favorece la resistencia al desgaste ya que una matriz con cierta cantidad de austenita residual suave proporciona mejor soporte mecánico a los carburos.

INTRODUCCIÓN

Los hierros blancos colados aleados con cromo pueden ser descritos como un composito in situ que consta de algún carburo eutéctico del tipo $M_{26}C_6$, M_7C_3 ó M_3C ^[1] dependiendo del contenido de cromo en la aleación, dicho carburo se encuentra formando una red tridimensional dentro de una matriz suave (comúnmente austenita en condiciones de colada y martensita en su mayoría después de un tratamiento térmico de desestabilización)^[2], Esa combinación de microestructuras hace a los hierros blancos colados aptos para aplicaciones donde la resistencia al desgaste por abrasión resulta primordial, de ahí que estas aleaciones están especialmente calificadas para aplicaciones de resistencia al desgaste por abrasión, donde la alta fracción del volumen de carburos, además de la tenacidad de la matriz contribuyen para una buena resistencia al desgaste por abrasión^[1-3].

La resistencia a la abrasión no es una propiedad específica de un metal o aleación, sin embargo involucra las condiciones bajo las cuales estos son utilizados, es decir, la habilidad del material para resistir la pérdida de peso debido a la abrasión depende en gran parte de su microestructura, la operación a la cual la pieza está sometida y el tipo y tamaño de material que está siendo removido, impactado o desbastado. En los hierros blancos colados los carburos presentes en la microestructura proveen la alta dureza que es necesaria para triturar o moler otros materiales sin sufrir una elevada degradación^[3]. Por otro lado, la estructura de la matriz que contiene los carburos, puede ser ajustada mediante el contenido de aleación y/o el tratamiento térmico para desarrollar el más efectivo balance entre costo y resistencia a la abrasión, así como la tenacidad requerida para soportar cargas de impacto repetidamente^[1].

En muchas ocasiones el criterio de valor de un material es la vida útil del mismo, en el caso de piezas con aplicaciones donde se involucran abrasión e impacto, la vida de un elemento puede estar limitada por su capacidad para soportar cargas de impacto repetidas sin fracturarse. En aplicaciones en las cuales las cargas de impacto no son severas la vida de una pieza colada dependerá de su capacidad para soportar el movimiento del medio abrasivo a lo largo de la superficie del metal con una pérdida de metal mínima. Los hierros blancos ofrecen una considerable versatilidad en propiedades para una variedad de aplicaciones de resistencia a la abrasión, ya que la composición de los hierros blancos utilizados para producir una pieza colada puede ser predeterminada, así como los tratamientos térmicos específicos para

desarrollar la distribución de carburos secundarios que precipitaran debido al tratamiento térmico, mismo que determina la microestructura de la matriz que proporcionará un máximo servicio de vida y efectividad en costos^[1].

Muchos de los hierros blancos designados para aplicaciones de resistencia a la abrasión caen dentro de la categoría de hierros de alta aleación pero los hierros blancos sin aleación comúnmente son producidos y proveen un servicio satisfactorio donde el material de abrasión no es fino y donde la sustitución de piezas no es frecuente o no es cara. Todos los hierros blancos aleados contienen cromo para prevenir la formación de grafito y para asegurar la estabilidad de los carburos en la microestructura, además contienen la adición de otros elementos como: níquel, molibdeno, cobre o combinaciones de esos metales para prevenir o minimizar la formación de perlita en la microestructura^[2,4].

Debido a que la aplicación de los hierros blancos se encuentra en elementos donde el principal requerimiento es la resistencia al desgaste estos materiales son clasificados según la ASTM A532^[4] en hierros blancos resistentes a la abrasión de acuerdo a la composición química y la dureza (Tabla 1.1 y Tabla 1.2).

TABLA 1.1 Composición de hierros colados resistentes a la abrasión según en especificaciones ASTM A532

Clase	Tipo	Designación	Carbón	Manganeso	Silicio	Níquel	Cromo	Molibdeno
I	A	Ni-Cr-HC	3,0 a 3,6	1,3 max	0,8 max	3,3 a 5,0	1,4 a 4,0	1,0 max
I	B	Ni-Cr-LC	2,5 a 3,0	1,3 max	0,8 max	3,3 a 5,0	1,4 a 4,0	1,0 max
I	C	Ni-Cr-GB	2,9 a 3,7	1,3 max	0,8 max	2,7 a 4,0	1,1 a 1,5	1,0 max
I	D	Ni-Hi Cr	2,5 a 3,6	1,3 max	1,0 a 2,2	5,0 a 7,0	7,0 a 11,0	1,0 max
II	A	12% Cr	2,4 a 2,8	0,5 a 1,5	1,0 max	0,5 max	11,0 a 14,0	0,5 a 1,0
II	B	15% Cr-Mo-LC	2,4 a 2,8	0,5 a 1,5	1,0 max	0,5 max	14,0 a 18,0	1,0 a 3,0
II	C	15% Cr-Mo-HC	2,8 a 3,6	0,5 a 1,5	1,0 max	0,5 max	14,0 a 18,0	2,3 a 3,5
II	D	20% Cr-Mo-LC	2,0 a 2,6	0,5 a 1,5	1,0 max	1,5 max	18,0 a 23,0	1,5 max
II	E	20% Cr-Mo-HC	2,6 a 3,2	0,5 a 1,5	1,0 max	1,5 max	18,0 a 23,0	1,0 a 2,0
III	A	25% Cr	2,3 a 3,0	0,5 a 1,5	1,0 max	1,5 max	23,0 a 28,0	1,5 max

TABLA 1.2 Requerimientos mecánicos de especificaciones ASTM A532

Clase	Tipo	Designación	Dureza Brinell				Sección típica de espesor, max mm
			Colada en	Colada de	Cuando		
			Arena min	Enfriamiento min	Dureza min	Ablandada max	
I	A	Ni-Cr-HC	550	600			200
I	B	Ni-Cr-LC	550	600			200
I	C	Ni-Cr-GB	550	600			75
I	D	Ni-Hi Cr	550	500	600	400	300
II	A	12% Cr	550		600	400	25
II	B	15% Cr-Mo-LC	450		600	400	100
II	C	15% Cr-Mo-HC	550		600	400	75
II	D	20% Cr-Mo-LC	450		600	400	200
II	E	20% Cr-Mo-HC	450		600	400	300
III	A	25% Cr	450		600	400	200

A partir de la clasificación de acuerdo a la composición química de la Tabla 1.1 los hierros blancos se dividen a su vez en dos grandes grupos^[1]:

a).- Hierros Blancos bajo Cromo Ni-Cr (clase I): grupo de bajo cromo con 1 a 4% de cromo y 3 a 5% de níquel con contenidos del 7 al 11% de cromo. El primer hierro blanco de alta aleación en lograr importancia industrial fue el níquel-cromo, de tipos martensíticos con un contenido de carbono en el rango de 2.5 a 3.6%, estos hierros son comúnmente identificados como *Ni-Cr*. Por muchos años estos fueron los materiales más efectivos en costo para uso en desgaste. En este tipo de hierros, el níquel es el elemento de aleación principal en el material, debido a que su presencia de 3.3 a 7% es efectiva para suprimir la transformación de la matriz austenítica a perlítica, y asegurando una estructura final de martensita o austenita y una red de carburos eutécticos del tipo M_3C . El cromo está incluido en la composición en niveles de 1.4 a 3.5% para asegurar que los hierros solidifiquen con el exceso de carbón en forma de carburos estables y contrarresten el efecto de grafitización del níquel. La combinación de los carburos y la matriz martensítica desarrollan excelente resistencia a niveles de baja y media abrasión^[1,3].

b).- Hierros Blancos de alto Cromo (clase II y III): contienen de 14 a 28% de cromo con 1 a 3% de molibdeno, algunas veces más fuertemente aleados con adiciones de níquel o cobre. Una tercera pero menor categoría comprende los hierros blancos con 25 a 28% de cromo donde el tipo de carburo que se forma comúnmente es el tipo $M_{26}C_6$.

En la clasificación clase II generalmente aleaciones hipoeutécticas, ya que comercialmente se fabrican con un contenido de carbón entre 2.5 y 4 %. La estructura obtenida en condiciones de colada consta de una matriz dendrítica de austenita rodeada de carburos eutécticos de interdendríticos de cromo del tipo M_7C_3 .

Las propiedades de este tipo de materiales son: su alta dureza, que da la principal característica de resistencia al desgaste debido a la gran cantidad de carburos de cromo que están presentes en el material, además cuentan con una moderada tenacidad de fractura debido a la matriz de austenita^[1,3]. El uso práctico de los hierros blancos aleados con cromo es donde se requiere una elevada resistencia al desgaste por abrasión, tal es el caso de la aplicación en la minería y transporte de minerales tales como el triturado, molienda y bombeo de minerales^[3], sin embargo, en muchas ocasiones es necesario aumentar la resistencia al desgaste y esta puede ser incrementada por el aumento de la fracción del volumen de carburo eutéctico en la aleación, pero a costo de la disminución en la tenacidad de fractura, lo que resulta en un material más duro, pero mucho más frágil, ya que el material consta de una red interconectada de carburos por donde el inicio de una grieta se propagara a lo largo de dichos carburos, por lo tanto muchas veces en lugar de mejorar la resistencia al desgaste esta se deteriora. Debido a la gran problemática que involucra el balance entre volumen de carburos y la tenacidad de fractura del material para mejorar la resistencia al desgaste se ha realizado investigación de estos materiales para aumentar la resistencia al desgaste sin deteriorar la tenacidad de fractura.

Durante la aplicación de un hierro blanco colado aleado con cromo una proporción alta de carburo es requerida para maximizar la resistencia al desgaste, así que muchas investigaciones proponen aumentar la tenacidad a través de la modificación de la estructura del carburo eutéctico^[5-8] y la red tridimensional que forma dentro del material, entre los atributos de los carburos los cuales se intentan manipular para proveer de tenacidad al hierro blanco se incluyen la fracción del volumen de carburos^[5-6], su tamaño^[7-8], el espaciamiento entre ellos y su morfología^[7]. Muchas técnicas y métodos de procesamiento se han utilizado para mejorar las propiedades de resistencia al desgaste y tenacidad en este tipo de aleaciones, tales como solidificación rápida^[9-10], por medio de estas técnicas se han logrado obtener estructuras muy refinadas, carburos eutécticos de tamaño pequeño y uniformemente distribuidos, además de una gran discontinuidad de la fase carburo. Sin embargo, los procesos resultan demasiado caros para aplicaciones industriales y se limitan a piezas de tamaño pequeño. Por lo tanto, se requiere de más investigación en los procesos tradicionales de manufactura y aleación.

Se han hecho adiciones químicas para modificar la estructura eutéctica durante la solidificación^[11-21] aunque con éxito muy limitado. Se han realizado investigaciones intentando proveer de resistencia al desgaste a hierros blancos alto cromo probando diferentes elementos formadores de carburos tales como tungsteno, vanadio, titanio y niobio^[22-32]. Adicionalmente, con el uso de estos elementos formadores de carburos se obtienen composites en los hierros durante la solidificación y estos actúan como nucleantes de la austenita ya que son la primera fase en solidificar, además de la formación de otro tipo de carburos, tales como NbC^[21,31], VC^[30,31] y TiC^[31-32] han sido asociados con la formación de carburos más finos y redondeados.

Otras líneas de investigación para mejorar los hierros blancos se enfocan al estudio de elementos que segregan durante la solidificación y que presentan cambios importantes en las propiedades del material. Schon y Sinatora^[33] explican el movimiento de la composición de un hierro blanco alto cromo hacia la composición eutéctica en función del grado de segregación de silicio hacia la periferia de las dendritas. La disolución de silicio en el hierro líquido durante el proceso de solidificación incrementa la actividad del carbono y promueve su precipitación ya sea como grafito, en ausencia de elementos formadores de carburos, tal es el caso del hierro gris o nodular; o en forma de carburos como en el caso de hierros blancos alto-cromo. El efecto del silicio en hierros colados se ha reportado muy ampliamente por su relación en el contenido de carbón equivalente (CE). Se ha observado en diferentes hierros colados (grises, nodulares, blancos) que el silicio baja el punto eutéctico en el diagrama Fe-C en 1/3 de su contenido; entonces, se ha establecido la relación $CE = \%C + 1/3(\%Si)$. Se cree que tal efecto es debido al efecto segregante del silicio ya que una característica importante del silicio, es su tendencia a segregarse. En un estudio de un hierro blanco alto-cromo con 0.3% Si, Dupin *et al*^[25] encontraron que el silicio aumentaba desde el centro hacia la periferia en dendritas proeutéticas. Resultados similares a estos fueron también reportados por Ogi *et al*^[34] en un hierro con 9.5% Cr y 2.6% Si.

Por otro lado, el efecto modificante mediante elementos de las tierras raras en este tipo de aleaciones está bien documentado^[13,18,20]. Se ha observado un cambio en la morfología de los carburos eutécticos, particularmente en hierros bajo cromo, cuando se adicionan elementos de las tierras raras y el mecanismo se explica por un eutéctico divorciado. En este caso, la concentración de soluto adelante de la interfase sólido-líquido en el eutéctico cubre la fase

carburo impidiendo su libre crecimiento y genera un sobre-enfriamiento en la fase austenita promoviendo o acelerando su crecimiento que en turno envuelve al carburo. En un estudio de un hierro con adiciones de 0.5% de mischmetal (una mezcla de elementos de las tierras raras), Liang y Su^[13] reportaron un cambio en la fase líder de cementita a austenita, con ello encontraron que la formación de carburos eutécticos resultaba más aislada que en hierros sin adiciones.

HIPÓTESIS

En base a los estudios que se han hecho en los hierros blancos para mejorar sus propiedades mecánicas mediante la adición de elementos con cierto nivel de segregación durante la solidificación^[13,14,17,18,20,35] y tomando en cuenta el alto grado de segregación que presenta el boro durante la solidificación (estudiado principalmente en aceros); durante la realización de este trabajo de investigación se propone estudiar la adición sistemática de boro como elemento modificador del eutéctico austenita/carburo en un hierro comercial clase II tipo B. Con la adición de este elemento se espera promover una zona sobre-enfriada constitucionalmente delante de la interfase sólido-líquido durante la solidificación y de esta manera se espera cambie la microestructura de la aleación por efecto de ese sobre-enfriamiento constitucional provocado principalmente por la segregación del boro. El análisis está enfocado al eutéctico *austenita-M₇C₃*. Este tipo de estudios son más factibles si se utilizan técnicas de solidificación direccional; con esto se espera generar información que nos lleve al diseño de aleaciones con resistencias al desgaste y tenacidades de fractura superiores.

I.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1.- Antecedentes Históricos de los Hierros Blancos Alto Cromo.

Los hierros blancos alto cromo fueron descubiertos alrededor del año de 1915, el descubrimiento fue hecho por Frederick Becket^[36] un metalurgista Inglés en los laboratorios de Investigación en las Cataratas del Niagara de la Compañía Electro Metalurgia. Su objetivo era desarrollar nuevos materiales con aplicación en aceros para herramientas basados en cromo. Este trabajo fue inicialmente planeado para contrarrestar posibles contracciones de aleaciones críticas en la manufactura de aceros para herramientas durante la primera guerra mundial y no con el propósito de mejorar los hierros blancos aleados con cromo. Aunque vestigios arqueológicos demuestran que el hierro blanco ya había sido utilizado por los chinos en el año 400 A.C. en implementos con aplicación en la agricultura, Becket se adjudicó ser el primer investigador en descubrir y caracterizar el primer hierro blanco alto cromo y en 1916 describió las características y aplicaciones de este material en la patente U.S. 1,245,552^[36]. La aleación blanca alto cromo de esa investigación fue designada como menos frágil que la no aleada, teniendo como resultado adicional una mayor dureza, así como una excelente resistencia a la corrosión.

1.2.- Solidificación de los Hierros Blancos (Diagrama Fe-Cr-C).

Los hierros blancos alto cromo están basados en el sistema ternario Fe-Cr-C. Jackson^[37] fue uno de los primeros investigadores en estudiar sistemáticamente esta aleación y analizó la superficie líquida de la austenita. El diagrama tri-dimensional del sistema metaestable Fe-Cr-C de Jackson elaborado en 1970 ha sido muy citado y es mostrado en la figura 1.1. Las aleaciones comerciales alto-cromo generalmente contienen elementos de aleación adicionales tales como molibdeno, níquel, cobre y manganeso^[1,2,4], lo cual modifica el comportamiento de solidificación y la cantidad de fases presentes en la aleación. Por ejemplo, adiciones de molibdeno contribuyen a incrementar la templabilidad y evitar la formación de perlita; en tal caso, sería necesario un análisis del sistema cuaternario. Sin embargo, los contenidos de cromo y carbono son los principales parámetros que describen el camino de solidificación de los hierros blancos alto cromo y el sistema ternario Fe-Cr-C es utilizado para describir las primeras etapas de solidificación de cualquier aleación comercial de este tipo.

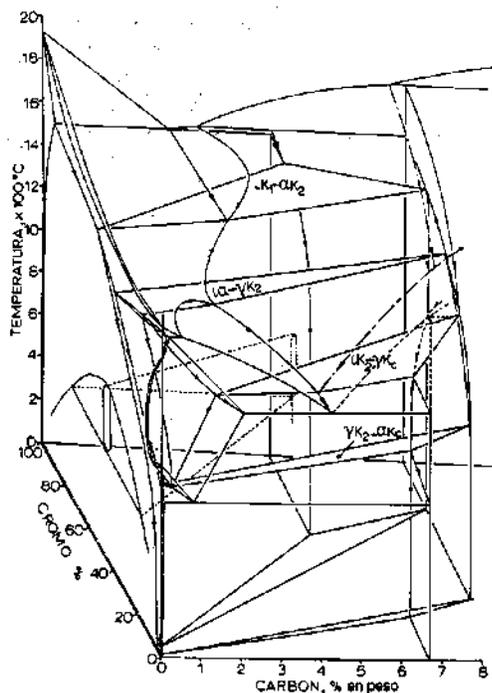


Figura 1.1 Esquina rica en hierro del diagrama constitucional metaestable tridimensional Fe-Cr-C, de acuerdo con Jackson^[37].

El diagrama de Jackson ha sido revisado por Chicco y Thorpe^[38] utilizando técnicas más refinadas y elementos más puros. Chicco y Thorpe en 1985 obtuvieron la superficie líquida del sistema metaestable Fe-Cr-C mostrada en la figura 1.2. El rectángulo súper impuesto sobre el diagrama indica el área de composiciones para la mayoría de las aleaciones comerciales. De acuerdo a esto, las composiciones más comunes van de 1.8 a 3.5% de carbono y de 12 a 30% de cromo. Bajo esas condiciones, la mayoría de las aleaciones son hipoeutécticas y el camino de solidificación es el siguiente: la solidificación empieza con la formación de dendritas primarias de austenita que crecen y rechazan carbono hacia las regiones interdendríticas; a medida que la solidificación progresa, la temperatura disminuye y el líquido remanente se enriquece en carbono hasta que alcanza la composición eutéctica indicada por la línea U_1-U_2 en el diagrama, donde a esta temperatura ocurre la reacción eutéctica 1.1



Donde M representa la especie metálica y es comúnmente hierro y cromo. Las aleaciones hipereutécticas, solidifican primero en el área del carburo M_7C_3 . Aquí se forman grandes carburos primarios seguidos por la reacción eutéctica. La mayoría de los hierros blancos alto cromo solidifican completamente dentro de la región eutéctica^[38].

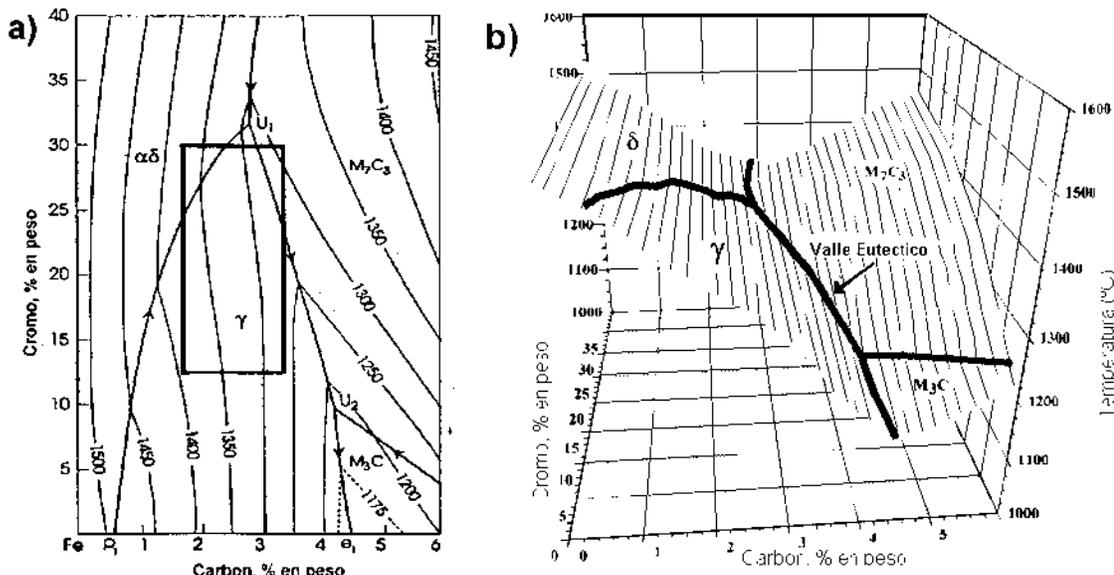


Figura 1.2 Superficie líquida de la esquina rica en hierro del diagrama metaestable Fe-Cr-C (a) y la superficie líquida en 3D de la esquina rica en hierro del diagrama metaestable Fe-Cr-C (b) de acuerdo con Chicco y Thorpe^[38].

En la figura 1.2 se puede observar que a medida que el contenido de cromo incrementa, el contenido de carbono en la composición eutéctica disminuye. También es evidente que cuando el contenido de cromo cae por debajo de 10%, la reacción eutéctica descrita en la ecuación (1.1) ya no ocurre y que el tipo de carburo que se forma es el M_3C .

Aunque la austenita que se forma durante la solidificación no es estable a temperatura ambiente, la estructura que se obtiene comúnmente en condiciones de colada es una matriz de austenita metaestable. De acuerdo a Pearce^[39] una matriz completamente austenítica se obtiene a temperatura ambiente cuando:

- i).* La temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s está por debajo de la temperatura ambiente.
- ii).* Se adicionan suficientes elementos de aleación para evitar la formación de perlita durante el enfriamiento.

iii). El enfriamiento es lo suficientemente rápido que la precipitación de carburos secundarios es evitada. Esta precipitación, si ocurriera, disminuiría el contenido de aleantes disueltos en la matriz, lo que elevaría la temperatura M_s .

Comúnmente, la temperatura M_s esta ligeramente por arriba de la temperatura ambiente, mientras que la temperatura de fin de transformación martensítica M_f está por debajo. Esto produce algo de transformación durante el enfriamiento de manera que la martensita puede estar presente en una matriz predominantemente austenítica en condiciones de colada^[39].

A medida que el contenido de cromo incrementa, el rango de contenidos de carbono que producirán una matriz austenítica a temperatura ambiente incrementa. Velocidades de enfriamiento rápidas, que pueden obtenerse en secciones muy delgadas, también permiten un mayor rango de composiciones para producir estructuras austeníticas a temperatura ambiente^[40]. La microestructura típica de colada de los hierros blancos alto cromo hipoeutécticos consiste de dendritas de austenita (con una posible transformación parcial a martensita, perlita o bainita) y un eutéctico interdendrítico de carburos y austenita parcialmente transformada, a medida que la composición de la aleación se acerca a la composición eutéctica, esta aleación tendrá muy poca región dendrítica^[40] y tendrá en gran medida una estructura eutéctica.

Un ejemplo de la microestructura típica de un hierro blanco alto cromo es la del hierro 17% Cr, 2.6% C, 2%Ni y 2% Mo colado en arena se muestra en la figura 1.3. La micrografía óptica, muestra que la estructura es principalmente austenítica con algo de martensita en la periferia de los carburos eutécticos y en la matriz eutéctica. La presencia de los carburos de cromo producen una excelente resistencia a la abrasión, y consecuentemente, estas aleaciones son utilizadas donde el principal requerimiento es la estabilidad en ambientes agresivos, incluyendo la industria de la minería y procesamiento de minerales, la producción de cemento y papel, y las industrias manufactureras de acero^[3].

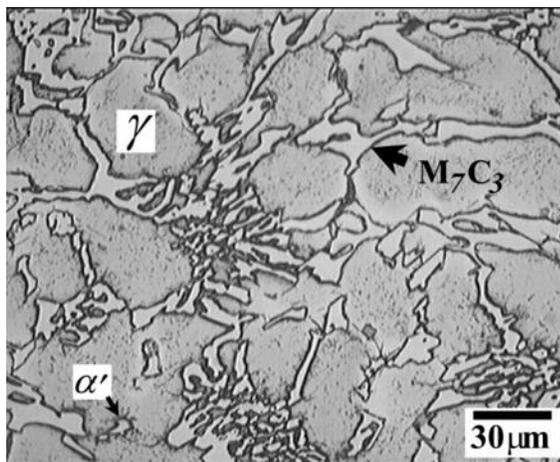


Figura 1.3.- Microestructura de un hierro colado en arena de composición 17% Cr 2.5% C, 2 Mo y 2 Ni conteniendo carburos eutécticos (M_7C_3) en una matriz de austenita (γ), con algo de martensita (α') formada alrededor de los carburos eutécticos. Muestra atacada con reactivo Villela por 45 segundos.

1.3.- Comparación entre Solidificación Convencional y Solidificación Direccional.

Con la finalidad de estudiar el efecto del boro en los hierros blancos alto cromo, tanto en su microestructura y propiedades mecánicas, como su localización dentro del material, debido al efecto segregante del boro en aleaciones de hierro ya reportado por algunos trabajos^[41-43], se ha planteado un diseño experimental el cual contempla emplear ensayos de solidificación direccional, esto facilita el estudio ya que variando el gradiente de temperatura G y la velocidad de solidificación R se pueden obtener estructuras que pueden ir desde el crecimiento celular hasta el crecimiento totalmente dendrítico, donde además la microestructura queda orientada en una dirección, y por lo tanto, es más fácil observar las regiones eutécticas donde se encuentran los elementos altamente segregantes como es el caso del cromo, carbón y boro. En un material solidificado de manera convencional donde todos los granos se encuentran orientados aleatoriamente, y tanto el gradiente de temperatura G , como la velocidad de solidificación R no se pueden modificar, es difícil estudiar los perfiles de segregación, ya que siempre se tendrá el mismo frente de solidificación y segregación de los elementos presentes, de tal manera la aleación tendrá una estructura de mayor complejidad, comparada con una estructura solidificada direccionalmente.

Para aclarar un poco más lo que es la solidificación convencional y solidificación direccional es necesario tener en cuenta las características de cada una y poder así tener una idea más clara del porque se esta proponiendo el estudio de las adiciones de boro utilizando solidificación direccional, en los siguientes apartados se describen sus principales características y diferencias.

1.3.1.- Solidificación Convencional.

Las propiedades mecánicas de una pieza colada de forma convencional son afectadas por variables de proceso, las cuales pueden influenciar la microestructura. Los cambios en algunos de esos parámetros, tratamientos térmicos subsecuentes y pequeñas alteraciones en composición pueden mejorar el comportamiento de la aleación.

Durante la colada existen parámetros críticos los cuales pueden ser variados para optimizar las propiedades mecánicas. Viatour *et al*^[44] identificaron esos parámetros como el tiempo en que la aleación se encuentra líquida, el tiempo de solidificación y el tiempo de post-solidificación, sin embargo existen otros parámetros como la temperatura de vaciado del metal y el precalentamiento del molde. La utilización de inoculantes, así como la vibración del molde pueden influenciar significativamente la microestructura y las propiedades. Experimentalmente es difícil manipular todos esos parámetros para variar el tamaño, forma y distribución de las características microestructurales tales como granos, dendritas, carburos, precipitados, eutécticos y poros. Consecuentemente es importante el control de las condiciones de colada y es necesario obtener información detallada de la influencia de estos parámetros en las propiedades mecánicas.

1.3.2.- Solidificación Direccional.

La solidificación direccional se puede definir como la alineación de la microestructura con los granos aproximadamente paralelos a la dirección $\langle 100 \rangle$. Los parámetros críticos para mantener una estructura alineada son: el gradiente de temperatura de la interfase sólido/líquido G y la velocidad de solidificación R , la cual puede ser controlada variando la velocidad de salida del horno^[45].

1.3.3.- Anisotropía del Material.

La estructura granular de la colada convencional y solidificación direccional son mostradas en la figura 1.4. Para la colada convencional los granos se encuentran orientados al azar, sus propiedades son consideradas generalmente como isotropicas, es decir que para una dirección dada un número representativo de granos es expuesta. En los materiales solidificados direccionalmente, la dirección $\langle 100 \rangle$ usualmente es aproximada a la dirección de solidificación y perpendicular a la zona por la cual se extrae el calor (algunas veces es posible observar otras direcciones dependiendo de la dirección de extracción del calor)^[45].

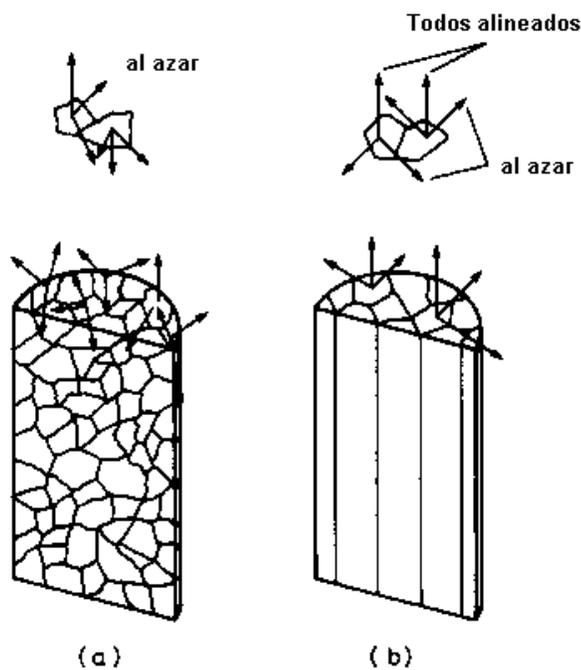


Figura 1.4.- Diferentes estructuras: en la colada convencional los granos se encuentran orientados al azar en todas sus direcciones (a), en la solidificación direccional los granos se encuentran alineados en la dirección $\langle 100 \rangle$ (b)^[45].

1.4.- Incremento de Propiedades en los Hierros Blancos Alto Cromo con Adición de Elementos Modificadores.

La complejidad de los sistemas tribológicos comúnmente encontrados en servicio requiere una apreciación clara de la relación entre la microestructura y las resistencias a la abrasión e impacto. Así, el comportamiento de un componente de hierro blanco alto cromo en una aplicación dada, no solo es función de la microestructura y propiedades del material,

además es función de las condiciones operantes que determinan la combinación de abrasión, impacto y corrosión que pueden ser experimentados en servicio^[3].

Las propiedades de resistencia al desgaste y la tenacidad de fractura son entonces los principales parámetros a considerar en el diseño de este tipo de aleaciones. El alto volumen de carburos eutécticos que generalmente se encuentra en la estructura (10-45%) juega un papel muy importante en la tenacidad de fractura de estos hierros. Por ejemplo, se sabe que la tenacidad disminuye a medida que incrementa el contenido de carburos^[7]. Como ya se mencionó antes, una posible estrategia para mejorar la tenacidad de los hierros blancos, así como su resistencia al desgaste en situaciones específicas, es el refinamiento de la estructura de carburos eutécticos, produciendo carburos más finos, regulares y menos interconectados. Para este propósito se han seguido varias estrategias, como enfriamientos rápidos^[9-10], además se han utilizado elementos de aleación para modificar la estructura del carburo eutéctico^[11-12,13-20]. Estos estudios han tenido diferentes grados de éxito, sin embargo, todos han encontrado que la tenacidad puede ser incrementada disminuyendo la proporción de carburos, disminuyendo su tamaño, incrementando el espaciamiento entre ellos y globulizándolos.

Se han utilizado muchas técnicas y métodos de procesamiento para mejorar las propiedades de resistencia al desgaste y tenacidad en este tipo de aleaciones, sin embargo donde se han obtenido mejores resultados es mediante solidificación rápida, metalurgia de polvos, fusión con láser, entre otras. Por medio de estas técnicas se han logrado obtener estructuras muy refinadas, carburos eutécticos de tamaño pequeño y uniformemente distribuidos, además de una gran discontinuidad de la fase carburo. Sin embargo, los procesos resultan demasiado caros para aplicaciones industriales y se limitan a piezas de tamaño pequeño. Por lo tanto, se requiere de más investigación en los procesos tradicionales de manufactura y aleación.

La adición de elementos con cierto nivel de segregación durante la solidificación, como es el uso de altos contenidos de silicio se han investigado, produciendo resultados contradictorios; por ejemplo, Shen y Zhou^[14] reportan el refinamiento de carburos y un cambio en la morfología de placas alargadas a una forma tipo “chunky”, para contenidos de 2.5% Si en solidificación direccional. En este caso, se cree que la presencia de silicio promueve la precipitación de carbono durante la formación de austenita primaria, por lo que se forman más

núcleos de carburo eutéctico en el líquido. El cambio en morfología encontrado es explicado como una función del frente de crecimiento eutéctico. Estos autores asumen que en los hierros sin silicio, la velocidad de crecimiento del carburo en su dirección preferencial, excede la velocidad de crecimiento de la austenita y que la austenita crece con un frente común con el carburo como fase líder creando un crecimiento débilmente acoplado. En hierros con adiciones de silicio, se crea una región rica en silicio en el frente de crecimiento por segregación y la temperatura de líquidus es disminuida. Entonces se requiere un mayor sobre-enfriamiento para el crecimiento, y por lo tanto, consideran que el silicio inhibe el crecimiento de los carburos. En contraste, Laird y Powell^[17,35] reportan que el silicio inhibe la nucleación de carburos pero que no afecta su posterior crecimiento, y que durante la solidificación eutéctica se obtienen menos carburos y más largos. Estos autores afirman que el silicio causa súper saturación de carbono en austenita. Pero consideran que tal súper saturación proveería la energía de activación para el crecimiento de los carburos o bien, la nucleación de carburos secundarios en el estado sólido. Sin embargo, consideran que el silicio debe tener un efecto sobre el crecimiento de los carburos eutécticos ya que se observa una disminución en su íter conectividad cuando se adiciona 1.5% Si.

Por su parte, el boro es otro elemento que podría funcionar como un buen modificador de la estructura eutéctica, y el cual es motivo del presente trabajo. En algunas investigaciones se ha observado que el boro tiene cierto efecto en los hierros blancos^[11-12,46], aunque esté no ha sido estudiado con profundidad ni de manera sistemática, se cree que el boro disminuye la solubilidad de carbono en la austenita produciendo así un incremento en núcleos para la precipitación de carburos, y por tanto, un incremento en el número de carburos y de menor tamaño^[46]. El efecto altamente segregante del boro estudiado en aceros principalmente^[41-43,46-50] hace pensar que tiene un efecto similar al del silicio, este efecto lo han mostrado Schon y Sinatora^[33] en función del grado de segregación de silicio hacia la periferia de las dendritas, donde se genera una región rica en silicio en el frente de crecimiento por segregación y la temperatura de líquidus es disminuida. Por lo tanto, se experimenta un desplazamiento de la composición eutéctica por efecto de esta adición. Este efecto podría estar ocurriendo si se adiciona boro en este material.

1.4.1.- Características Fundamentales del Boro en Aleaciones de Hierro.

Por décadas el elemento no metálico boro ha sido utilizado como un elemento de aleación muy interesante, más particularmente debido al efecto general de aumento en el

endurecimiento en el acero^[41,51-52]. Una de las ventajas de la adición del boro en el acero es la solubilidad en solución sólida y las pequeñas cantidades necesarias para generar el efecto de endurecimiento (no mayor a 70 ppm) por el posterior procesamiento, una posible desventaja, es su adecuada adición durante la fusión para evitar pérdidas, además de que es un elemento costoso.

Quizá uno de los primeros reportes científicos del efecto del boro en los aceros, es aquel realizado por Tschieschewsky en 1917^[51]. Este autor únicamente remarcaba el efecto de endurecimiento que este elemento produce en el hierro, así como la formación de partículas que él solo llamó boruros, pues su identificación estequiométrica era casi imposible para aquellas épocas. No se tenía una idea clara del nivel de solubilidad sólida de boro en el hierro, ni del grado de segregación que este elemento experimenta, y mucho menos su efecto real en las propiedades del acero.

Hoy existen muchas técnicas y equipos comerciales que permiten analizar el boro en el acero y así poder explicar su efecto. La dificultad de detección de boro radica en que es un elemento muy ligero, y su presencia en aceros es generalmente de tan solo unas cuantas partes por millón (ppm) y la determinación de distribución de este elemento por las técnicas tradicionales de EDS en microscopios electrónicos es complicada.

Una manera de determinar el contenido de boro en solución en la matriz de hierro consiste en disolver la muestra mediante ácidos, posteriormente se aplica un gel (Sephadex G-25) en un flujo continuo a través de una columna donde el boro es adsorbido de la matriz^[53]. Dicho flujo se acopla a un detector de fluorescencia que determina los contenidos de este elemento; se pueden detectar cantidades de hasta una ppm en solo 10 minutos con un alto grado de confiabilidad.

Otras técnicas^[54] utilizan irradiación de neutrones, con lo que se determina claramente la segregación del boro hacia los límites de grano, y además se determina la presencia de este elemento en partículas como inclusiones y formando los boruros. Sin embargo, la técnica más completa^[55] consiste en irradiar con iones de Cs^+ una pequeña muestra del material con cierta energía; esta irradiación ioniza los elementos presentes, los cuales pueden ser detectados con una alta confiabilidad, particularmente si son elementos ligeros. En el caso particular del boro, lo resaltable de esta técnica es que el programa puede distinguir entre las diferentes fases del

boro; es decir, si se encuentra en solución sólida, segregado en los límites de grano, formando borocarburos, óxidos o boronitruros.

El efecto más benéfico del boro en los aceros es cuando se encuentra en solución sólida, ya que de esta manera aumenta la templabilidad del material; sin embargo, también es muy conocido su alto grado de segregación hacia los límites de grano, lo que afecta las posteriores transformaciones en estado sólido. Esta segregación hacia los límites de grano en los aceros ha sido llamada de *no-equilibrio*^[47]; difiere con la segregación de equilibrio en el espesor de la capa enriquecida o segregada en los límites de grano. El espesor de la capa segregada en equilibrio es de tan solo un nanómetro (nm) y está confinada a unas cuantas capas de átomos, mientras que el espesor de la capa para una segregación de no-equilibrio es de 2 o más nm y representa varios cientos de capas atómicas, por lo que se presenta además un perfil de concentración. La ocurrencia de esta segregación hacia los límites de grano produce la precipitación de partículas ricas en boro.

El tipo de partículas que se presentan varía en función de las condiciones de procesamiento y de temperatura utilizadas para diferentes aceros. Por ejemplo, durante el enfriamiento continuo de aceros C-Mn, Gárlipp *et al*^[56] encontraron que el boro en el acero resulta en la formación de precipitados $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ en los límites de grano. Esto está relacionado a las concentraciones de boro, temperaturas de temple, velocidad de enfriamiento y pureza del acero. Sin embargo, también encontraron que la segregación de boro puede presentarse como BN, Fe_2B y óxidos.

Cuando el acero es solidificado rápidamente, como en el trabajo de Acosta *et al*^[57], donde se analiza la microestructura de polvos de acero solidificado rápidamente por atomización en una atmósfera de argón, se encuentra que la estructura de los polvos es dendrítica y que se presenta la formación del compuesto $\text{M}_{23}(\text{B,C})_6$. El mismo tipo de partícula que en el enfriamiento continuo de muchos aceros.

En procesos de borizado, por el contrario, el tipo de compuesto de boro que se forma como capa superficial varía dependiendo de la composición del acero que altera la cinética de difusión del boro y la formación de la estequiometría del compuesto. Campos *et al*^[58] evaluaron la cinética de formación de fases FeB y Fe_2B en dos distintos tipos de acero

sometidos a un proceso de borizado a altas temperaturas; ellos encontraron que la presencia de elementos de aleación obstaculiza la movilidad del boro y se favorece la formación de fases más pobres en boro Fe_2B . También encontraron que a más altas temperaturas y mayores tiempos de tratamiento, obviamente se favorece la formación de FeB . En otro trabajo, Campos *et al*^[48] extendieron su trabajo de borizado a hierros grises para estudiar la cinética de formación del compuesto de boro y los resultados son similares, la formación del compuesto Fe_2B como capa superficial.

Se sabe que la presencia de boro en aceros aumenta la templabilidad y se obtienen estructuras muy aciculares^[59] aun a velocidades de enfriamiento relativamente lentas^[60]. Esto ha sido muy explotado en la industria del acero; sin embargo, el boro también juega un papel importante en la velocidad de deformación que se aplica durante el procesamiento de dichos aceros presentando un endurecimiento más pronunciado al aumentar la velocidad de deformación. Un fenómeno importante es que la presencia de boro en solución sólida retarda la transformación de la fase austenita, mientras que los precipitados de boro en los límites de grano actúan como precursores para la formación de ferrita.

Este fenómeno ha sido explicado e incluso modelado por Akerstrom y Oldenburg^[52] mediante un modelo difusional. Este modelo analiza la descomposición de la austenita y es capaz de describir la nucleación y el crecimiento de la nueva fase. El modelo contempla el tamaño de grano austenítico, el efecto de la composición, el efecto de la temperatura y el efecto de la fracción formada de la nueva fase; es decir, una vez formada una pequeña fracción de la nueva fase, su posterior nucleación y crecimiento se ve reducido por la propia presencia de esta. Se sabe que el boro aumenta la templabilidad del acero al retardar la nucleación heterogénea de la ferrita en los límites de grano de la austenita. Una explicación común a este fenómeno es la reducción de la energía inter-facial cuando el boro se segrega hacia los límites de grano de la austenita. Esto implica que la presencia de boro aumenta el tiempo de incubación para la formación de ferrita y baja la velocidad de nucleación una vez que ya se ha formado algo de ferrita. La presencia de altas cantidades de boro conduce a la formación de boruros en los límites de grano, los cuales se ha comprobado que ayudan a la nucleación de la ferrita. Por lo tanto, el boro adicionado debe estar en solución sólida ya que los óxidos o nitruros de boro presentan un efecto contrario en la templabilidad, disminuyéndola. El boro es muy afín por el oxígeno y el nitrógeno, por lo tanto, con frecuencia se utilizan elementos como

aluminio y titanio para proteger al boro. Es decir, lo importante es mantenerlo en solución sólida.

Sin embargo, la solubilidad de boro en el hierro es muy baja. Aunque ha habido una controversia por mucho tiempo acerca de si los átomos de boro se disuelven en el hierro en forma intersticial o sustitucional. Diversas investigaciones difieren en las posiciones de los átomos de boro en la red de austenita. Algunas líneas de investigación asumen que los átomos de boro se encuentran de manera intersticial en la red de hierro. A partir de una comparación del coeficiente de difusión del boro, carbono y nitrógeno, W.F Jandeska y J.E. Morral^[40] concluyen que los átomos de boro se encuentran de manera intersticial en la red de hierro gama. C.C. McBride, *et al*^[61] concluyen lo mismo en sus consideraciones teóricas basadas en una comparación del radio del átomo de boro con las distancias interatómicas de la red del hierro gama.

Por el contrario, R.M. Goldhoff y J.W. Spretnak^[50] mediante mediciones por difracción de rayos-X encontraron que el parámetro de red del hierro gama se reduce con la presencia del boro. Ellos atribuyen el fenómeno a que el boro se encuentra de manera sustitucional en la red de hierro. Observando el radio atómico del hierro y el boro, consideran la posición de los átomos de boro localizados en la red de manera sustitucional más favorable que en posiciones intermedias, además descubrieron que la diferencia entre los parámetros de red del hierro puro y con contenidos de boro, esta disminuye con el incremento de la temperatura, de esto concluyen que con el incremento de la temperatura más átomos de boro migran desde la red a los límites de grano, donde la presencia de los átomos de boro sí pueden ocupar posiciones intermedias en la red.

A pesar de esta controversia, la solubilidad ha sido consistentemente aceptada ser solo de entre 0.0005-0.008%^[46]. La pequeñísima solubilidad del boro, comparada con la “alta” solubilidad del carbono, (0.0218% en la ferrita y 2.11% en la austenita) se considera estar asociada con las propias características de los átomos de boro. Es conocido que el diámetro atómico del boro es de 1.8Å, demasiado pequeño para ocupar una posición sustitucional del hierro ($d=2.52 \text{ \AA}$) y muy grande para colocarlo en el sitio octaedral intersticial de la ferrita ($d_{\text{oct}}=0.38 \text{ \AA}$) o en el sitio octaedral de la austenita ($d=1.085 \text{ \AA}$). En contraste, en el caso del carbono, su tamaño más pequeño ($d=1.54 \text{ \AA}$) que el átomo de boro permite una mayor disolución en estos sitios. Una manera de aumentar los espacios intersticiales es por medio de

un aumento de la temperatura que aumenta el parámetro de red; sin embargo, otra forma quizá menos estudiada de aumentar este parámetro es mediante la adición de aleantes. Hay poca información veraz acerca de cómo diferentes elementos pueden afectar este parámetro y aumentar la solubilidad del boro.

Se ha demostrado que la solubilidad del boro en hierro puro es del orden de 0.005% en peso. Mediante análisis con microsonda^[46], se ha encontrado que el boro en solución puede estar en el orden de 0.185-0.515% en la estructura martensítica de colada y entre 0.015 – 0.0589 para la martensita revenida. Ese remarcable aumento en la solubilidad del boro es atribuido a los elementos metálicos de aleación, tales como cromo, vanadio, molibdeno, los cuales tienen diámetros atómicos mayores que el hierro y expanden el parámetro de red del hierro suficientemente para permitir un mayor alojamiento de átomos de boro en los intersticios.

El endurecimiento que el boro genera en los aceros por solución sólida, ha sido también explicado en términos de la templabilidad y las estructuras aciculares producidas; sin embargo, un fenómeno poco analizado es su comportamiento en el endurecimiento por medio del anclaje de dislocaciones. Utilizando una teoría electrónica de densidad funcional, Chen *et al*^[62] han analizado el efecto del boro como impureza en dislocaciones de borde en hierro bcc. Los cálculos energéticos indican que el boro tiene una fuerte tendencia a segregarse hacia los escalones (“kinks”) que generan estas dislocaciones entre sí. El cálculo se basa en energía estructural, energía atómica, la densidad parcial de estados y la diferencia de densidad de carga. Los resultados indican que el boro colocado en esos escalones puede aumentar la interacción atómica con sus vecinos de hierro debido a la hibridización de orbitales **B** $2p$ - **Fe** $3d4s4p$. Así que la presencia de boro en esos escalones representa un notable anclamiento para el posterior movimiento de las dislocaciones en hierro bcc, y por lo tanto, un mayor endurecimiento por este fenómeno.

Actualmente, se está explotando un aspecto poco conocido del boro en los aceros, el suavizado y mejora de la ductilidad en caliente. Varios autores han analizado este fenómeno en diferentes tipos de aceros^[63-67]. Se ha demostrado que el boro se segrega hacia los límites de grano de la austenita y ocupa sitios de vacancias que se generan por la deformación, esto

previene la formación y propagación de microgrietas en los límites de grano, lo cual a su vez, mejora la ductilidad en caliente.

En hierros grises, el boro actúa como un elemento formador de carburos^[42]. Con la adición simultánea de boro y nitrógeno la tendencia en los hierros colados es la disminución del grafito laminar debido a la formación de nitruro de boro^[43]. El boro asegura que las partículas de cementita sean uniformemente distribuidas en la matriz de hierro, este efecto provoca que el hierro con grafito laminar y el hierro maleable presenten un mejor comportamiento en condiciones de desgaste^[68], además se supone que carburos complejos de boro del tipo $Fe_3(B,C)$ son responsables del cambio en las propiedades. Por otro lado el boro tiene influencia en la morfología del grafito por el refinamiento de este durante la precipitación en la matriz en contraste con otros carburos el boro contribuye hacia la uniformidad de la estructura^[68], además de un aumento en el esfuerzo de tensión y microdureza^[42].

En el caso de los hierros blancos, la presencia de boro ha sido analizada principalmente por la formación de partículas, y no por el efecto en solución sólida^[12,69]. En pequeñas cantidades, se ha encontrado que el boro en general mejora la resistencia al desgaste en este tipo de aleaciones, debido principalmente a refinamientos microestructurales y a la formación de partículas de boro de alta dureza. Sin embargo, esto mismo reduce su resistencia a la corrosión. Contenidos mayores de boro (1.6%) se han utilizado^[70] con la idea es reemplazar parte del carburo eutéctico por partículas de M_2B mucho más duras que el M_7C_3 . Esto en complemento con la presencia de pequeñas cantidades de boro en solución que aumentan la templabilidad del material y además conduce a acelerar la precipitación secundaria durante un tratamiento térmico de desestabilización.

Otros trabajos han intentado modificar la estructura del hierro por adiciones de boro. En el trabajo de Liu *et al*^[71] se analiza la modificación de la red de boruros que se forman en un hierro blanco con altos contenidos de boro. Se determina que elementos altamente segregantes durante el proceso de solidificación contribuyen a evitar el libre crecimiento de la red de boruros y se presenta una estructura muy refinada y menos continua de boruros.

1.5.- Tratamiento Térmico de Desestabilización de la Austenita en los Hierros Blancos Alto Cromo.

Las mejores condiciones de endurecimiento de este tipo de aleaciones se obtienen mediante un tratamiento térmico. El tratamiento térmico comúnmente aplicado para desestabilizar la matriz, de acuerdo con Pearce^[39], involucra calentamientos a temperaturas entre 920 y 1060°C por tiempos de 0.5 a 6 horas. Durante este tiempo a estas temperaturas, precipitan en la matriz pequeños carburos, llamados “carburos secundarios” para diferenciarlos de los carburos eutécticos, reduciendo el contenido de aleación en la matriz, particularmente el contenido de carbono. El contenido reducido de aleantes en la austenita incrementa su temperatura M_s ^[72], de manera que durante el posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente, es muy probable que la matriz se transforme a martensita. Enfriamientos al aire después del tratamiento son suficientes para producir una estructura predominantemente martensítica, con lo cual se evita el agrietamiento por temple^[39].

Powell y Laird^[73] han descrito las reacciones que ocurren durante la desestabilización de la siguiente manera (1.2):



Donde γ^* es una austenita de más bajo contenido de aleación que el de la austenita original γ . El tipo de carburos secundarios que se forman depende de la composición de la matriz y de la temperatura de desestabilización. Aunque después del tratamiento se forma una matriz predominantemente martensítica, con contenidos de austenita residual de hasta 35% en la matriz^[72-75]. La cantidad de austenita retenida es fuertemente influenciada por el contenido de carbono en la matriz después de la desestabilización, el cual a la vez es influenciado por la composición de la aleación, tiempo y temperatura de desestabilización, y por el espesor de la pieza^[72]. Los carburos eutécticos por su parte, no son afectados por la temperatura de desestabilización durante este tratamiento térmico^[73].

Maratray^[40] ha sugerido la existencia de una temperatura óptima de tratamiento para una máxima dureza en las estructuras enfriadas al aire en hierros blancos alto cromo. Esta temperatura se deduce de dos efectos competitivos:

1) A temperaturas muy altas, la solubilidad de carbono en la austenita es mayor, lo cual reduce la energía de activación para la precipitación de carburos. El alto contenido de carbono que resulta en la matriz, baja la temperatura MS produciendo mayores contenidos de austenita residual en la estructura^[76]. Entre mayor sea el contenido de austenita menor es la dureza de la aleación.

2) A temperaturas muy bajas, la precipitación de carburos es muy extensiva, lo cual reduce drásticamente el contenido de carbono en la matriz. La martensita de bajo carbono que se forma en la matriz es de dureza relativamente baja.

Esas tendencias opuestas reflejan los resultados de Maratray y Poulalion^[72], donde muestran el efecto de la temperatura de desestabilización de la austenita sobre el contenido de austenita residual y la dureza. La temperatura de desestabilización para máxima dureza, sugerida es alrededor de 1020°C, además depende del contenido de aleantes y se cree que aumenta con el contenido de cromo.

Maratray y Poulalion^[72] encontraron que el efecto de la temperatura de desestabilización disminuía cuando el espesor de las piezas es muy grande. Debido a las velocidades lentas de enfriamiento en estas piezas, se presenta una precipitación adicional de carburos secundarios, particularmente en el rango de temperaturas entre 800-900°C^[77]. Esa precipitación adicional que ocurre durante el enfriamiento de secciones gruesas desestabiliza mucho la matriz austenítica y baja el contenido final de austenita residual; consecuentemente, se han reportado valores de dureza mayores en algunas piezas gruesas que en piezas de sección más delgada cuando se enfrían desde la misma temperatura. De manera similar, Cias^[76] encontró que los máximos valores de dureza se obtenían a velocidades de enfriamiento moderadas en un estudio de templabilidad de un hierro con 17.5% Cr. Esto se atribuye a la precipitación de carburos secundarios durante el enfriamiento ya que a velocidades extremadamente lentas, se presenta la formación de perlita y la dureza es más baja.

El tiempo de empape a la temperatura de desestabilización varía de 0.5 a 6 horas, con la regla general comúnmente empleada de una hora y 15 minutos por cada 25 mm de espesor^[73]. Esta aproximación es un poco simplista, ya que el tiempo óptimo de empape depende de la

composición de la aleación, el espesor de la sección y de la estructura inicial de colada^[78]. Las aleaciones con altos contenidos de níquel y cobre requieren tiempos de empape más largos^[76], ya que esos elementos permanecen en la matriz durante el tratamiento térmico, por lo que se requiere precipitar una mayor cantidad de carburos secundarios para poder subir la temperatura MS suficientemente. Pattyn^[78] sugiere estructuras perlíticas previo a la desestabilización ya que con esto se requiere de menor tiempo de empape a la temperatura de tratamiento, posiblemente porque la formación de los carburos que conforman la perlita reduce el contenido de carbono disuelto en la matriz a una composición muy cercana a la de equilibrio.

1.5.1.- Precipitación de Carburos Secundarios.

Es la precipitación de carburos secundarios lo que ocasiona la disminución de elementos de aleación en la matriz, lo cual desestabiliza la austenita, y por lo que la matriz martensítica se forma. El tipo de carburos precipitados que se forman depende de la composición de la aleación y de la temperatura de desestabilización.

De acuerdo con Powell y Bee^[79] y con Bee *et al*^[80], los carburos secundarios precipitan sobre bandas de deslizamiento o sub-límites de grano dentro de las regiones austeníticas, estas bandas de deslizamiento y los sub-límites de grano son atribuidas a las dislocaciones que se forman debido a las tensiones generadas por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de los carburos y la matriz. Se han publicado solo unos pocos trabajos^[73,77,79,81] con información acerca de la cinética de precipitación de carburos secundarios. Powell y Laird^[73] observaron que la precipitación ocurría dentro de los primeros 15 minutos a la temperatura de desestabilización; y que tiempos de empape mayores a esa temperatura solo conducían al engrosamiento de los carburos precipitados. Kuwano *et al*^[77], por otra parte, concluyen que el inicio de la precipitación ocurre muy rápido, en tan solo un minuto a temperaturas entre 950 y 1000°C. Ellos aseguran que una vez que los carburos se han formado, mayores tiempos a esa temperatura incrementan el número, tamaño y fracción de volumen de carburos secundarios. Tiempos de empape arriba de 300 minutos ocasionan un proceso de disolución de los carburos más pequeños y engrosamiento de los más grandes (Oswald ripening), reduciendo el número de carburos secundarios e incrementando la fracción de volumen de estos^[77].

1.5.2.- Transformaciones Posteriores a la Desestabilización.

La templabilidad de la estructura desestabilizada es generalmente menor que la de la estructura de colada debido a la reducción de aleantes por la precipitación de carburos

secundarios^[76]. El contenido de cromo es comúnmente escogido para lograr la cantidad de carburos precipitados deseada^[40] y solamente el cromo que no forma carburos contribuye a la templabilidad. La templabilidad deseada se logra mediante la adición de elementos de aleación adicionales como níquel, molibdeno, manganeso y/o cobre^[2].

El molibdeno es el elemento de aleación más efectivo en evitar la formación de perlita sin estabilizar excesivamente la fase austenita según Maratray^[40]. Similarmente, Cias^[76] encontró que el molibdeno es el elemento de aleación más efectivo en un estudio de un hierro blanco 17.5% Cr tratado térmicamente. El manganeso, níquel y cobre también son efectivos, particularmente si son adicionados junto con molibdeno, e incrementan el rango de tiempo para la transformación martensítica, retardan la formación de perlita y bajan la temperatura M_S ^[76]. Como el níquel y el cobre son totalmente solubles en austenita y no forman carburos, su efectividad no es afectada por el tratamiento térmico. El manganeso puede sobre-estabilizar la fase austenita, lo cual produce una menor dureza en la estructura de colada debido a un aumento en el contenido de austenita residual después del tratamiento térmico^[73]. Una regla general que se utiliza comúnmente, es que la temperatura M_S disminuye 40°C por cada 1% de adición de níquel y manganeso^[73]. Adiciones de silicio de 1-1.5%, por otra parte, pueden incrementar la temperatura M_S , esto conduce a mejorar la dureza después del tratamiento térmico^[76].

Sin embargo, es el contenido de carbono de la matriz el que más fuertemente determina el comportamiento durante la transformación. Un incremento en el contenido de carbono puede incrementar la templabilidad y la dureza, pero puede incrementar el contenido de austenita residual^[76]. El contenido de carbono en la matriz es reflejado en la temperatura M_S después del tratamiento de desestabilización; generalmente esta temperatura es medida por curvas de enfriamiento en ensayos de dilatometría. Kuwano *et al*^[77] midieron una temperatura M_S de cerca de 120°C en un hierro blanco con 15% Cr y 3.3% C, mientras que en una aleación similar pero con 1.8% C la temperatura M_S resultó ser de 150-250°C después de la desestabilización. La temperatura M_S también disminuye a medida que aumenta el tiempo de empape a la temperatura de desestabilización, lo cual se refleja en una matriz con más bajo contenido de carbono, que resulta de una alta precipitación de carburos secundarios.

Después del tratamiento térmico de desestabilización, la estructura predominantemente martensítica puede todavía contener hasta 35% de austenita residual. Si se requieren contenidos

de austenita residual extremadamente bajos, pueden utilizarse tratamientos subcríticos para reducir la austenita. Este tratamiento subcrítico involucra tiempos de retención a temperaturas entre 200 y 600°C por 2-6 horas^[39].

También se ha reportado la precipitación de carburos secundarios en hierros blancos alto cromo durante enfriamientos lentos hasta temperatura ambiente^[73,79,82-83]. Es decir, sin tratamiento térmico. Esto ocurre debido a que las velocidades de enfriamiento tan lentas dan tiempo a la difusión de carbono y cromo para la precipitación parcial de un limitado número de partículas.

1.6.- Comportamiento en Desgaste de los Hierros Blancos Alto Cromo.

La mayoría del trabajo de investigación que se ha realizado sobre la resistencia al desgaste de hierros blancos alto-cromo, ha sido bajo condiciones de desgaste abrasivo, ya que este es el mecanismo de desgaste más encontrado en procesos industriales reales para esas aleaciones^[1,3]. Pocos de ellos han estudiado reacciones triboquímicas tales como la oxidación, que ocurre en la superficie de las partes en contacto deslizante^[84-85].

1.6.1.- Resistencia al Desgaste de los Hierros Blancos Alto Cromo.

El volumen de carburos eutécticos tiene una fuerte influencia sobre el desgaste abrasivo de este tipo de aleaciones. Aunque intuitivamente se esperaría que la resistencia al desgaste incremente con el aumento en el volumen de carburos duros, el comportamiento real es muy dependiente del sistema tribológico y está relacionado al mecanismo de desgaste que se presenta^[28].

Bajo condiciones de desgaste abrasivo de alto esfuerzo, los carburos grandes tienden a fracturarse ya que no pueden disipar los esfuerzos soportados (figura 1.5). La fractura de carburos genera grietas que desestabilizan la estructura del material por debajo de la superficie, en estas condiciones la presencia de pequeños carburos y uniformemente distribuidos han demostrado generar una mucho mejor resistencia al desgaste^[21,86]. En condiciones de desgaste abrasivo de bajo esfuerzo, incrementando el volumen y el tamaño de los carburos eutécticos aumenta considerablemente la resistencia al desgaste. La matriz también juega un papel fundamental y bastante complejo, ya que en ocasiones su papel es solo el servir como soporte para los carburos cuando son estos quienes son expuestos al desgaste, en otros casos la matriz también está expuesta al desgaste y existe la posibilidad de que esta se desgaste selectivamente quedando los carburos desprotegidos y muy susceptibles a fracturarse, así que en estas

condiciones, la resistencia al desgaste de la matriz es fundamental. También es importante considerar la capacidad de endurecimiento por deformación de la matriz, ya que esto define el grado al que la matriz puede mantener los carburos sin fracturarse.



Figura 1.5.- Micrografías de MEB mostrando la sección transversal de superficie desgastada de un hierro blanco alto cromo con una carga de 250 N, después de 10 km. de deslizamiento.

1.6.2.- Desgaste Abrasivo.

El desgaste abrasivo, de acuerdo a Zum-Gahr^[87] es “debido a la penetración de partículas duras o asperezas de un cuerpo duro en la superficie más suave de un sólido en contacto deslizante”. La naturaleza y el grado de desgaste abrasivo que ocurre, depende de un número de factores tales como la microestructura de la superficie, el tipo de abrasivo, el movimiento relativo y la carga, y además cualquier efecto químico y de temperatura que pueda estar involucrado. Con frecuencia, esos factores interactúan para producir un sistema tribológico complejo.

Se han utilizado una gran variedad de ensayos de laboratorio en el estudio del comportamiento en desgaste de hierros blancos alto-cromo. Esto refleja la amplia variedad de aplicaciones y el amplio rango de abrasivos encontrados donde se utiliza el hierro blanco alto-cromo^[28]. Estos ensayos incluyen pin-on-ring^[84], rueda abrasiva^[21,85,88], ensayos de ralladura^[28,89], erosión por medio de arena y granallado^[90-91]. Para cada ensayo, se utilizan condiciones estandarizadas de carga aplicada, dimensiones de probeta, distancias de deslizamiento, tiempo de ensayo; y se mide la pérdida de masa debido a la abrasión. La resistencia a la abrasión de varios materiales puede ser comparada mediante la conversión de pérdida de masa pérdida de volumen.

1.6.3.- *Desgaste Oxidativo.*

Como se ha mencionado anteriormente, solo unos pocos trabajos de investigación^[84-85] han considerado la oxidación como un mecanismo de desgaste en hierros blancos alto-cromo; mientras que este mecanismo de desgaste en aceros ha sido ampliamente reportado.

La mayoría de los metales son termodinámicamente inestables en aire y reaccionan con el oxígeno para formar óxidos. Como estos óxidos generalmente se desarrollan como una capa o película sobre la superficie del metal o de la aleación, pueden proveer protección actuando como una barrera que separa el metal del ambiente. Para una mayor oxidación se requiere que los iones metálicos y/o oxígeno penetren esa barrera y se combinen químicamente para formar nuevos óxidos en la interfase película/gas o película/metal. Dicho proceso es generalmente controlado por la velocidad de difusión de los reactantes a través de la capa o la barrera, y por lo tanto, es un proceso dependiente de la temperatura, reflejando así la relación exponencial entre velocidades de difusión y temperatura^[92].

El hierro y los aceros al carbono generalmente forman capas de Fe_3O_4 cuando se exponen al aire a temperaturas de hasta 570°C . Esta capa es una barrera muy efectiva para la difusión y los componentes de acero pueden ser utilizados a esas temperaturas de buena manera por periodos de tiempo largos. Sin embargo, a más altas temperaturas, la fase FeO se hace estable y se desarrolla como una capa en la interfase metal/ Fe_3O_4 . Este es un óxido muy perjudicial y una pobre barrera para la difusión de los reactantes. De esta manera, la velocidad de oxidación del acero incrementa muy rápidamente a temperaturas arriba de 570°C ^[87]. Además de proteger contra pérdidas de metal debido a una oxidación química, los óxidos pueden proteger contra pérdidas de metal por daño mecánico causado por desgaste en deslizamiento^[92].

Lim *et al*^[93] han clasificado el desgaste por deslizamiento no lubricado como desgaste medio y desgaste severo. El desgaste medio da una superficie lisa, toma lugar bajo cuatro combinaciones distintas de condiciones. Estas son:

- a) Cuando la presión de contacto y la velocidad de deslizamiento son muy bajas. Una capa de óxido delgada pero tenaz previene el contacto directo metal-metal entre las asperezas de las superficies en deslizamiento.

b) A velocidades altas, se genera continuamente una capa de óxido gruesa y más frágil debido a las más altas temperaturas instantáneas en el contacto entre asperezas. Una mayor oxidación reemplaza las pérdidas debido al desprendimiento de fragmentos de la capa de óxido y de fragmentos de desgaste. De esta forma, se previene el contacto directo metal-metal.

c) A cargas altas, se forma una capa superficial dura (probablemente martensítica) en aceros al carbono debido a las altas temperaturas instantáneas que se alcanzan, seguidas por un enfriamiento muy severo ya que el calor es conducido a través del acero por debajo de la superficie. Las altas temperaturas instantáneas en las asperezas también causan un aumento en la velocidad de oxidación localizada. Una capa más gruesa de óxido, ahora soportada por un sustrato más duro, es formada en la interfase y es capaz de prevenir el contacto metal-metal como en (b) a pesar de las más altas presiones de contacto entre asperezas.

d) A velocidades aun más elevadas, el aumento en la temperatura interfacial causa que la ahora continua capa de óxido se deforme plásticamente. El metal es parcialmente aislado de las altas temperaturas por esta gruesa y continua capa de óxido. El desgaste severo, por otra parte, produce una superficie bastante rugosa e irregular ya que la velocidad de desgaste es generalmente alta. Este tipo de desgaste toma lugar bajo tres combinaciones distintas de condiciones; estas son:

1) Cuando la presión de contacto a bajas velocidades de deslizamiento es suficientemente alta para romper la delgada capa de óxido, se presenta el contacto directo metal-metal generando un desgaste severo. La fuerza friccional resultante causa un incremento catastrófico en la deformación plástica por esfuerzo de corte acumulada debajo de la superficie donde nuclea grietas y crecen paralelas a la superficie, que eventualmente generarán el desprendimiento de fragmentos de metal en forma de hojuelas.

2) Cuando la carga es suficientemente alta para penetrar la gruesa pero frágil capa de óxido generada por el calentamiento de las asperezas sobre una capa superficial suave. En estas condiciones se presenta el contacto metal-metal que causa

cierto grado de surcamiento y abrasión sobre la superficie, conduciendo a un desgaste metálico severo.

3) Cuando las condiciones de deslizamiento son tan severas que las temperaturas instantáneas locales alcanzan el punto de fusión del acero líquido. En estas condiciones, una película líquida se puede formar en la superficie de contacto y el desgaste es entonces determinado por el flujo y expulsión de la capa fundida.

Estos regímenes de desgaste medio y severo son resumidos en el mapa sobre modos de desgaste según estudios de Lim y Ashby^[94] (figura 1.6). Este mapa es derivado del mapa sobre mecanismos de desgaste para aceros generado por ellos mismos. Los ejes son presión normalizada \bar{F} y velocidad normalizada \bar{v} , estas son definidas como:

$$\bar{F} = \frac{F}{A_n H_0} \quad (1.3)$$

$$\text{y,} \quad \bar{v} = \frac{v r_0}{a} \quad (1.4)$$

Donde A_n es el área de contacto nominal (aparente) de la superficie en desgaste, H_0 es la dureza a temperatura ambiente del cuerpo en deslizamiento más suave, a es la difusividad térmica y r_0 es el radio del área circular nominal de contacto.

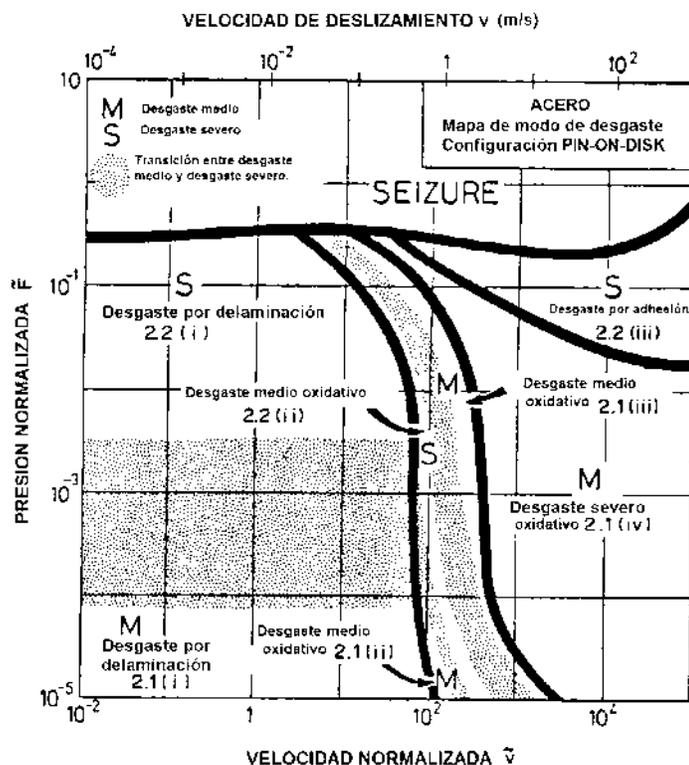


Figura 1.6.- Mapa de de desgaste para acero usando el ensayo de desgaste pin-on-disk en un sistema de deslizamiento sin lubricación. Las regiones sombreadas representan los rangos en condiciones de deslizamiento donde pasa la transición de desgaste medio a desgaste severo. Las líneas sólidas separan las regiones donde dominan los diferentes mecanismos de desgaste. Lim y Ashby ^[94].

Los efectos benéficos del oxígeno en la ayuda para reducir el desgaste han sido reconocidos por muchos años. Aún a temperatura ambiente, el deslizamiento metal-metal está acompañado por un periodo inicial de desgaste severo, seguido por un cambio a una velocidad de desgaste menor^[93]. Este cambio es favorecido por varios parámetros tales como baja velocidad de deslizamiento, baja carga y altas velocidades de oxidación^[94]. Además, para varios metales y aleaciones existe una temperatura de transición (sea la temperatura ambiente o la temperatura superficial debido al calentamiento friccionante), arriba de la cual la velocidad de desgaste en el rango de desgaste medio se hace todavía menor, comparada con la velocidad de desgaste a más bajas temperaturas^[93]. Se cree que esto es debido a la formación de una capa continua de óxido que reduce la resistencia al deslizamiento y proporciona buena protección contra el daño por desgaste. Stott^[92] ha discutido los mecanismos de formación de esta capa, su naturaleza y composición, y ha establecido que aunque una capa como esta no se puede formar

bajo todas las condiciones de desgaste medio, particularmente a temperatura ambiente y temperatura superficial debajo de la temperatura de transición, la relativamente baja velocidad de desgaste en el régimen de desgaste medio puede ser contabilizada por la formación de una capa compacta de partículas de óxido o fragmentos de óxido.

Aunque se tiene una buena comprensión sobre la oxidación de los metales y aleaciones, además de los mecanismos de formación de óxidos; esta comprensión resulta vaga en situaciones donde ocurre movimiento relativo y el contacto entre los componentes metálicos está sujeto a esfuerzos deslizantes así como a degradación química. Sin embargo, aún a temperatura ambiente, el desarrollo de óxido en las zonas de contacto puede disminuir el contacto directo metal-metal, y con ello la velocidad de desgaste; llevando el sistema a condiciones de desgaste medio^[92].

Muchos de los estudios sobre desgaste oxidativo conciernen a la oxidación inducida por calor friccionante durante el deslizamiento unidireccional de partes a temperatura ambiente; aunque la oxidación inducida por calor externo es importante en el deslizamiento a altas temperaturas, tal como ocurre en el rolado en caliente. En una revisión sobre desgaste oxidativo, con particular referencia en el deslizamiento de aceros a temperatura ambiente, Lim y Ashby^[94] indican que se requieren velocidades de deslizamiento de al menos 1 m/s para generar calor friccional suficiente para que la oxidación resulte importante; con temperaturas instantáneas en las asperezas superficiales alcanzando temperaturas del orden de 700°C. A velocidades de deslizamiento más bajas, los fragmentos de desgaste producidos resultan altamente metálicos. A las velocidades más altas, se forma una película de óxido sobre las superficies en contacto, y arriba de una velocidad crítica, el desgaste es causado por remoción del óxido. Se ha generado buena evidencia para mostrar que en el régimen de desgaste medio, la oxidación en los puntos de contacto es causada por calor friccional y que el óxido formado crece hasta que alcanza un espesor crítico, cerca de 10 μm para aceros, y se desprende como fragmentos de desgaste^[95]. Lim y Ashby^[94] también propusieron que para velocidades arriba de 10 m/s, la oxidación se hace más extensiva, lo que resulta en una transición a desgaste muy severo. Esto está asociado con la oxidación general, pero además con la plasticidad del óxido e incluso con la fusión localizada del mismo óxido a un líquido viscoso que puede fluir bajo condiciones de deslizamiento^[91].

II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1.- Obtención de las Aleaciones a Estudiar.

Las aleaciones que se estudian en el presente trabajo de investigación es básicamente un hierro blanco 17% Cr - 2.5% C, con algunos otros elementos de aleación como Molibdeno, Níquel, Manganeso y Silicio. A este hierro blanco alto cromo se le realizaron pequeñas adiciones de boro como elemento modificador. La condición de las aleaciones a estudiar es obtenida de dos maneras: en condiciones de colada y en condiciones de tratamiento térmico descritos a continuación.

2.1.1.- Fabricación del Material Experimental (Condiciones de Colada).

Se realizaron una serie de coladas para analizar diferentes contenidos de boro en el material y corroborar el efecto modificador del mismo. El material experimental fue fabricado en un horno de inducción abierto, utilizando un crisol de carburo de silicio extraíble, la cantidad de material fabricado en cada caso fue de aproximadamente dos kilogramos. Para la fabricación de cada aleación se utilizó sorel (composición química; tabla 2.1) y aleantes de alta pureza para asegurar el porcentaje deseado de cada elemento en la aleación final; el cromo puro se adicionó al metal líquido cuando este había alcanzado una temperatura de aproximadamente 1500°C para favorecer su disolución. Durante el proceso de fusión del metal sorel y cuando este se encuentra ya en estado líquido, existe una paulatina descarburación en forma de CO₂ por la atmósfera ambiental oxidante. De manera que durante el tiempo que dura el proceso de fabricación de la aleación (aproximadamente 45 min.), el material se decarburó en una cantidad de alrededor de 1% y con las adiciones de cromo (cerca de 18%) el contenido de carbono en la aleación final es de poco menos de 3% en peso y 17% de cromo. El boro es adicionado en forma granular justo antes de vaciar el metal al molde, se realiza una exhaustiva agitación manual para asegurar su completa disolución (figura 2.1).

Tabla 2.1.- Composición química del metal soret (aleación Fe-4% C con contenidos muy bajos de otros elementos).

ELEMENTO	CONTENIDO (% EN PESO)
Carbono	3.99
Azufre	0.005
Fósforo	0.007
Silicio	0.168
Manganeso	0.008
Hierro	95.82



Figura 2.1.- Procedimiento de fusión de los aleantes y vaciado del metal líquido.

El material fue colado en moldes refractarios con un hueco o perforación cilíndrica de 1cm de diámetro, donde se coló el metal líquido. Antes de la colada los moldes fueron calentados a 1200°C en un horno tipo mufla y justo antes de la colada, extraídos y colocados sobre una placa de cobre enfriada por agua circulando en el interior de dicha placa (ver figura 2.2). Lo anterior con el propósito de que el metal líquido entrara en contacto directo con la placa de cobre y extraer el calor básicamente por el fondo de la barra, y así generar una solidificación direccional desde el fondo del tabique refractario hacia la superficie de este.

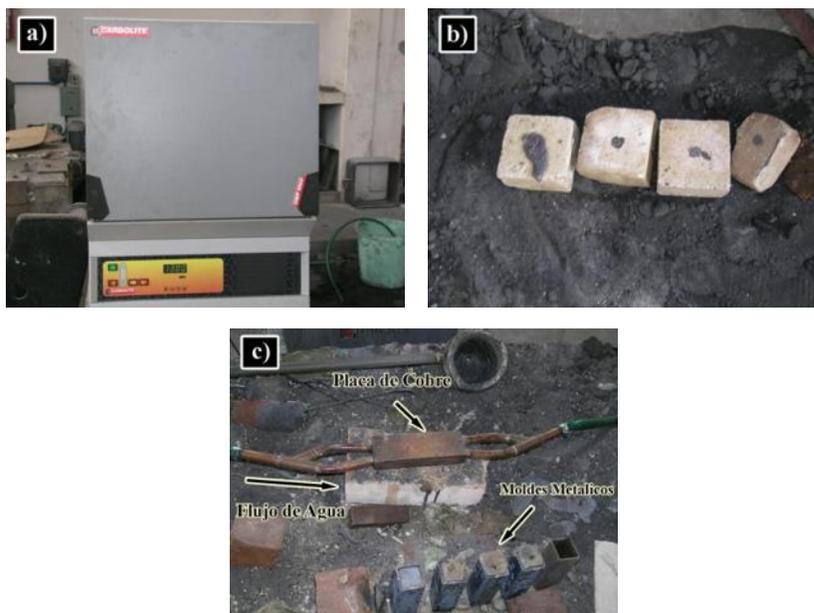


Figura 2.2.- Fotografías donde se muestra el horno (a) empleado para calentar los tabiques refractarios (b), y el dispositivo para generar la solidificación direccional (c).

Para poder variar las velocidades de solidificación R y el gradiente de temperatura G se diseñó y construyó un dispositivo de solidificación direccional tipo Bridgman donde se refundieron las diferentes aleaciones utilizando un crisol de alúmina y termopares platino platino-rodio tipo S para registrar el gradiente de temperatura.

El dispositivo de solidificación direccional que fue diseñado y construido para este trabajo, consiste de un mecanismo operado por un motor eléctrico y un sistema de engranajes que proporcionan una velocidad R de extracción del metal líquido entre 0.1 y 1 cm/minuto. Las diferentes aleaciones en forma de barras de 0.5 centímetros de diámetro 10 centímetros de longitud son refundidas dentro de un horno vertical de resistencias eléctricas a una temperatura de 1400°C. El metal líquido es contenido en un crisol de alúmina, el cual cuenta con tres perforaciones para insertar los termopares tipo S y con ellos registrar el gradiente de temperatura G utilizando una tarjeta de adquisición de datos especializada para registrar temperatura (figura 2.3). El equipo de solidificación direccional completamente armado con todos sus componentes se ilustra en la figura 2.4.



Figura 2.3.- Transmisión de la maquina de solidificación direccional (a), crisol de alúmina para refundir las aleaciones (b), crisol y termopares S listos para el ensayo de solidificación direccional (c), sistema de adquisición de datos para registrar el gradiente de temperatura G (d) y horno vertical de resistencias eléctricas (e).

Adicionalmente, se realizaron un par de coladas en un molde completamente metálico para extraer el calor en todas direcciones y provocar la generación de un rechupe en el centro de la barra. El rechupe representa un proceso de solidificación interrumpida, similar a un proceso de decantación. El análisis de la superficie del rechupe nos proporciona información importante acerca del proceso de solidificación en sus etapas iniciales, en lo que se refiere a la austenita proeutéctica y al eutéctico austenita/carburo.

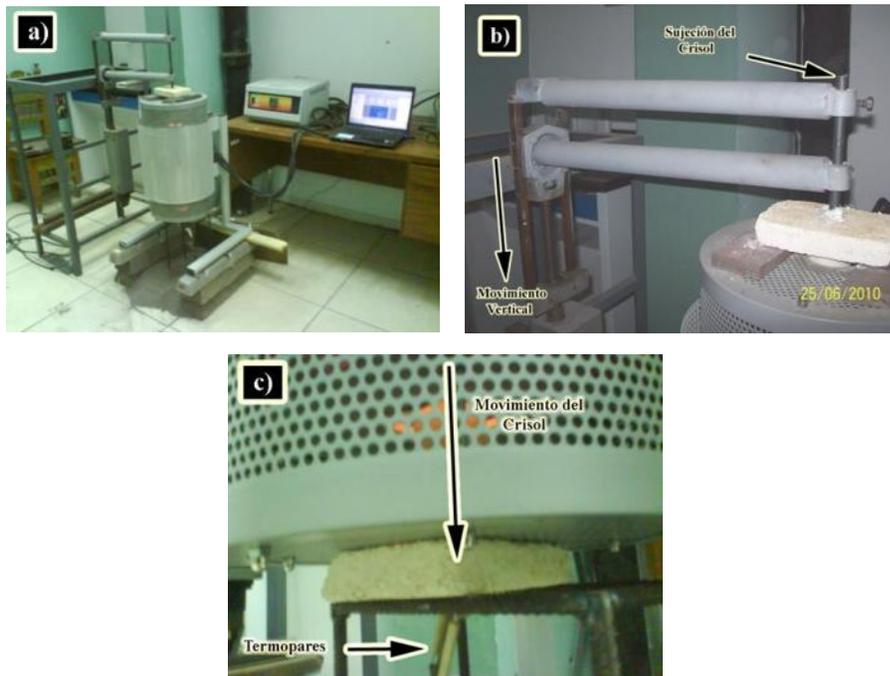


Figura 2.4.- Disposición de los equipos para llevar a cabo la solidificación direccional (a), mecanismo para retirar el crisol del horno (b) y fondo del horno por donde se extrae el crisol con el metal líquido (c).

2.1.2.- Condiciones de Tratamiento Térmico.

El material fue calentado a tres temperaturas diferentes: a 825, 900 y 975°C en un horno tipo mufla de resistencias eléctricas (figura 2.5), estas temperaturas de tratamiento son comunes para este tipo de hierros, con el propósito de generar la precipitación de carburos secundarios y observar el efecto que tiene el boro sobre esta precipitación. El procedimiento para el tratamiento fue calentar el horno hasta la temperatura deseada, posteriormente se introdujeron la serie de probetas de cada aleación con dimensiones de 1 cm³, una vez que se estabilizo nuevamente la temperatura dentro del horno, se dio un tiempo de permanencia al material de 25 minutos, por ultimo se enfriaron las muestras en agua, para retener la microestructura que se tiene justo en el tiempo seleccionado, ya que durante un enfriamiento lento puede existir una precipitación adicional de carburos secundarios^[35,79,82-83].



Figura 2.5.- Mufla tipo horno utilizada para realizar el tratamiento térmico.

2.2.- Preparación Metalográfica de las Aleaciones.

Una vez que se ha solidificado y enfriado la aleación es necesario caracterizarla metalográficamente y verificar que realmente es un hierro blanco alto cromo, y de esta manera estudiar los cambios metalográficos provocados por la adición del elemento modificador de la estructura, que en este caso es el boro. Para realizar la caracterización de cada aleación tanto en condición de colada, tratamiento térmico y después del ensayo de desgaste, es necesaria la preparación metalográfica descrita a continuación:

2.2.1.- Seccionamiento de las Barras.

El corte o seccionamiento del material, fue realizado en un DISCOTOM, utilizado un disco abrasivo de alúmina y grandes cantidades de refrigerante. El proceso de corte es de suma importancia ya que el excesivo calentamiento durante el corte puede causar agrietamiento por esfuerzos térmicos. Esto debido a la gran diferencia en coeficientes de expansión térmica entre la matriz austenítica o ferrítica y el carburo eutéctico. El proceso de corte se realizó muy lentamente bajo un chorro de refrigerante y controlando la presión de corte de forma manual. Se cortaron muestras de 1.0 cm^3 para la caracterización del material.

2.2.2.- Desbaste y Pulido de Probetas.

Las probetas fueron preparadas de la forma tradicional para metalografía; fueron desbastadas en papel abrasivo (Grit Size U.S.A.), de carburos de silicio de diferentes grados sucesivos, 80, 180, 320, 400, 600 y 1000. Posteriormente fueron sometidas a un pulido grueso

utilizando un paño de nylon y pasta de diamante de $6\ \mu\text{m}$ como abrasivo y alcohol como lubricante, y finalmente se les dio un pulido fino en un paño también de nylon pero con pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$. Una vez pulidas las probetas, fueron atacadas con dos reactivos diferentes dependiendo del propósito: Reactivo Villela (5 ml HCl, 1 gr de ácido pícrico, 100 ml etanol) por espacio de 30 a 60 segundos para revelar la estructura, o mediante una solución de cloruro férrico (50 ml de FeCl_3 mas 20 ml de HCl en 930 ml de etanol), por espacio de 4 horas para un ataque profundo. Este último reactivo corroe excesivamente la matriz y no daña los carburos, de manera que la estructura bajo el microscopio óptico muestra un alto contraste entre carburos y matriz.

2.3.- Caracterización Microestructural de las Aleaciones.

Una vez preparadas las muestras para metalografía comienza la caracterización del material, tanto en condiciones de colada, en condiciones de tratamiento térmico y después de ensayar cada aleación en desgaste. Dicha caracterización fue realizada por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) (ver figura 2.6), y el uso de la computadora personal utilizando el programa SigmaScan V5, basado en análisis de imágenes.



Figura 2.6.- Microscopio electrónico de barrido JEOL 6400 utilizado para la caracterización del material.

2.3.1.- Determinación del Contenido de Carburos Eutécticos.

La cuantificación de la fase carburo del material en condiciones de colada fue realizada mediante análisis de imágenes utilizando fotografías digitalizadas del microscopio óptico tomadas a 250x. La muestra fue sometida a un ataque profundo durante 4 horas. En estas condiciones, la muestra bajo el microscopio óptico revelará un alto contraste entre las fases

carburo (blanca) y matriz (muy oscura), el cual es necesario para que el analizador de imágenes detecte la diferencia entre las dos fases. Se analizaron 20 fotografías mediante el programa SigmaScan Versión 5, de diferentes secciones del material para obtener una lectura confiable del contenido de carburos eutécticos en el material, así como el tamaño y morfología de los carburos eutécticos, y además el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios de la fase matriz.

2.3.2.- Medición del Número y Tamaño de los Carburos Secundarios.

Las muestras tratadas térmicamente fueron preparadas metalográficamente de acuerdo a la sección 2.2.3 y atacadas con reactivo Villela, esto para ser analizadas en el microscopio electrónico de barrido y observar las nuevas fases generadas durante el tratamiento térmico, que básicamente es la transformación martensítica y la precipitación de carburos secundarios.

Para realizar la medición del número y tamaño de los carburos secundarios precipitados durante el tratamiento térmico, fue necesario tomar micrografías en el microscopio electrónico de barrido a 10,000 aumentos y con un recuadro de $1 \mu\text{m}^2$ se realizaron las mediciones de forma manual. Se obtuvo el promedio de 30 mediciones para cada material, tanto para el número, como para el tamaño de carburos.

2.3.3.- Determinación de las Diferentes Fases Presentes en las Aleaciones Mediante Difracción de Rayos-X.

Para identificar las fases presentes en condiciones de colada, se utilizó un difractómetro SIEMENS D5000 (figura 2.7) con una fuente de cobre, en muestras sólidas montadas en una platina giratoria para disminuir el efecto de textura de las muestras dendríticas. Las mismas muestras empleadas en microscopía óptica, levemente atacadas con Villela, fueron sometidas a un barrido en rango de 2θ desde 30° a 130° , con el propósito de involucrar todos los picos posibles de las fases austenita, ferrita/martensita, carburo M_7C_3 y demás fases que puedan formarse durante la solidificación. La cuantificación de fases austenita y martensita se realizó por medio del método descrito por Kim^[96] (Apéndice A), donde se involucra la intensidad de la difracción para el cálculo, con el previo conocimiento de la fase carburo (la cual fue cuantificada metalográficamente por análisis de imágenes).



Figura 2.7.- Difractómetro de Rayos-X SIEMENS D5000.

En las aleaciones tratadas térmicamente se realizó difracción de rayos-X para corroborar la estequiometría de los carburos secundarios. De acuerdo al ángulo e intensidad de los picos generados en el patrón de difracción, además de los valores conocidos del volumen de carburos eutécticos es posible determinar la cantidad de austenita residual en cada aleación después del tratamiento térmico. El método utilizado para la medición de la austenita es el método de Kim^[96].

2.3.4.- Microanálisis por EDS para el Análisis de la Segregación de los Elementos Aleantes y Modificadores.

Este se llevó a cabo en el microscopio electrónico de barrido en muestras pulidas y atacadas con el reactivo Villela. Se realizaron mapeos de composición y perfiles de elementos en las dendritas proeutécticas para determinar la variación en la concentración de los elementos importantes desde el centro de las dendritas hacia la interfase, así como la concentración de elementos en la fase carburo.

2.3.5.- Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión para el Análisis de la Interfase Carburo-Matriz y la Cinética de Nucleación y Crecimiento de Carburos Eutécticos.

Para microscopía de barrido se utilizaron muestras con ataque normal y ataque profundo para generar imágenes de las fases detectadas. En el caso de microscopía de transmisión (figura 2.8), se utilizaron técnicas de difracción, campo claro, campo oscuro y de haz convergente para la determinación e identificación de fases.



Figura 2.8.- Microscopio Electrónico de Transmisión PHILIPS Tecnai F20

2.3.6.- Análisis Térmico Para Determinar el Rango de Solidificación del Hierro 17% Cr-2.5%C.

En un análisis térmico se determina la curva de enfriamiento de una aleación durante la solidificación y en la parte de la pendiente que se presenta una variación de la misma, existe un cambio de fase. Este método se utiliza en la determinación de diagramas de equilibrio. El equipo que se utilizó es; un horno de alta temperatura marca Thermolyne que puede alcanzar 1700°C, una tarjeta de adquisición de datos, un crisol de alúmina y un termopar de tipo S (figura 2.9).

Se colocaron 160 gramos de cada aleación en un crisol de alúmina dentro del horno de alta temperatura, asegurándose que se tuviera la inmersión completa de la punta del termopar para registrar la curva de temperatura. Se programó el ciclo de trabajo del horno con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto, una vez alcanzada la temperatura de 1350°C se le dio una permanencia de una hora para asegurar la homogeneidad de la fusión, posteriormente se enfrió con una rampa de enfriamiento de 12°C por minuto. Una vez que el metal estuvo por debajo de los 900°C este ya se encontraba en estado sólido, por lo que nuevamente se calentó la aleación para refundir el material, retirar el termopar y vaciar la aleación del crisol para un nuevo ensayo.



Figura 2.9.- Equipo utilizado para el Análisis Térmico, donde se utilizó un crisol de alúmina para fundir las aleaciones (a), sistema de adquisición de datos (b) y horno de alta temperatura utilizado para refundir las aleaciones (c).

2.4.- Propiedades Mecánicas.

Para comprobar el efecto que tiene el boro sobre el material experimental en la mejora de sus propiedades mecánicas, es necesario realizar diferentes ensayos mecánicos, los cuales son descritos a continuación.

2.4.1.- Dureza y Microdureza de las Diferentes Fases Presentes en la Estructura de las Aleaciones.

Los ensayos de dureza del material y micro dureza de la fase matriz fueron realizados en las muestras metalográficas atacadas con reactivo Villela. Para la medición de la microdureza Vickers se realizaron varios ensayos por muestra mediante un indentador de diamante y con una carga de 15 gramos por 15 segundos. Para las mediciones de dureza se utilizó un durómetro en la escala Rockwell C con 150 kg de carga y un indentador de diamante apropiada para materiales de alta dureza.

2.4.2.- Resistencia al Desgaste

El ensayo de desgaste se realizó en una máquina de laboratorio con geometría pin-on-ring (ver Figura 2.10) utilizando muestras de 10x10x15 mm deslizándose sobre una rueda de

acero endurecido M2 de 60 mm de diámetro y girando a una velocidad de 220 rpm, donde se genera una velocidad de deslizamiento de 0.7 m/s.

El ensayo de desgaste se realizó por una distancia de 20 km en cada muestra, utilizando tres cargas diferentes, 50, 150 y 250 Newtons. Este ensayo fue realizado para el material sin boro, con 93 ppm de boro y con 195 ppm de boro tanto en condiciones de colada como de tratamiento térmico. Además se realizó en la superficie con los carburos alineados en la dirección del deslizamiento, así como alineados de manera perpendicular a la dirección del deslizamiento. En cada ensayo se monitoreó la carga tangencial para determinar variaciones en el coeficiente de fricción.

Las muestras se pesaron antes del ensayo y a cada 5 kilómetros de deslizamiento para monitorear las pérdidas de peso por efecto del desgaste. Los fragmentos de desgaste fueron recolectados para ser también analizados por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X.



Figura 2.10.- Detalles de la máquina de desgaste utilizada para el ensayo de los hierros blancos.

Cada muestra, así como la rueda de acero fueron pulidas hasta 6 micras para tener la misma rugosidad inicial en el proceso de desgaste. Después del ensayo, varias muestras fueron seccionadas de manera longitudinal y preparadas metalográficamente para analizar mediante

microscopía electrónica de barrido, una sección de material debajo de la superficie desgastada y observar los fenómenos que ahí ocurren. El corte de estas muestras se realizó mediante una cortadora con disco de diamante y a velocidades lentas para no causar daño a esa parte del material.

2.4.2.1.- Caracterización de la Superficie Desgastada Mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayo- X.

La determinación del mecanismo de desgaste que opera en cada muestra es muy importante, por lo que se hicieron observaciones mediante el MEB para determinar las condiciones superficiales después del ensayo, la rugosidad, agrietamiento, indentaciones, etc. La difracción de rayos-X en muestras desgastadas se realizó con el propósito de determinar la formación de otras fases, por ejemplo óxidos en muestras ensayadas por deslizamiento.

2.4.2.2.- Determinación del Grado de Deformación de la Estructura por Debajo de la Superficie Desgastada por Microscopía Electrónica de Barrido.

Las muestras ensayadas en desgaste se seccionaron transversalmente para observar el perfil de la estructura por debajo de la superficie mediante MEB y determinar el grado de deformación de la matriz, la fractura de carburos, el desprendimiento de estos y su inclusión en la capa de óxido y el espesor de dicha capa.

III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Composición Química.

La tabla 3.1 muestra la composición de las tres aleaciones fabricadas. En ella se muestra una composición química bastante homogénea tanto en la aleación base, así como en las aleaciones con 93 ppm de boro y en la que contiene 195 ppm del mismo elemento. De esta manera es considerado que las diferentes aleaciones pueden ser comparadas y el efecto del boro podrá ser evidenciado.

Tabla 3.1. Composición química de los hierros (% en peso)

Elemento	%C	%Cr	%S	%P	%Si	%Mn	%B
Base	2.57	16.8	0.003	0.004	0.10	0.09	-----
Aleación I	2.62	16.7	0.003	0.004	0.11	0.11	0.093
Aleación II	2.60	17.1	0.004	0.005	0.11	0.12	0.195

3.2.- Etapas Iniciales de Solidificación.

De acuerdo a la composición química, sobre todo en cuanto a los contenidos de cromo y carbono, es notorio que los hierros son hipoeutéticos; es decir, el camino de solidificación comienza con la formación de dendritas de austenita (ver el diagrama de fases de la figura 1.2). Posteriormente, una vez que el líquido remanente alcanza la composición eutéctica, se empieza a formar la mezcla austenita más carburo en los espacios interdendríticos para que al final los carburos eutécticos se desarrollen y crezcan en la dirección cristalográfica $[0001]^{[97]}$, la cual es más favorable para su crecimiento.

Utilizando moldes metálicos para la solidificación del metal líquido se logra un rechupe en el centro del lingote, donde se obtienen zonas que presenta solidificación interrumpida similar a la decantación, teniendo minuciosos cuidados en el corte y manejo de muestras se pueden observar las etapas iniciales de solidificación del hierro blanco alto cromo. En la figura 3.1 se ilustra una secuencia de fotografías tomadas en el microscopio electrónico de barrido donde se observan claramente las etapas iniciales de solidificación típicas de este tipo de aleaciones.

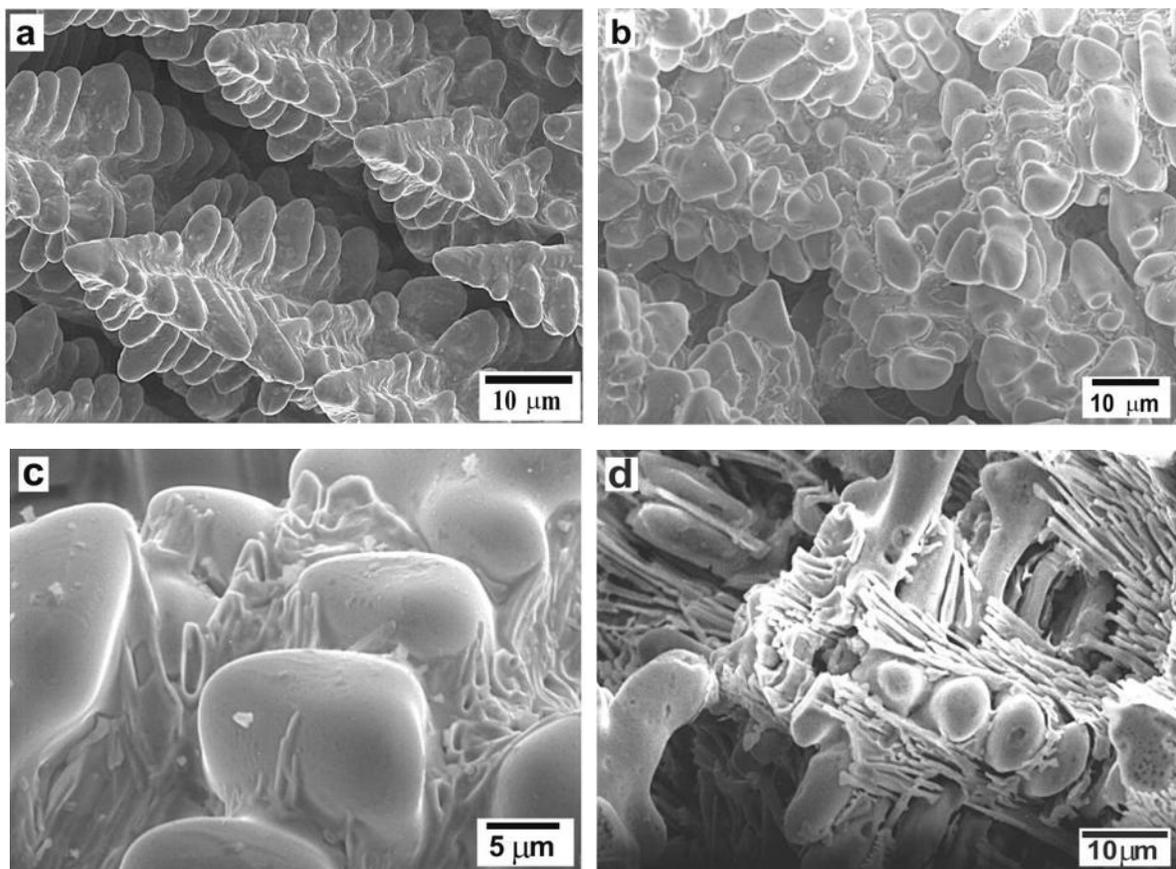


Figura 3.1.- Fotografías de MEB mostrando diferentes etapas en el proceso de solidificación de los hierros blancos alto-cromo. **(a)** Formación de dendritas de austenita proeutéctica, **(b)** formación del eutéctico austenita-carburo, **(c)** detalle de la formación de la red de carburo eutéctico, y **(d)** crecimiento de los carburos eutécticos entre los brazos dendríticos.

Una vez que ha finalizado la solidificación de la austenita proeutéctica y el líquido remanente alcanza la composición eutéctica, comienza la solidificación del eutéctico austenita/carburo. En trabajos previos^[98] se observó que la acumulación de soluto (principalmente cromo y carbono) en las regiones interdendríticas hace esas áreas muy susceptibles para la nucleación de carburos, particularmente en zonas adyacentes entre los brazos dendríticos o cavidades (zonas líquidas rodeadas por sólido) que se van generando a medida que la solidificación progresa. Una vez que comienza la solidificación de la mezcla eutéctica, si se ha formado un núcleo aislado del carburo M_7C_3 , es probable que este crezca como una barra a lo largo de la dirección $[0001]$, como se observa en la figura 3.2 (a). Sin embargo, si el núcleo formado tiene vecinos muy cercanos, probablemente coalescerá con ellos y se expandirá lateralmente antes del crecimiento preferencial en la dirección cristalográfica $[0001]$. En este último caso, el crecimiento de los carburos o del grupo de

carburos será en forma de placa como se muestra en la figura 3.2 (b). Este es el origen de los carburos del tipo M_7C_3 de los hierros blancos alto-cromo donde este carburo hexagonal está presente en forma de barras creciendo desde núcleos aislados o placas grandes que se forman a partir de la unión de varios núcleos durante el crecimiento preferencial^[39].

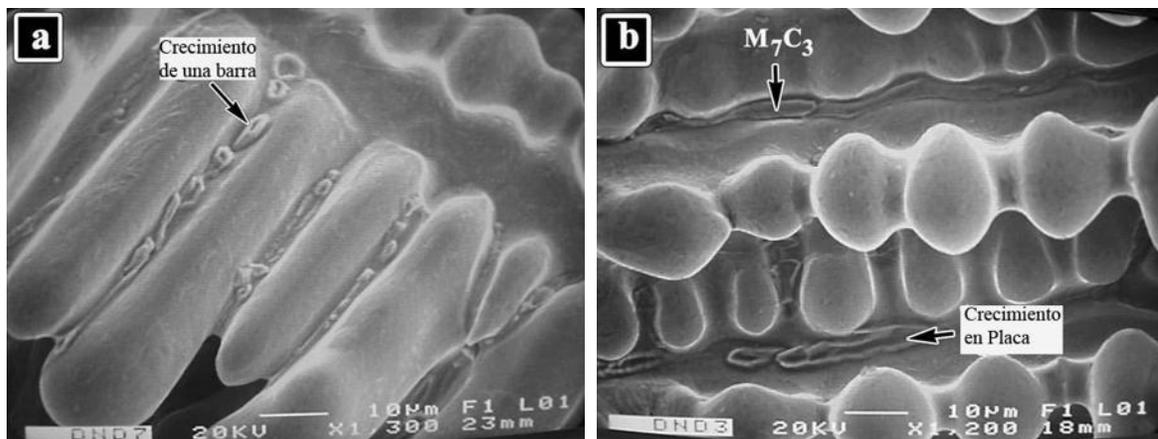


Figura 3.2.- Micrografías de MEB mostrando las primeras etapas de crecimiento de: (a) una sola barra nucleada en la región rica en cromo y carbono entre dos brazos dendríticos secundarios, y (b) carburo en forma de placa debido a la unión de varios núcleos unitarios.

Durante la solidificación eutéctica, la nucleación inicial de los carburos puede ser tan espontánea que se forme una completa red interconectada de este carburo en las áreas interdendríticas (ver figura 3.1 d) antes que el crecimiento preferencial tome lugar. Tal red interconectada como un esqueleto en el material reduce su tenacidad de fractura, lo que hace a estas aleaciones muy frágiles y limita su uso a aplicaciones donde el material solo estará expuesto a resistencia al desgaste^[2]. Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones industriales no solo requieren excelente resistencia al desgaste, si no que también una adecuada resistencia al impacto repetitivo^[6].

Ohide y Ohira^[99] propusieron un mecanismo de crecimiento de carburos primarios en hierros blancos alto cromo con composiciones hipereutécticas. Es decir en aleaciones donde la primera fase en solidificar es el carburo M_7C_3 y no la austenita como en el presente caso. Como los carburos tienen una estructura HCP se dice que aparecen como pequeñas celdas de forma hexagonal y que entonces crecen hacia el interior con una cavidad en su interior que se va llenando con metal líquido durante el crecimiento preferencial. En este trabajo se ha observado una situación similar en el crecimiento de los carburos, aunque la forma inicial parece más romboidal que hexagonal (ver figura 3.3), estas son en realidad celdas que

adoptaran la forma hexagonal durante el posterior crecimiento. La figura 3.3 (a) muestra la apariencia común de las barras de carburo con una sección transversal muy cercana a la hexagonal. Más aún, muchos de ellos muestran una cavidad en la parte central como se observa en la figura 3.3 (b).

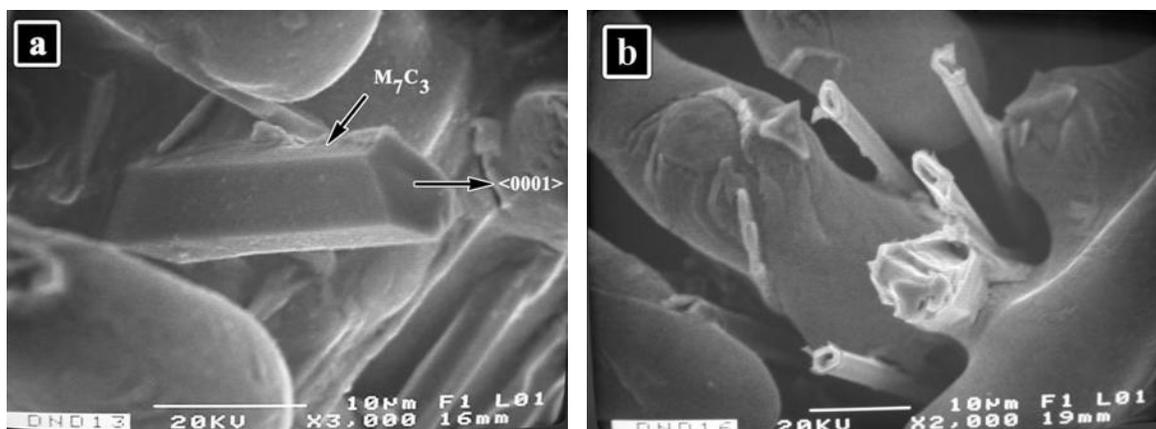


Figura 3.3.- Micrografías de MEB mostrando etapas avanzadas en el crecimiento de barras de carburo M_7C_3 . (a) Muestra sección transversal con morfología hexagonal, típica de estos carburos, (b) muestra carburos huecos comúnmente encontrados en estos hierros.

Una vez concluida la solidificación, el material está constituido por una matriz suave de austenita metaestable y una red de carburos eutécticos del tipo M_7C_3 (figura 3.4), con la presencia de algunas otras fases como carburos de molibdeno M_2C ^[24,32,40,]. Mediante un análisis de mapeo de composición en la figura 3.5 muestra la distribución de los elementos presentes en la aleación. La figura 3.5(a) muestra una imagen de electrones secundarios ilustrando la microestructura característica del hierro blanco alto cromo, donde se observa la matriz de austenita y el carburo eutéctico M_7C_3 . En la figura 3.5(b) se observa la disposición del cromo dentro de la aleación, por ser un elemento altamente afín por el carbono, su presencia es principalmente en la fase carburo definiendo la composición estequiométrica M_7C_3 , aunque se encuentra también en cantidades considerables disuelto en la matriz. El hierro, por el contrario se presenta primordialmente en la matriz y en menores cantidades en la fase carburo eutéctico. El manganeso al igual que el hierro, particiona tanto a la matriz como a la fase carburo, pero en mayor medida a la matriz. El molibdeno es otro elemento que tiene una partición a ambas fases; algunos autores^[3,35,81,100-101] consideran que del contenido total de molibdeno, 25% se disuelve en la matriz, 25% en la fase carburo y 50% es utilizado en la formación de carburos ricos en molibdeno, por lo que es más probable encontrarlo formando carburos de molibdeno del tipo M_2C ^[3,32,35,81,100-101] (figura 3.6). Este elemento en solución,

junto con el níquel aumentan la templabilidad de la austenita para poder tener esta fase a temperatura ambiente. El níquel es un elemento poco afin por el carbono así que se encuentra básicamente en solución en la fase austenita (figura 3.5(f)) al igual que el silicio (figura 3.5(g)). Estos dos últimos elementos se presentan exclusivamente en la matriz.

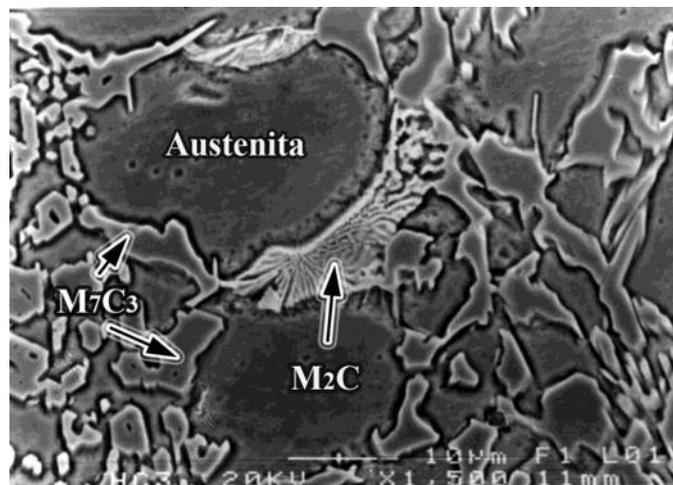


Figura 3.4.- Microestructura final de un hierro blanco 17% Cr – 2.5% C. El microestructura esta compuesta por dendritas de austenita proeutectica rodeadas del eutectico austenita/carburo M_7C_3 y la presencia de algunos carburos de molibdeno M_2C .

El carburo de molibdeno es fácilmente distinguible en la estructura del hierro por la morfología que presenta. Su característica principal, es en forma de laminillas alternadas, de apariencia brillante y pegado a los carburos eutécticos, como se muestra en la figura 3.6(a). El mapeo de composición en la figura 3.6(b) muestra que efectivamente es un material rico en molibdeno.

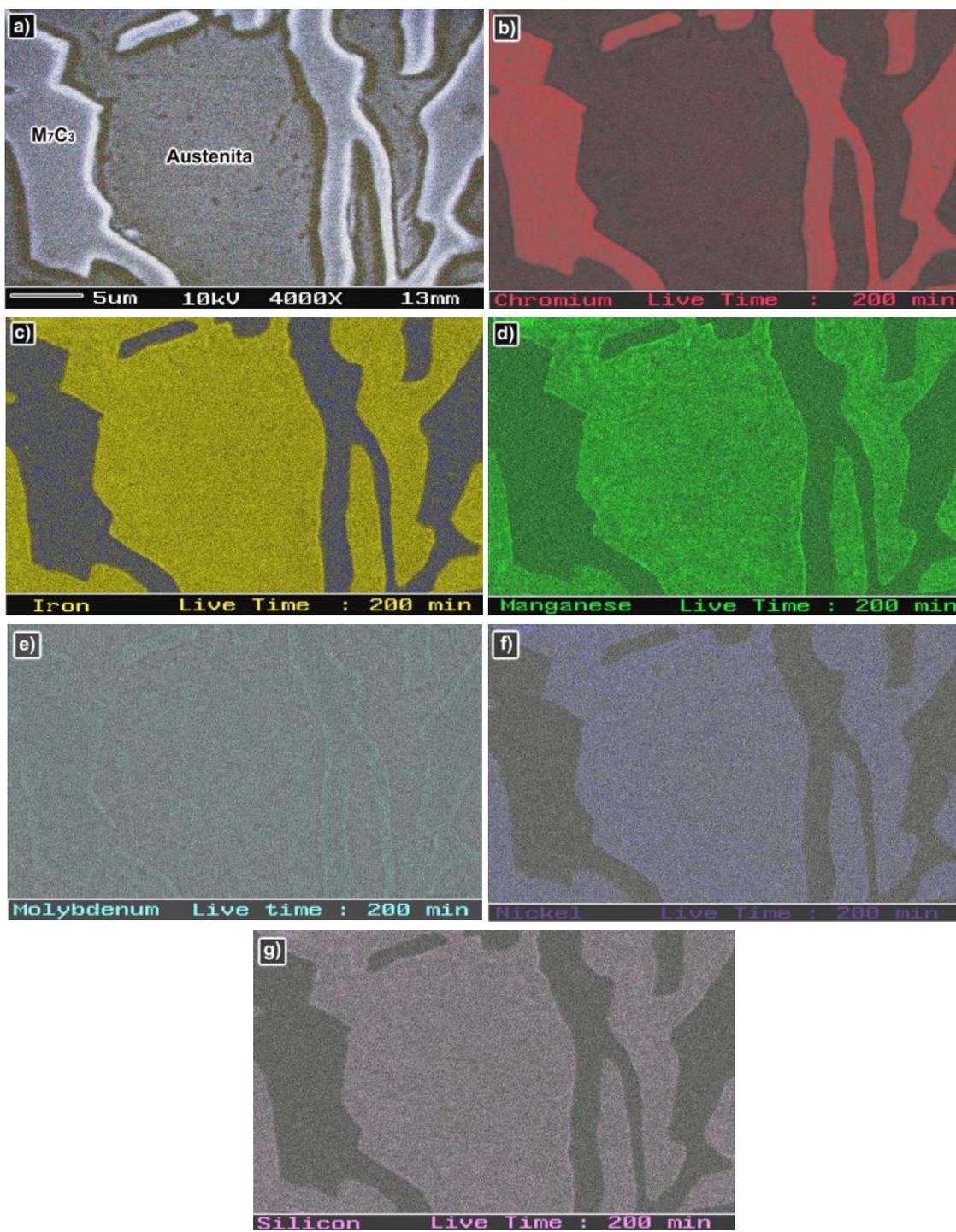


Figura 3.5.- Mapeo de elementos del hierro blanco 17% Cr - 2.5% C. (a) estructura de colada, (b) distribución de cromo, (c) distribución de hierro, (d) distribución de manganeso, (e) distribución de molibdeno, (f) distribución de níquel y (g) distribución de silicio.

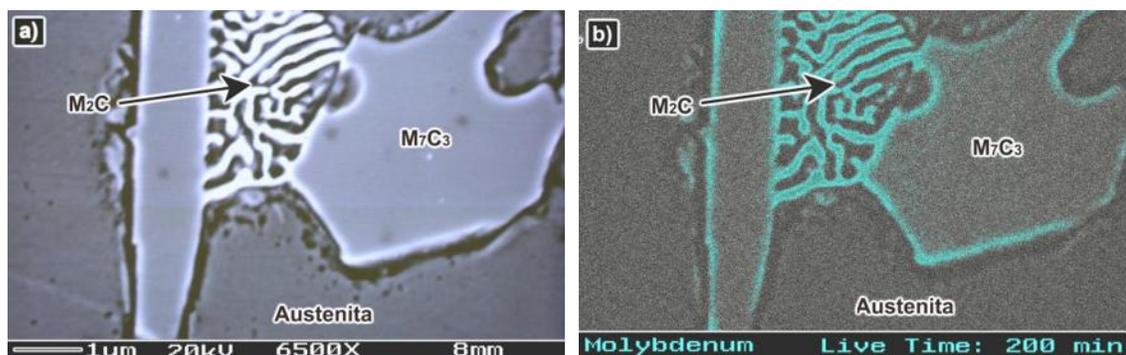


Figura 3.6.- Presencia de carburo laminar de molibdeno M_2C (a) y distribución de molibdeno en la aleación encontrándose dentro del carburo M_2C y en la periferia del carburo M_7C_3 (b).

3.3.- Solidificación Direccional.

Se utilizaron diferentes técnicas de solidificación direccional con el objeto de simplificar el estudio y análisis del hierro 17% Cr–2.5% C, principalmente cuando se adicionó boro. Sin embargo, en lo que se refiere a mediciones de temperatura los mejores registros se lograron en experimentos donde el metal líquido fue vaciado en tabiques refractarios y enfriado por una placa de cobre refrigerada por agua a partir del fondo del tabique. En la figura 3.7 se ilustra las curvas de enfriamiento registradas durante la solidificación direccional del hierro blanco alto cromo. Los termopares tipo S empleados para registrar la temperatura se colocaron a 1, 3 y 5 centímetros de la base del tabique refractario. Como se ilustra en la grafica el tabique fue calentado a $1200^{\circ}C$, mientras que el metal líquido fue vaciado en el molde a una temperatura de $1350^{\circ}C$, justo en el punto (a) de la grafica. De acuerdo a los registros de temperatura se asume que la aleación sufre un enfriamiento homogéneo en toda la barra colada durante 45 segundos hasta alcanzar el punto (b), posteriormente y debido a que el sistema es isotérmico en las paredes del molde y la extracción de calor solo es por el fondo, el termopar 3 registra el descenso de temperatura, mientras que el 1 y 2 mantienen una temperatura constante hasta el punto (c), donde el termopar colocado en el centro y debido al calor latente durante la solidificación la temperatura en esta sección de la barra se incrementa por encima del punto de fusión (punto (d)) existiendo un gradiente de temperatura de $125^{\circ}C/cm$ desde el fondo del molde hasta el centro de la barra (figura 3.8), comenzando en ese punto la solidificación direccional la cual dura 120 segundos hasta alcanzar el punto (e) donde se cruza la temperatura de final de solidificación a $1154^{\circ}C$ para este tipo de aleaciones.

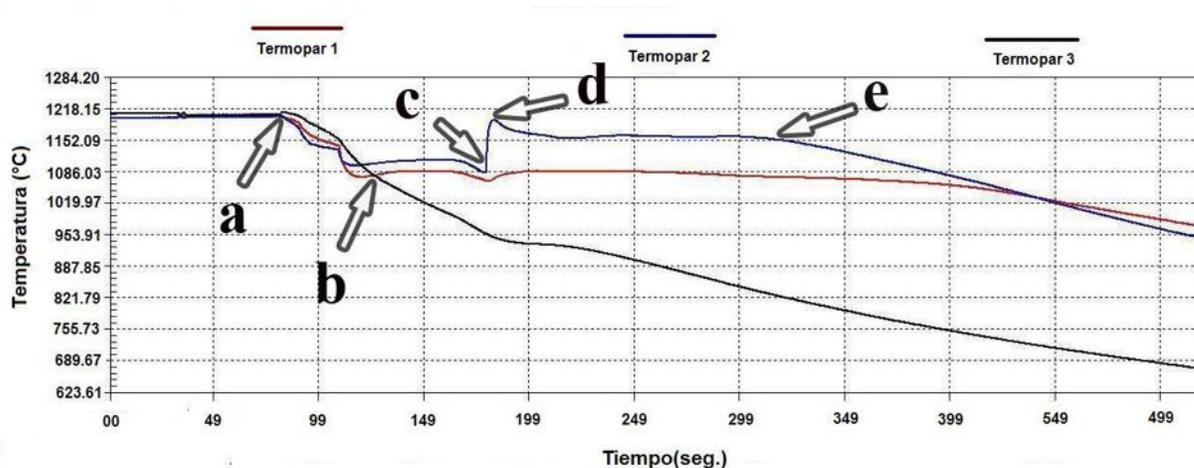


Figura 3.7.- Registro de temperatura durante el ensayo de solidificación direccional utilizando termopares tipo S.

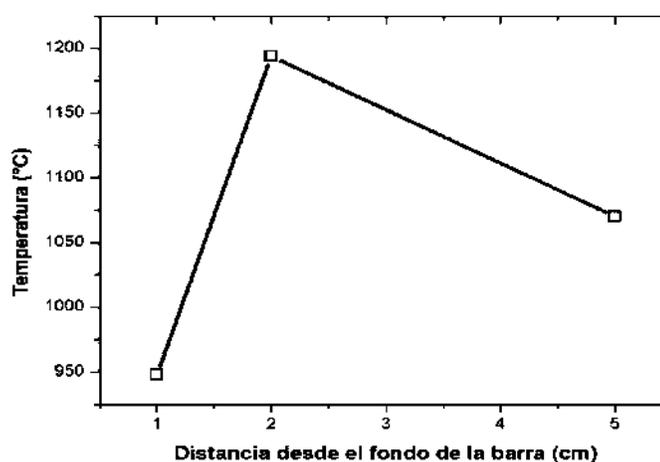


Figura 3.8.- Gradiente de temperatura (125°C) desde el fondo del molde hasta el centro de la barra en el momento donde inicia la solidificación direccional.

En el intervalo de tiempo desde el punto (d) hasta el punto (c) de la figura 3.7 se lleva a cabo la solidificación direccional de la aleación, teniendo como resultado diferentes microestructuras por el efecto del tipo de extracción de calor. En la figura 3.9 se ilustran las microestructuras de la barra solidificada direccionalmente a diferentes distancias del fondo de la barra, ya que es la sección donde se extrae el calor. En la figura 3.9 (a) se observa el corte longitudinal de la barra de 1.2 centímetros de diámetro y 6 centímetros de longitud; donde de acuerdo a micrografías de microscopía óptica se encontró una zona “chill” de 1 milímetro de espesor y esta zona es provocada por el contacto del metal líquido con la placa de cobre, posteriormente se midió la zona donde se lleva a cabo la solidificación direccional y esta es de 3.5 centímetros. Existe una zona de transición donde la barra pasa de solidificación direccional a solidificación equiaxial (figura 3.9 d) y esta mide 1 centímetro. Por último el resto de la barra

presenta solidificación equiaxial y es debido a la extracción de calor que se da por el extremo superior del molde, que aunque es menor que en el fondo de este, se tiene una temperatura más baja que en el centro de la barra (indicada por el termopar 3 de la figura 3.7), esto genera un gradiente negativo, motivo por el cual se tiene una solidificación equiaxial el extremo superior de la barra como en la solidificación en moldes de arena (figura 3.4) y esta zona se encuentra en el punto D de la figura 3.9a.

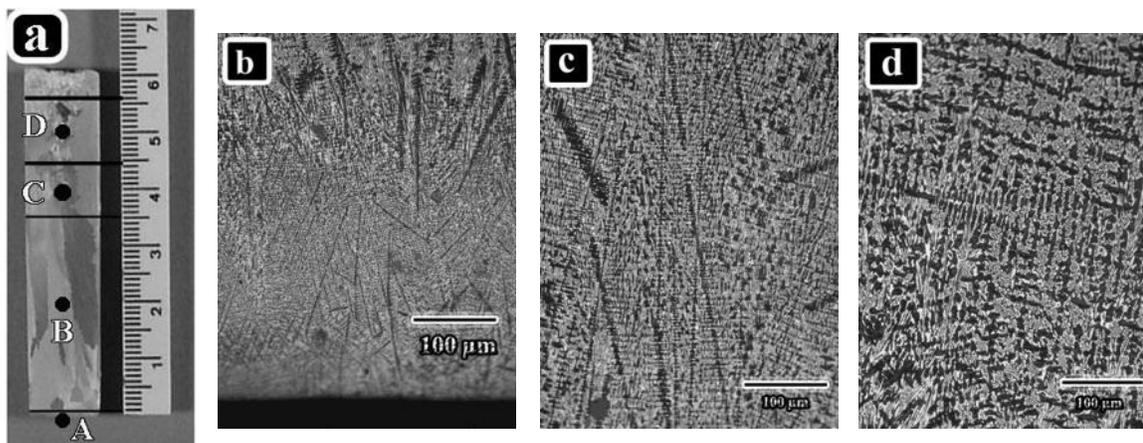


Figura 3.9.- Solidificación Direccional. (a) Barra solidificada direccionalmente, (b) fondo de la barra (punto A) donde se comienza la solidificación, (c) segmento alineado direccionalmente (punto B) y (d) zona de transición de solidificación direccional a equiaxial (punto C).

3.4.- Adición de Boro como Elemento Modificador en el Hierro Blanco 17% Cr – 2.5% C.

La figura 3.10 muestra las secciones longitudinales de la aleación solidificada direccionalmente. La figura 3.10 (a) muestra la microestructura para el material base, con 93 ppm de boro (b) y la que contiene 195 ppm de boro (c). En ellas puede observarse la fase carburo (fase blanca) alineada en la dirección de la solidificación. La diferencia principal es quizá la cantidad de la fase matriz que es mayor en el material base; en la micrografía (a) se observan claramente zonas blancas que son cortes transversales de brazos dendríticos secundarios, mientras que en la micrografía (b) estas son menos evidentes y aun más en la micrografía (c) donde se observa a simple vista el cambio drástico en la microestructura con la adición de boro como elemento modificador.

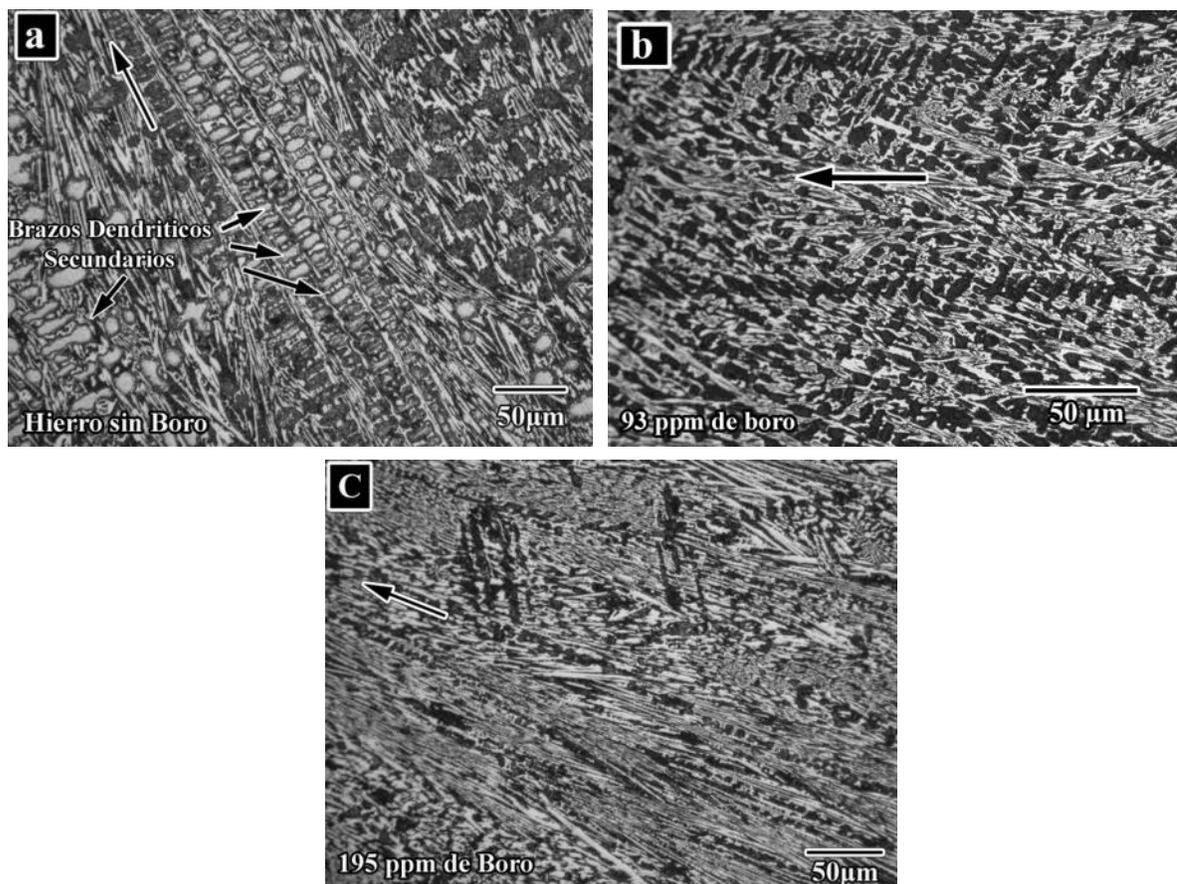


Figura 3.10.- Micrografías de microscopía óptica mostrando la microestructura en forma longitudinal del hierro: **(a)** material base, **(b)** con 93 ppm de boro y **(c)** con 195 ppm de boro. La flecha indica la dirección de la solidificación.

La figura 3.11 muestra una serie de micrografías comparativas de la sección transversal de los hierros base, la aleación I que contiene 93 ppm de boro y la aleación II que contiene 195 ppm del elemento modificador (boro) a diferentes magnificaciones. Se seleccionaron estas micrografías para mostrar el efecto del boro en la microestructura. Se observa claramente el efecto que tiene el boro en el material refinando la microestructura conforme se adicionan pequeñas cantidades de este elemento. En las micrografías de la figura 3.11 **(a y d)** al igual que en la sección longitudinal se pueden observar las dendritas de austenita (zonas blancas), en la aleación I la microestructura es más fina y las dendritas son más pequeñas **(b y e)**, mientras que en la aleación II la estructura es aun más refinada **(c y f)** y haciendo una comparación visual con la microestructura del hierro base la diferencia es evidente.

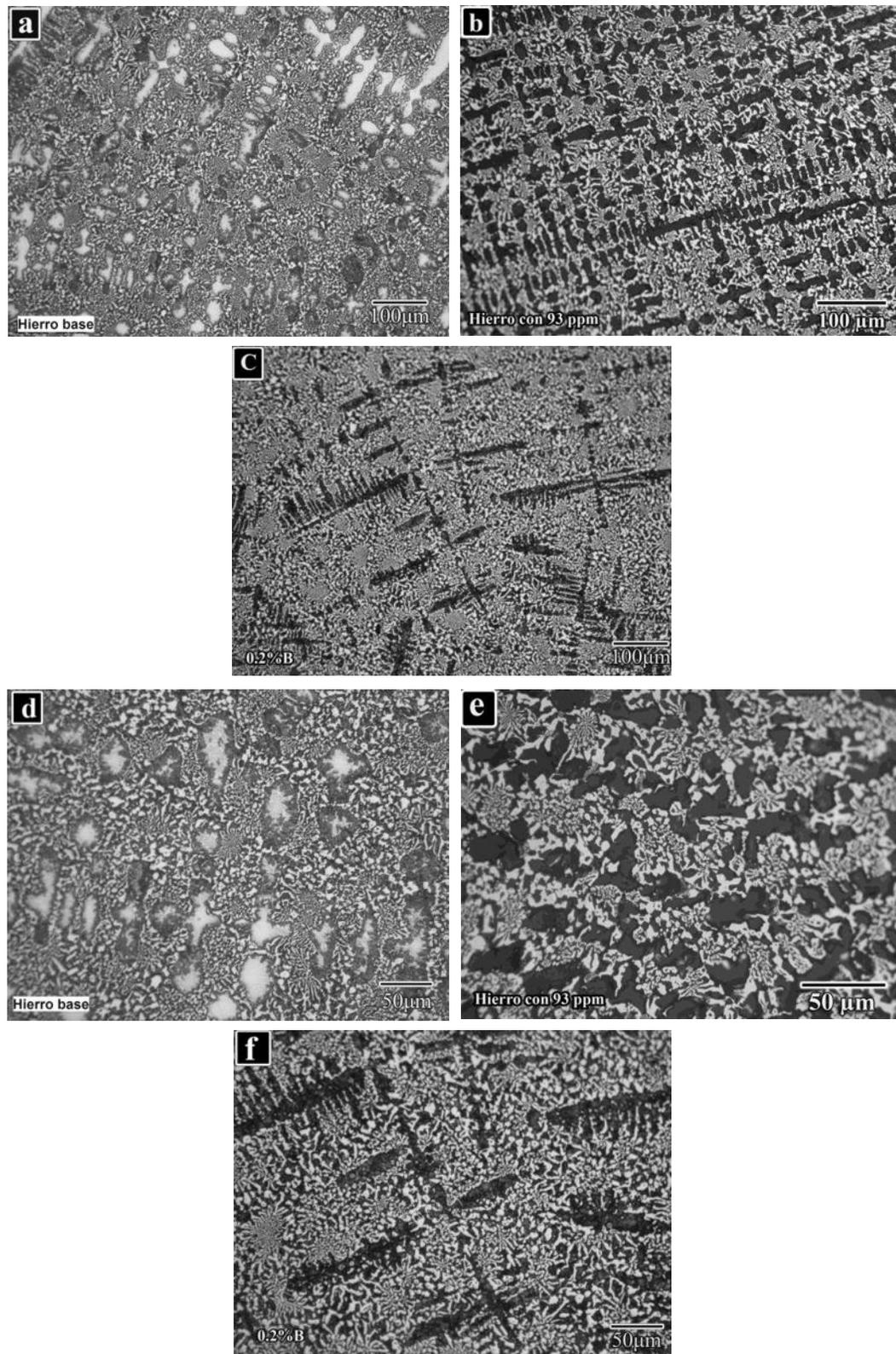


Figura 3.11.- Microestructuras de la sección transversal del hierro base (**a y d**), hierro con 93 ppm de boro (**b y e**) y del hierro con 195 ppm de boro (**d y f**). Microscopio óptico.

Al igual que en la sección longitudinal de la figura 3.10, en las micrografías de la figura 3.11 se observa claramente una disminución en el volumen de la matriz. Por análisis de imágenes, los volúmenes de matriz medidos son de 72% para el hierro base, 68% para la aleación con 93 ppm de boro y del 61% para el material con 195 ppm de boro. Además de la disminución de la fase matriz, con el aumento en el contenido de boro, se observa claramente un refinamiento microestructural medido por el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios, la disminución es de 25 micras para el hierro base, de 20 micras la aleación I y de 12 micras para la aleación II.

La disminución del volumen de la matriz está asociada con un aumento en el volumen de carburos eutécticos, en este caso ese incremento va de 28% ± 3 en el hierro base, 32% ± 2 para la aleación I a 39% ± 4 en volumen para la aleación II. Con estos valores del volumen de carburos se observa que la adición de boro favorece la precipitación de la fase carburo. En cuanto a las características del carburo eutéctico, se realizaron mediciones utilizando análisis de imágenes, donde para el material base el tamaño promedio de los carburos fue medido en micrografías de sección transversal, y son de un diámetro de aproximadamente 4 ± 2 μm , y la cantidad de carburos que se observa en la superficie pulida es de una densidad de unos 20,000 carburos por mm^2 , en la aleación con 93 ppm de boro el tamaño promedio de los carburos es de 5 (± 2) μm y la densidad de carburos es de 19,800 carburos por mm^2 . Por otra parte, para el material con 195 ppm de boro, el tamaño promedio es de 6 ± 2 μm y la densidad de 19,500 partículas por mm^2 . Esos resultados nos llevan a una conclusión importante de resaltar: la presencia de boro incrementa el volumen de carburos, refina la microestructura, pero engrosa los carburos manteniendo una densidad de carburos muy similar. Aquí, aparentemente la disminución de la fase matriz se ve compensada solo por el aumento en el tamaño de los carburos, ya que el número de carburos permanece casi constante.

De acuerdo a los contenidos de cromo y carbono el material esta dentro de la región de un hierro hipoeutéctico, lo cual es claramente evidente en el hierro base donde se presentan zonas de austenita proeutéctica, y por lo tanto, la disminución del volumen de la matriz; conforme se incrementa el contenido de boro se sugiere que el boro desplaza la composición de la aleación hacia el eutéctico. Por medio de un análisis térmico (AT) se muestra un cambio drástico en la temperatura de inicio de solidificación cuando se adiciona boro a la aleación base (figura 3.12). El boro baja la temperatura de inicio de solidificación de 1290 a 1205°C cuando se adiciona 195 ppm de boro, consecuentemente el rango de solidificación fue reducido de 120

a 50°C. Esto demuestra que el boro desplaza la composición del hierro cerca del eutéctico como se menciona anteriormente y dentro de este estrecho rango de solidificación se obtienen estructuras más refinadas, y obviamente un menor contenido de matriz proeutéctica.

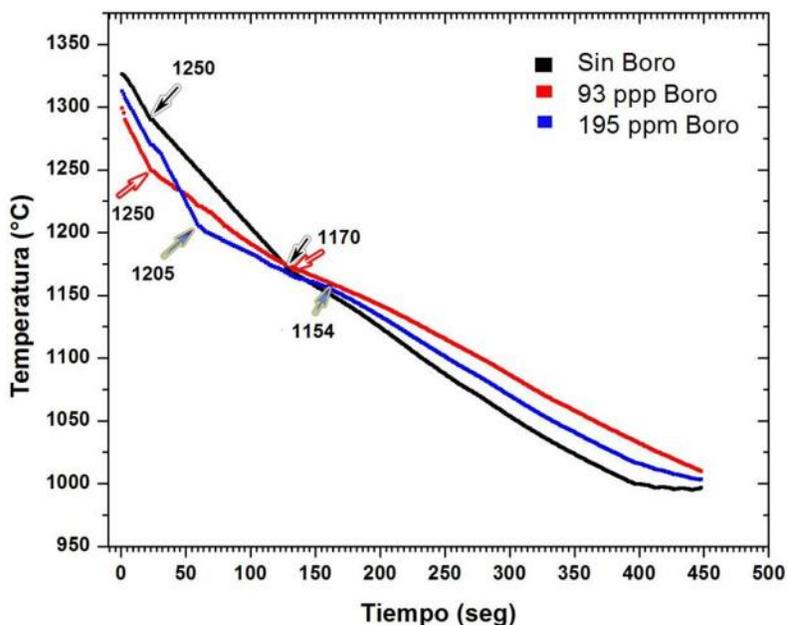


Figura 3.12.- Análisis térmico (AT) ilustrando las temperaturas de inicio y final de solidificación para los hierros experimentales con diferentes contenidos de boro.

El efecto de desplazamiento de la composición cerca del eutéctico lo ha mostrado el silicio en este tipo de hierros y ha sido explicado por Schon y Sinatora^[33] en función del grado de segregación de silicio hacia la periferia de las dendritas. La disolución de silicio en el hierro líquido durante el proceso de solidificación incrementa la actividad del carbono y promueve su precipitación ya sea como grafito, en ausencia de elementos formadores de carburos, tal es el caso del hierro gris o nodular; o en forma de carburos como en el caso de hierros blancos alto-cromo.

El efecto del silicio en hierros colados se ha reportado muy ampliamente por su relación en el contenido de carbón equivalente (CE). Se ha observado en diferentes hierros colados (grises, nodulares, blancos) que el silicio baja el punto eutéctico en el diagrama Fe-C en 1/3 de su contenido; entonces, se ha establecido la relación $CE = \%C + 1/3(\%Si)$. Este efecto aparentemente es observado en el presente trabajo por efecto del boro.

Una característica importante del silicio, es su tendencia a segregarse. En un estudio de un hierro blanco alto-cromo con 0.3% Si, Dupin *et al*^[25] encontraron que el silicio aumentaba desde el centro hacia la periferia en dendritas proeutéticas. Resultados similares a estos fueron también reportados por Ogi *et al*^[34] en un hierro con 9.5% Cr y 2.6% Si. El boro tiene un comportamiento similar al silicio en ese sentido, sin embargo, la evidencia microestructural y la amplia bibliografía sobre el efecto segregante del boro en aceros, nos hace suponer que tenemos segregación hacia la periferia de las dendritas y muy probablemente la presencia de boro en la fase carburo.

Para corroborar la segregación del boro y la distribución de este dentro del material se realizó un mapeo de boro en la aleación. En la figura 3.13 se observa la distribución de boro en una sección del material donde se tiene austenita proeutética y el eutéctico carburo/austenita (a), se puede observar que existe una alta segregación de boro hacia la fase carburo, sin embargo en la austenita eutéctica se tiene una franja enriquecida en boro justo en el límite con el carburo (b). Observando detenidamente la imagen se puede suponer que durante la solidificación de la austenita proeutética existe una segregación de elementos hacia el líquido remanente, que una vez que alcanza la composición eutéctica esta parte líquida comienza a solidificar como un eutéctico carburo/austenita, siendo ahí donde se tiene la presencia de boro, tanto en la austenita eutéctica como en el carburo M_7C_3 .

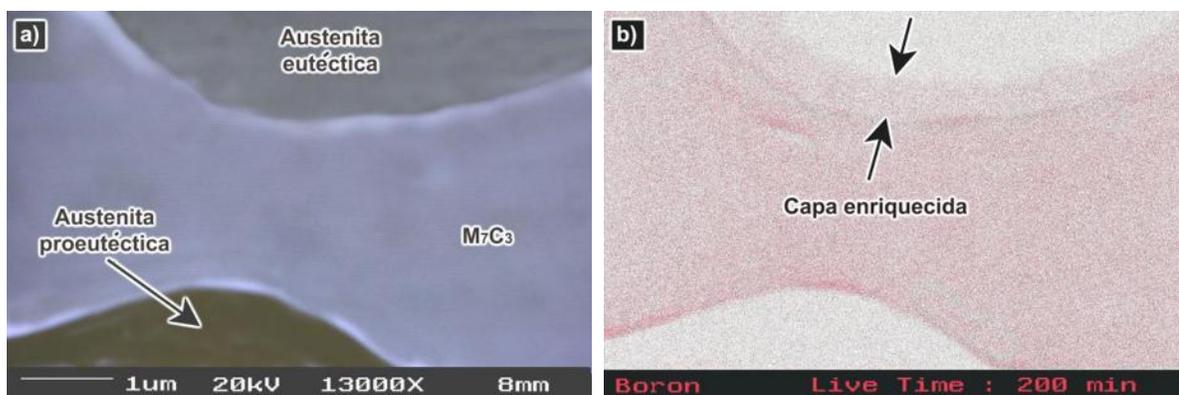


Figura 3.13.- Sección donde se observa la austenita proeutética y la interfase carburo/austenita (a) y mapeo de boro analizando el efecto segregante (b).

La estructura modificada de los hierros mostrada en la figuras 3.10 y 3.11 puede ser explicada por medio de las teorías de segregación que se han reportado en hierros blancos alto-cromo. Esas teorías establecen que los elementos segregantes deben tener poca solubilidad en ambas fases eutécticas. Analizando el mapeo de boro, en la figura 3.13 se considera que hay un alto grado de segregación de boro en la fase austenita durante la solidificación, mientras que la segregación es mucho menor en el carburo ya que el boro puede sustituir al carbono en la fase carburo. Bajo estas bases de segregación, algunos investigadores^[11,13-16,20,35] han propuesto algunos mecanismos para explicar el cambio en la estructura de carburos de los hierros.

Una suposición general para la segregación hacia la periferia de las dendritas proeutécticas es la propuesta por Li y Smith^[16]: como el coeficiente de partición de esos elementos es muy bajo en ambas fases, se espera una acumulación de este en la interfase sólido-líquido durante la solidificación. En esta área, la interfase es microscópicamente plana como en un crecimiento laminar; entonces la concentración del elemento modificador variará de un lugar a otro, siendo más alta justo adelante de la interfase. Una alta concentración del soluto genera un sub-enfriamiento constitucional que acelera el proceso de solidificación eutéctica. De manera general esto debe causar un incremento en la nucleación de carburos eutécticos, y por lo mismo una mayor precipitación de ellos en la estructura final. Este efecto del incremento en el número de carburos, no se observa con la presencia de boro, al parecer el boro sí promueve la precipitación de carburo, pero no un aumento en el número de núcleos.

Por otro lado, el efecto modificante de otro elemento altamente segregante como las tierras raras en este tipo de aleaciones está bien documentado^[13,18,20]. Se ha observado un cambio en la morfología de los carburos eutécticos, particularmente en hierros bajo cromo, cuando se adicionan elementos de las tierras raras y el mecanismo se explica por un eutéctico divorciado. En este caso, la concentración de soluto adelante de la interfase sólido-líquido en el eutéctico cubre la fase carburo impidiendo su libre crecimiento y genera un sobre-enfriamiento en la fase austenita promoviendo o acelerando su crecimiento que a la vez envuelve al carburo. Esto significa que una vez que el carburo se ha formado, su crecimiento está limitado por una cáscara de austenita y su posterior crecimiento deberá ser por difusión a través de la austenita y en mucho menos cantidad por contacto directo con el líquido remanente. Otro mecanismo propuesto está basado en el cambio de la fase líder durante la solidificación eutéctica. Generalmente, en toda solidificación eutéctica hay siempre una fase líder, es decir, que crece ligeramente delante de la otra fase aunque las dos crezcan acopladas, en el caso de los hierros

blancos alto cromo la fase líder es el carburo M_7C_3 como se ilustra en la figura 3.14. Debido a lo anterior, la fase líder, la cual crece de manera más libre es la que determina las condiciones de crecimiento de la fase que le sigue. En un estudio de un hierro con adiciones de 0.5% de mischmetal (una mezcla de elementos de las tierras raras, Ce, La, etc.), Liang y Su^[13] reportaron un cambio en la fase líder de cementita a austenita. Con ello encontraron que la formación de carburos eutécticos resultaba más aislada que en hierros sin adiciones, los carburos resultaron más finos y en mayor contenido por unidad de área pero no en cuanto al volumen. Encontraron también que tales elementos no suprimen la precipitación, pero si suprimen el crecimiento lateral generando barras alargadas y más delgadas. Este efecto parece contrastar un poco con el efecto generado por el boro en nuestro material, donde las barras parecen ser más gruesas. En el caso de las tierras raras, sabemos perfectamente que estas no particionan, ni a la matriz ni al carburo sino que segregan masivamente hacia la interfase carburo/matriz. Por otro lado, el boro no particiona a la matriz, pero sí a la fase carburo como se ilustra en la figura 3.13; así que ahí puede estar la explicación de dicho contraste, ya que la capa enriquecida de boro justo en la periferia de la austenita eutéctica permite asumir que existe una alteración en la velocidad de crecimiento de la austenita, provocada por el sobre-enfriamiento constitucional generado por la capa enriquecida de boro, la cual contribuye al movimiento de la composición de la aleación hacia el eutéctico. Por otro lado, esta capa rica en boro alimenta la fase carburo durante la solidificación eutéctica, ya que el boro particiona principalmente hacia el carburo y al final de la solidificación la presencia de esta capa puede ser la razón del engrosamiento del carburo.

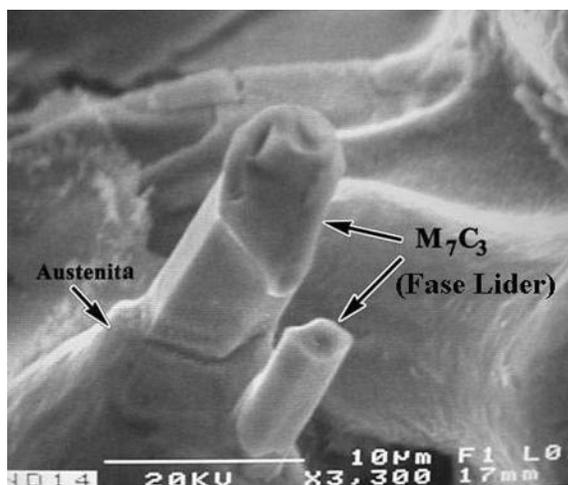


Figura 3.14.- Se observa claramente como el carburo M_7C_3 es la fase líder en la solidificación del eutéctico austenita/carburo.

Con estas teorías como fundamento, se pueden explicar que los cambios en la forma, tamaño y volumen de carburos sea debido a la presencia de los elementos modificadores en la interfase carburo/matriz. Más aún, la presencia de esos elementos segregantes en dicha interfase durante las primeras etapas de solidificación genera un alto sobre-enfriamiento que promueve el refinamiento de las dendritas de austenita, lo cual, reduce el espaciamiento entre los brazos dendríticos secundarios donde la reacción eutéctica ocurre. Este fenómeno sí se ve marcado en el material con boro.

Por otro lado, se ha reportado la precipitación de carbo-boruros en aleaciones ferrosas con adiciones de boro, partículas complejas de boro $\text{Fe}_3(\text{B,C})$ ^[43,48,58,61] que además mejoran el comportamiento al desgaste de estos materiales. En la figura 3.15 se puede observar la presencia esporádica de algunos precipitados, que de acuerdo con a reportes se asume que son de este tipo partículas (**a y b**). Mediante un mapeo de composición se observa la presencia de boro en esas partículas (**c**).

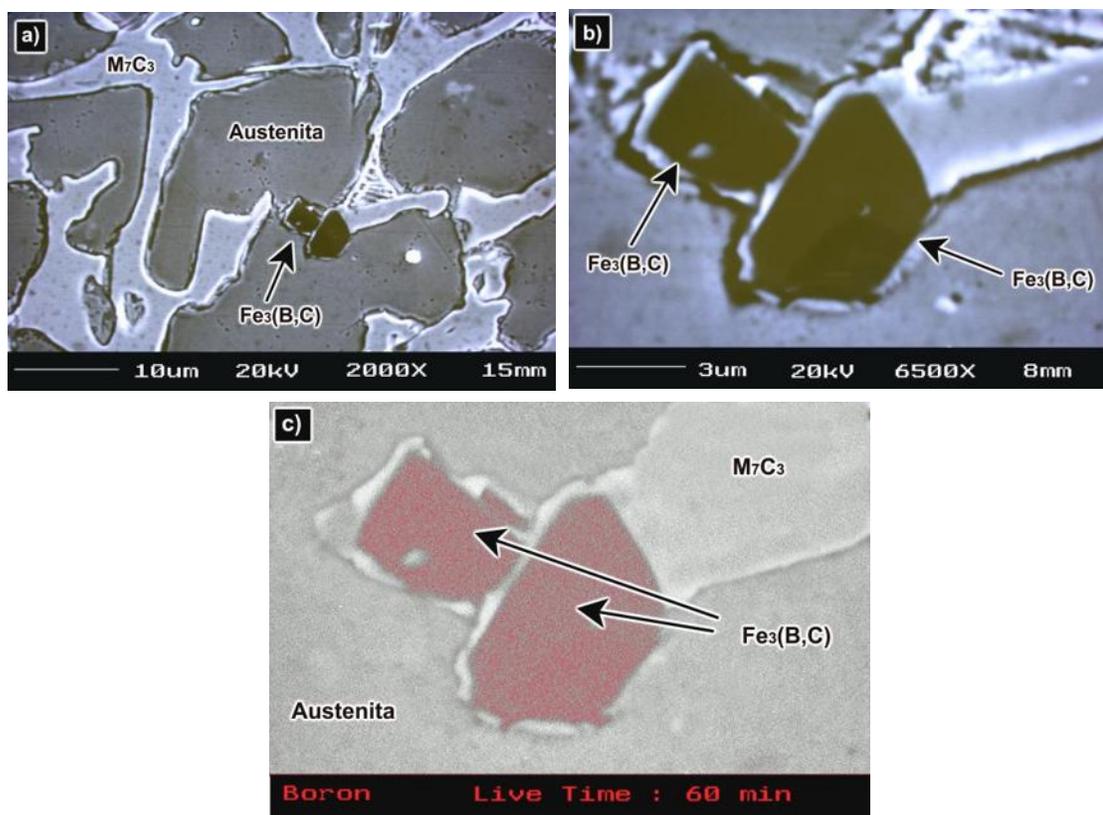


Figura 3.15.- Formación de partículas de carburos de boro (**a**), (**b**) y mapeo de composición donde se observa la alta presencia de boro en las partículas de carburo de boro $\text{Fe}_3(\text{B,C})$ (**c**).

3.5.- *Tratamiento Térmico de Desestabilización de la Fase Austenita.*

En esta sección se presentan los resultados obtenidos y se discute el comportamiento del material y los fenómenos que ocurren con base a teorías, propuestas y resultados de otros autores en trabajos relacionados^[35,72-82].

Como ya se ha mencionado anteriormente la estructura del material motivo de esta investigación consta de una red de carburos eutécticos de cromo del tipo M_7C_3 soportados por una matriz de austenita, la cual es metaestable a temperatura ambiente, debido a la adición de elementos que aumentan la templabilidad del material (C, Cr, Ni y Mo principalmente) es posible encontrar esta fase a temperatura ambiente, la cual está sobresaturada en cromo, carbono y boro (en el caso de la aleación que contiene boro).

Se realizaron tres tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: 825, 900 y 975°C, con una permanencia de 25 minutos para cada temperatura en la aleación que no contiene boro y en la aleación II con mayor contenido de boro (195 ppm). Además se analizan las aleaciones en condiciones de colada, para poder hacer referencia en la mejora que se tiene con los diferentes cambios microestructurales generados por el tratamiento térmico. En la tabla 2 se muestra las condiciones de temperatura y nomenclatura utilizadas.

Tabla 2.- Temperatura del tratamiento y nomenclatura utilizada para cada muestra.

Temperatura de Tratamiento	Estructura en condiciones de colada	825°C	900°C	975°C
Aleación con 195 ppm de boro	CCB	T825B	T900B	T975B
Aleación sin boro	CC	T825	T900	T975

Una vez realizado cada tratamiento térmico se preparó una muestra de cada material para ser observada en el microscopio electrónico de barrido (MEB), se tomaron micrografías a diferentes magnificaciones para poder realizar una comparación. En cada caso el tratamiento térmico de desestabilización promovió la precipitación de carburos secundarios en el interior de la matriz; la secuencia de micrografías de la figura 3.16 ilustra la presencia de dichos carburos.

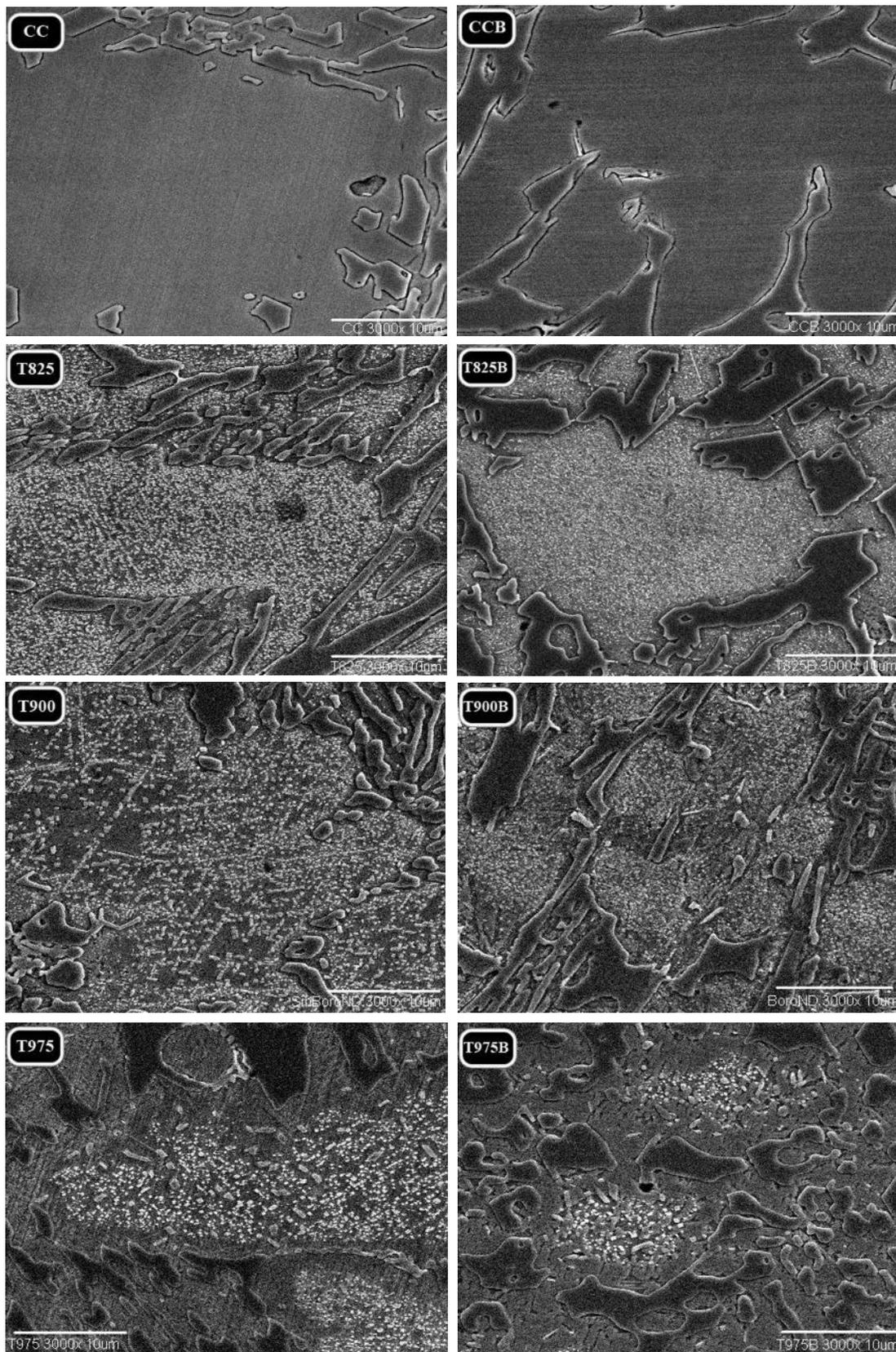


Figura 3.16.- Secuencia de micrografías comparativas tomadas en MEB (3000x) a las diferentes temperaturas de tratamiento.

En la secuencia de micrografías de la figura 3.16 se observa claramente que existe una gran precipitación de carburos secundarios en el material que fue tratado a la temperatura de 825°C y la cantidad de estos se ve disminuida conforme aumenta la temperatura de tratamiento. Este efecto puede ser explicado observando el diagrama Fe-C donde se tiene que para temperaturas relativamente bajas en el rango de temperaturas donde la austenita es estable (727-1148°C), la cantidad de carbono que puede disolver es menor que a temperaturas más altas, debido a esto y al hecho de que la austenita se encuentra sobresaturada en cromo, carbono y boro (en el caso del material con boro), existe una mayor precipitación de carburos secundarios que a temperaturas más elevadas donde la austenita puede admitir mayor cantidad de carbono.

La razón por la cual existe una precipitación mayor de carburos secundarios en el material que contiene boro puede ser explicada de acuerdo a las siguientes teorías: Powell y Bee^[79] y Bee *et al*^[80], encontraron que los carburos secundarios precipitan sobre bandas de deslizamiento o sub-límites de grano dentro de las regiones austeníticas, estas bandas de deslizamiento y los sub-límites de grano son atribuidas a las dislocaciones que se forman debido a las tensiones generadas por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de los carburos y la matriz. Por otro lado, utilizando una teoría electrónica de densidad funcional, Chen *et al*^[62] han analizado el efecto del boro como impureza en dislocaciones de borde en hierro bcc. Los cálculos energéticos indican que el boro tiene una fuerte tendencia a segregarse hacia los escalones que se generan en la dirección de las líneas de dislocaciones denominados “kinks”. El cálculo se basa en energía estructural, energía atómica, la densidad parcial de estados y la diferencia de densidad de carga. Los resultados energéticos indican que el boro colocado en esos escalones tiene una alta estabilidad estructural, mientras que su presencia en compañía de los átomos de Fe vecinos aumenta fuertemente la energía interatómica entre el boro y los átomos de Fe localizados en el escalón de la dislocación. Debido a que los carburos secundarios precipitan en las bandas de deslizamiento y en los sub-límites de grano, la presencia del boro en las líneas de dislocación favorece la precipitación de carburos secundarios al existir zonas puntuales con una gran energía, generada por la interacción interatómica entre el boro y los átomos de Fe en los denominados “kinks”.

En la secuencia de micrografías mostrada en la figura 3.16 es notorio que existe una variación en la precipitación de carburos secundarios dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico, por lo que es necesario conocer numéricamente los cambios y diferencias microestructurales de los diferentes materiales involucrados en este análisis, por lo anterior se

realizaron mediciones de número y tamaño de carburos por micra cuadrada, precipitados durante cada tratamiento térmico. Estas mediciones se realizaron de forma manual utilizando micrografías tomadas en MEB a 10,000 aumentos, en la figura 3.17 se muestra una serie de micrografías, donde en algunos casos a simple vista se puede notar cambios en la precipitación de carburos entre las diferentes temperaturas de tratamiento.

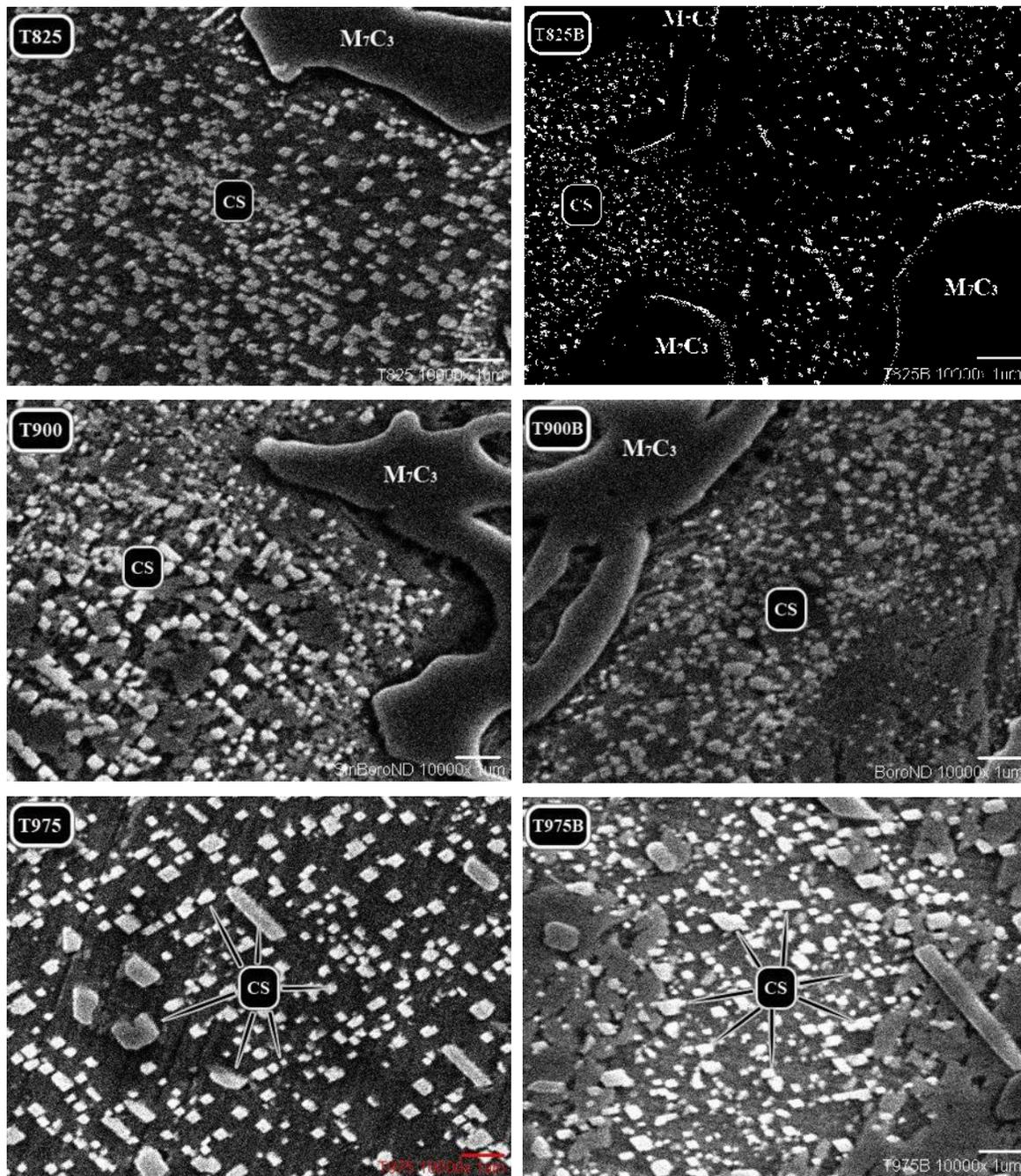


Figura 3.17.- Micrografías de MEB a 10,000x utilizadas para la cuantificación de carburos secundarios.

La figura 3.18 ilustra los resultados de la cuantificación de carburos secundarios, donde es evidente que la mayor cantidad de carburos precipitados por μm^2 es en el material tratado a 825°C y esta cantidad disminuye al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, sin embargo cabe resaltar que las mejores propiedades que se esperan durante la precipitación de carburos secundarios (principalmente en mayor número y menor tamaño), son obtenidos en los materiales con boro. Donde se presenta una mayor cantidad de carburos secundarios y su tamaño (figura 3.19) es mucho menor, es en la aleación que contiene 195 ppm de boro, tratado térmicamente a 825°C .

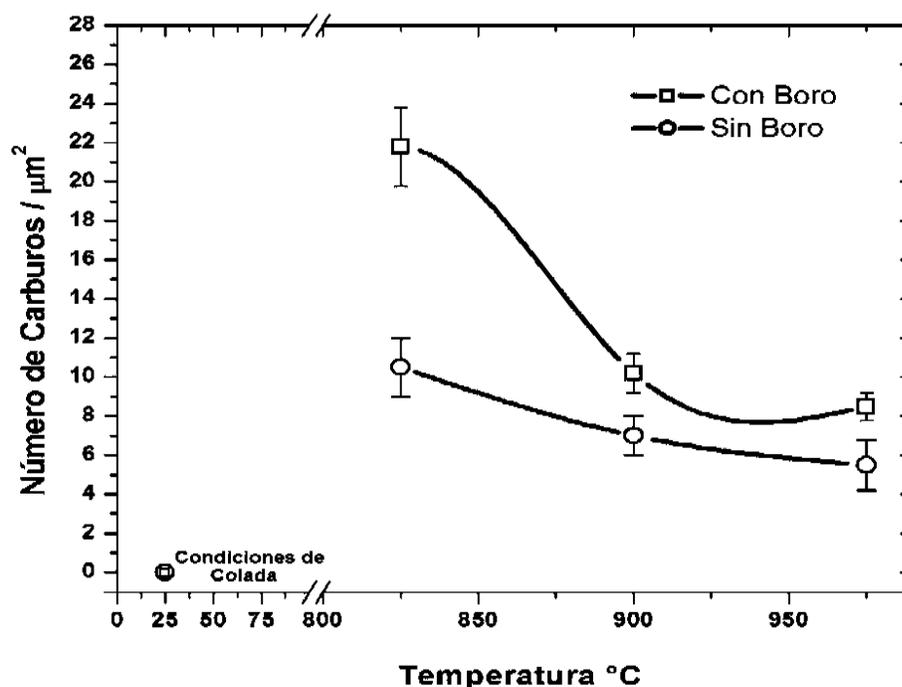


Figura 3.18.- Número de carburos secundarios por μm^2 a diferentes temperaturas de tratamiento.

Es de esperarse que al precipitar dentro de la matriz austenítica cierto número de carburos secundarios, estos generan un aumento en las propiedades de resistencia al desgaste (aplicación principal de estas aleaciones), atribuido al reforzamiento de la matriz con la presencia de estos carburos y además por la cantidad de martensita que transforma a partir de la austenita durante el enfriamiento del material después del tratamiento térmico, estos cambios microestructurales están acompañados por un aumento en la dureza del material. Para tener un parámetro comparativo en el aumento de la dureza respecto a las condiciones del tratamiento se realizaron mediciones de dureza Rockwell C (figura 3.20), donde se puede observar que la aleación con una dureza mayor es la que se trató a 825°C , y al igual que la precipitación de

carburos, la dureza disminuye conforme se aumenta la temperatura de tratamiento. Por otro lado, en la figura 3.20 se puede observar que la dureza es mayor en las aleaciones con boro, incluso desde condiciones de colada, debido al endurecimiento por solución sólida que provoca la adición de boro.

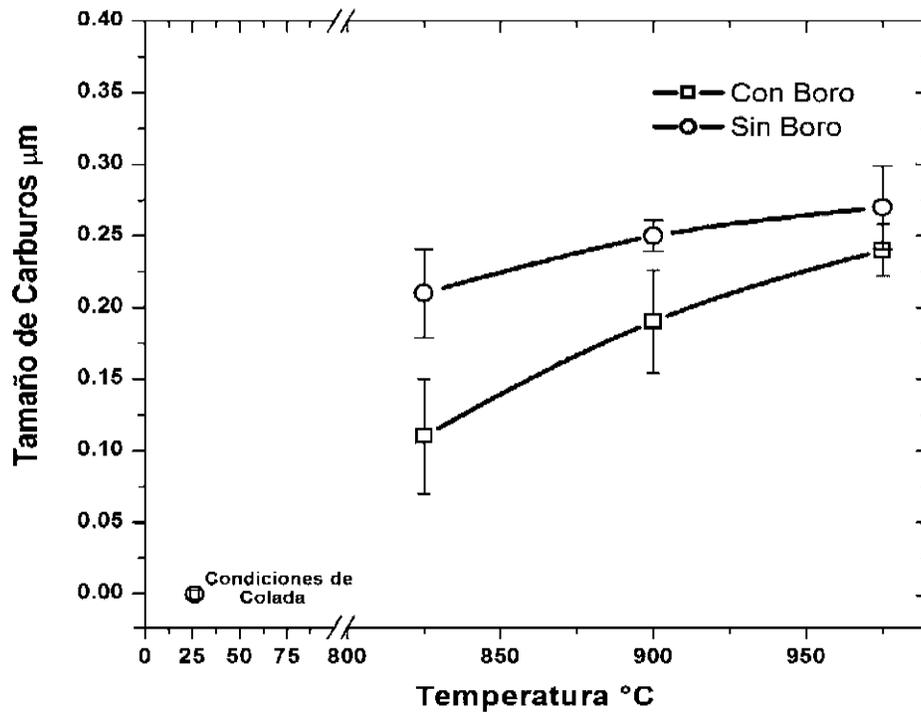


Figura 3.19.- Tamaño de carburos secundarios (μm) a diferentes temperaturas de tratamiento.

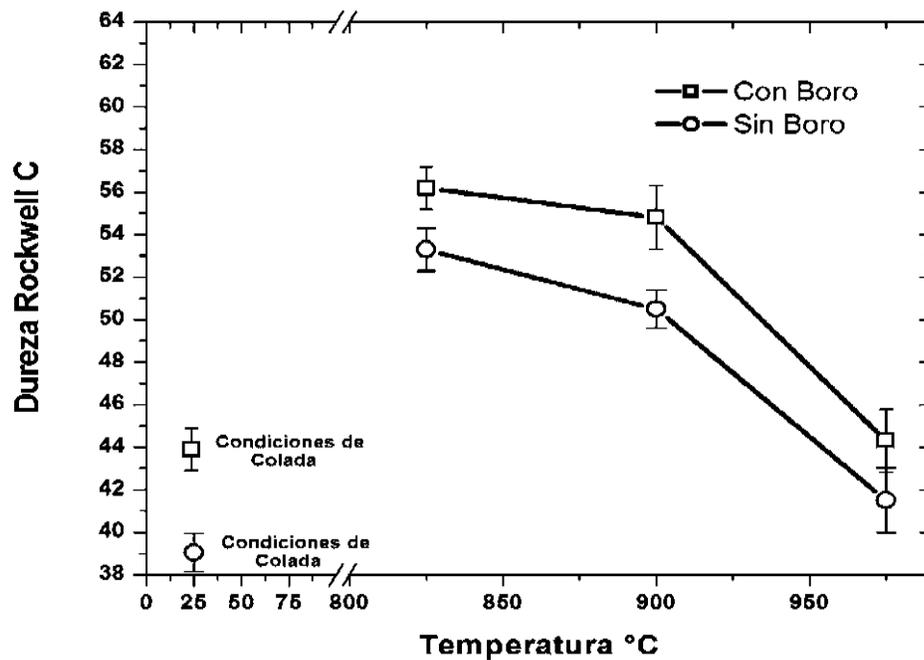


Figura 3.20.- Dureza Rockwell C (carga de 150 kg) para cada condición de tratamiento térmico.

La figura 3.21 ilustra los valores de microdureza, los cuales son mayores en la aleación tratada a 825°C, y al igual que la dureza, disminuyen conforme se aumenta la temperatura de tratamiento. Nuevamente, se observa que el boro produce una mejora en cuanto a la microdureza, sin embargo, en este caso la diferencia entre la aleaciones con y sin boro tratadas a 825°C es muy marcada, esto es debido a la mayor precipitación de carburos y menor tamaño en la aleación con contenido de boro, con respecto a la que no tiene boro, de estos resultados se puede decir que el boro tiene el efecto de promotor durante la precipitación de los carburos secundarios, ya que el material que contiene boro muestra un mayor número de carburos y de menor tamaño, como se puede ver claramente en la figuras 3.18 y 3.19. La tendencia paralela que se presenta en las muestras tratadas a 900 y 975°C, puede ser explicada debido a la diferencia menor en cuanto a la cantidad y tamaño de los carburos secundarios, sin embargo cabe resaltar que aunque la diferencia es menor en cada serie, la cantidad de carburos es mayor y más finos en las aleaciones que contiene boro como se menciona anteriormente.

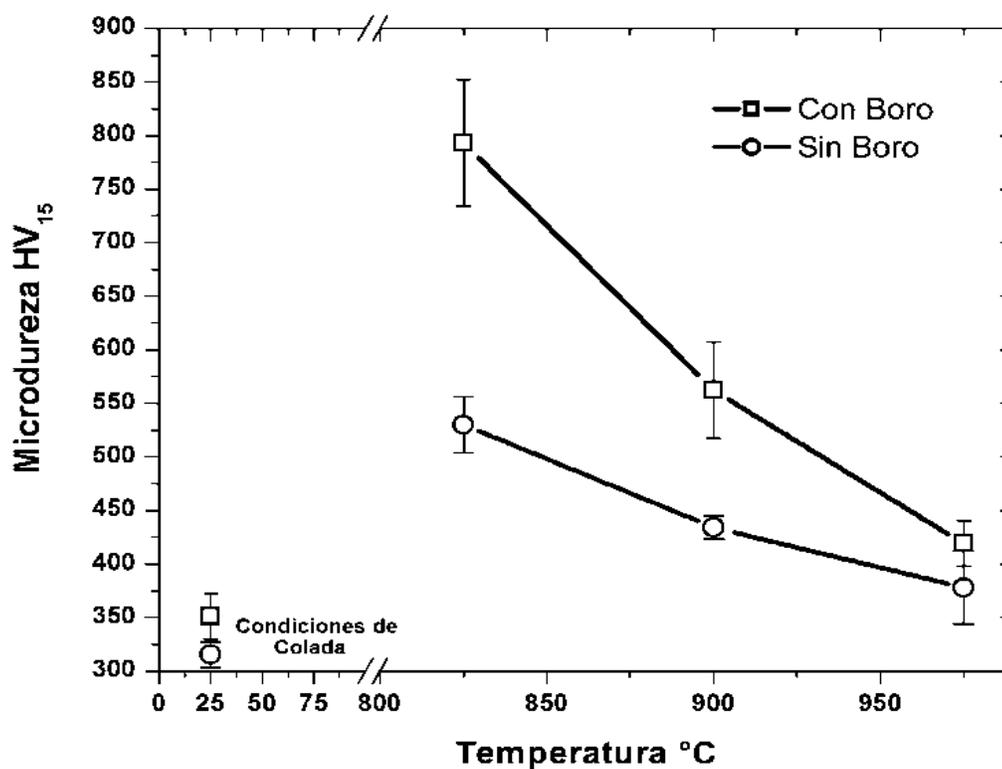


Figura 3.21.- Micro dureza Vickers (carga de 15 grs. por 15 seg.) para cada condición de tratamiento térmico.

Estudios de difracción de rayos-X (figura 3.22) indicaron que los carburos secundarios son del tipo M_7C_3 , es decir, del mismo tipo que los carburos eutécticos. El tipo de carburos secundarios que precipitan depende de la composición de la aleación y de la temperatura de desestabilización^[2,75]. Aleaciones con contenidos de cromo arriba de 25% forman carburos secundarios del tipo $M_{23}C_6$ ^[39,73] como finas barras interconectadas^[73], mientras que con niveles de cromo entre 15-20% se precipitan carburos M_7C_3 en forma de barras y placas aglomeradas^[73]. Esto concuerda con los resultados obtenidos en el presente estudio.

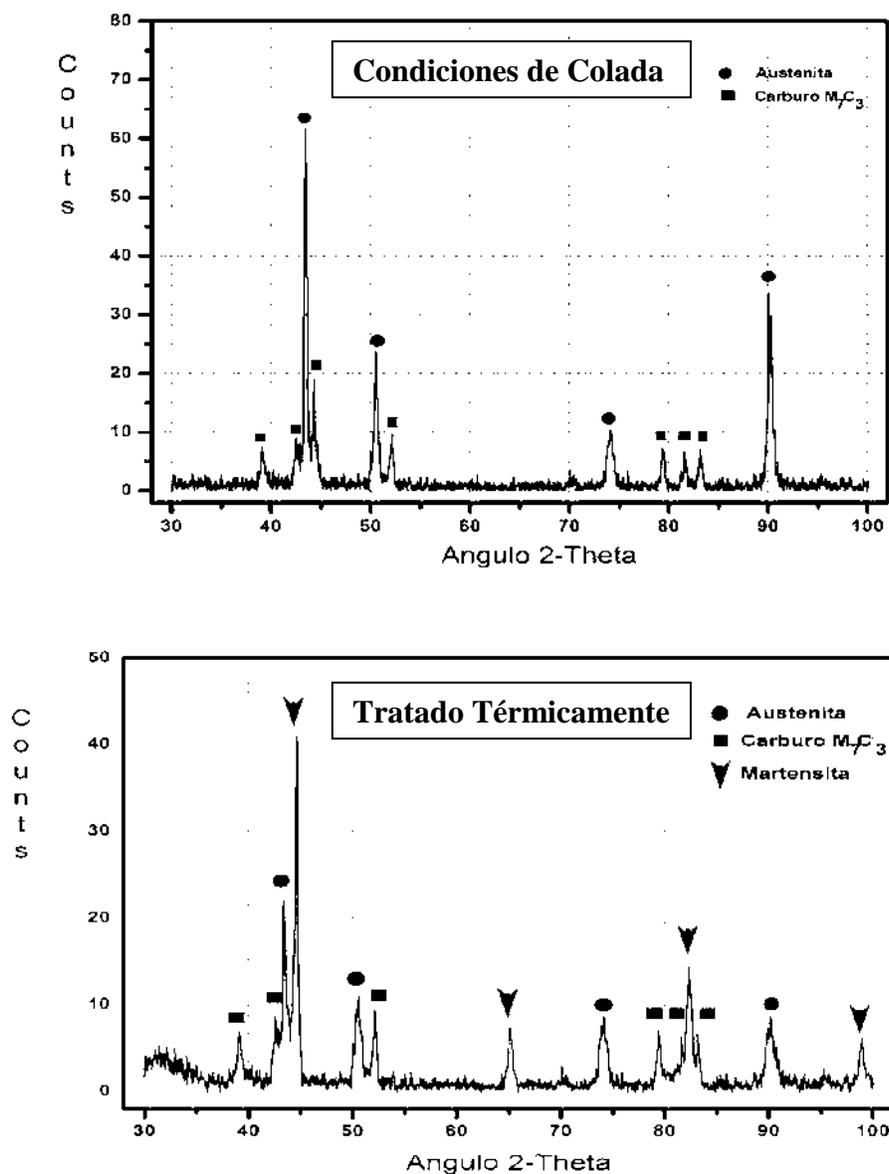


Figura 3.22.- Difractogramas de rayos-X indicando las fases presentes en el hierro en condiciones de colada y después de haber sido tratado térmicamente. Note la aparición de martensita y la disminución de austenita después del tratamiento térmico.

Se ha reportado que los carburos secundarios comúnmente precipitan en bandas de deslizamiento o sub-límites de grano dentro de las regiones eutécticas^[79-80]. Esas bandas de deslizamiento y sub-límites de grano se forman debido a esfuerzos generados por la diferencia en expansión térmica entre los carburos eutécticos y la matriz. Kuwano *et al*^[77] también notaron que en hierros con una baja relación Cr/C los carburos secundarios precipitaban uniformemente dentro de las dendritas, mientras que con relaciones Cr/C altas, la precipitación ocurría preferencialmente adyacente a los carburos eutécticos. En el presente trabajo los carburos se presentaron uniformemente en la matriz bajo todas las temperaturas de tratamiento.

La templabilidad de la estructura desestabilizada es generalmente menor que la de la estructura de colada debido a la reducción de aleantes por el proceso de precipitación de carburos secundarios. El contenido de cromo es generalmente utilizado para generar un volumen determinado de carburos eutécticos en la aleación^[40] y el cromo residual que no forma carburos es el que contribuye a la templabilidad. Después del tratamiento térmico, la reducida cantidad de cromo y carbono en la matriz promueve la transformación de la austenita. Sin embargo, la presencia de níquel y molibdeno compensa en cierto grado tal disminución de templabilidad. Por lo tanto, la estructura final de la matriz está compuesta por martensita y austenita residual o retenida además de los carburos secundarios precipitados dentro de la matriz, que para este material son en forma de barras alargadas. La figura 3.23 muestra micrografías del microscopio electrónico de barrido (MEB) (**a y b**), donde se puede apreciar la forma de barras alargadas de los carburos secundarios y del microscopio electrónico de transmisión (MET), en estas micrografías se puede observar la mezcla de martensita, austenita residual y carburos secundarios (**c**), y por último el detalle de algunos carburos secundarios donde se aprecia sus formas rómbicas con ángulos casi rectos.

La precipitación de los carburos secundarios disminuye los contenidos de cromo y carbono disueltos en la matriz. El bajo contenido de aleantes incrementó la temperatura M_s de manera que durante el enfriamiento posterior, la mayor parte de la matriz austenítica transformó a martensita, sin embargo permanece cierta cantidad de austenita retenida que depende en gran medida del contenido de carbono de la matriz después de la desestabilización, el cual a la vez está influenciado por la composición de la aleación, el tiempo y la temperatura de desestabilización^[39,45,72].

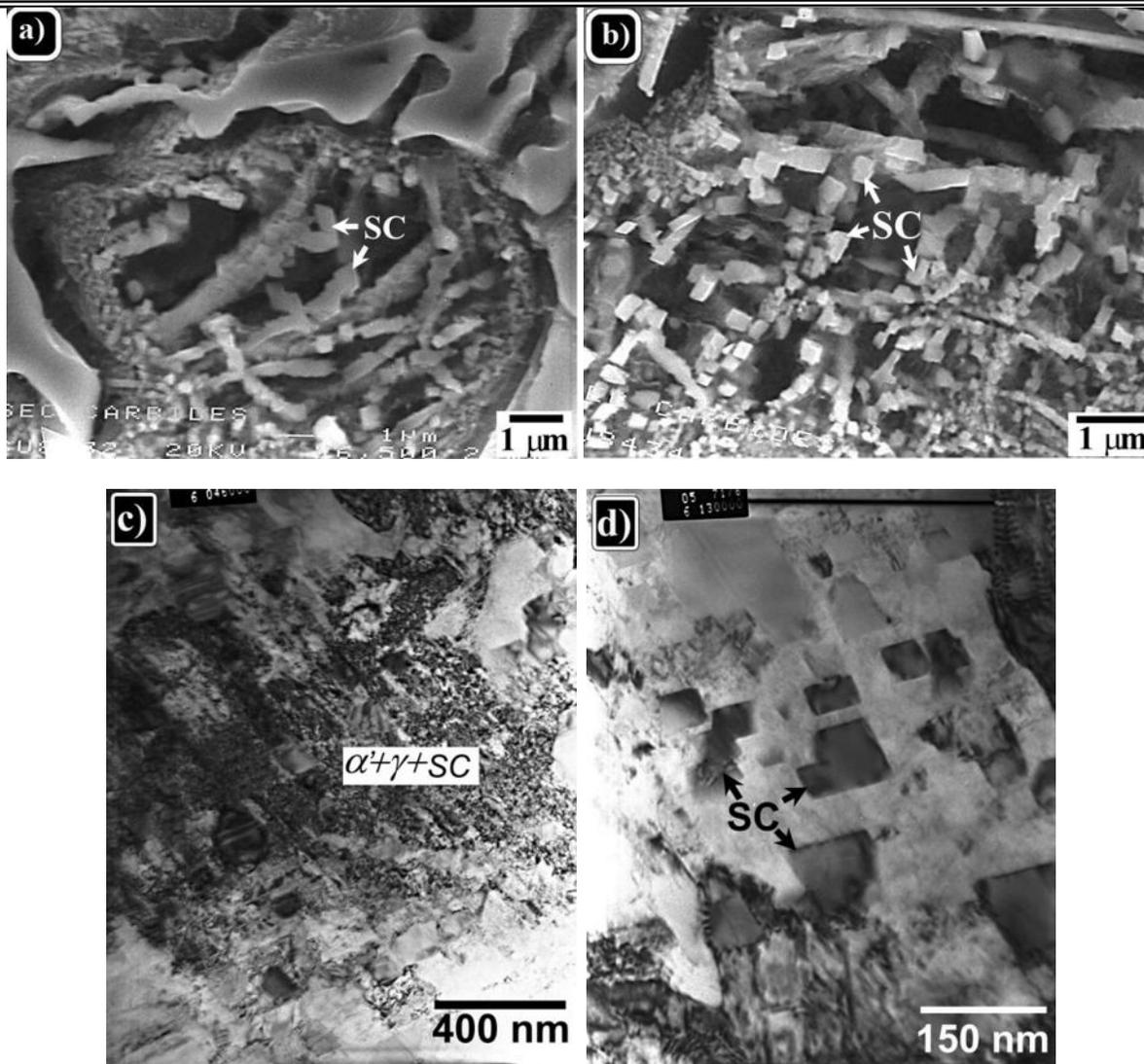


Figura 3.23.- Micrografías de MEB (a y b) y MET (c y d), mostrando detalle de la precipitación de carburos secundarios en el hierro con y sin boro. Nótese que la morfología real de los carburos es en barras alargadas, aunque en algunas secciones parecen como partículas regulares aisladas como resultado del corte de la muestra.

Tal como se ha descrito, bajos contenidos de cromo y carbono en la matriz desestabilizada incrementan la temperatura M_s de manera que al precipitar un gran número de carburos secundarios el contenido de cromo y carbono en la matriz están sumamente disminuidos, y por lo tanto, una mayor cantidad de austenita se transforma a martensita y obtendrá un menor contenido de austenita residual. Estos efectos se comprueban en la medición de austenita residual (figura 3.24) de acuerdo al método de Kim^[96] (Apéndice A) donde a partir de los ángulos e intensidades del patrón de difracción de rayos-X, entre otras

consideraciones es posible determinar la cantidad de austenita que permanece en la estructura después del tratamiento térmico.

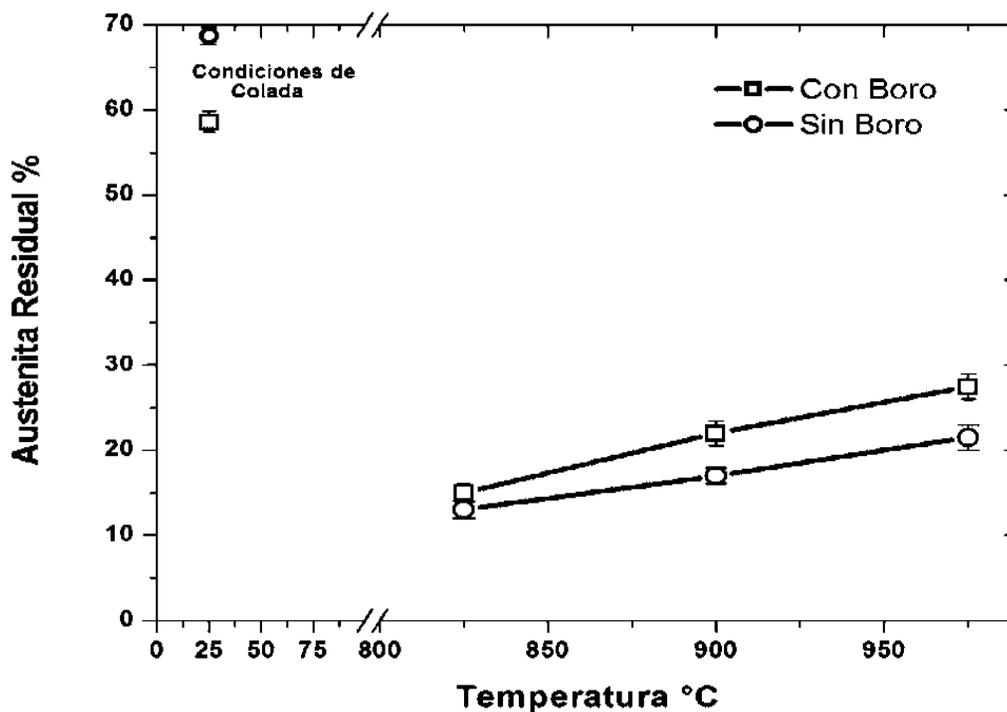


Figura 3.24.- Cantidad de austenita residual y martensita después del tratamiento térmico a cada temperatura.

De acuerdo a los resultados mostrados en la figura 3.24 es posible relacionarlos con otras evidencias discutidas en párrafos anteriores; en el tratamiento térmico a 825°C que es el que mejor respuesta presenta a la precipitación de carburos secundarios, en el material con boro existe una menor transformación de austenita a martensita que en el material sin boro, esto es debido a que en boro puede sustituir al carbono dentro del carburo, por lo que en esta aleación una mayor cantidad de carbono queda disuelto en la matriz antes del enfriamiento, motivo por el cual, como ya se ha mencionado, aumenta la templeabilidad de la aleación, teniendo una menor transformación de austenita a martensita.

La figura 3.25 muestra micrografías de MET del hierro blanco sin boro y tratado térmicamente, donde es posible visualizar la matriz de austenita transformada a una mezcla de martensita, y parte de esa austenita que queda de manera residual en la matriz, además de su patrón de difracción indicando la reflexión desde la cual se obtuvo la fotografía de campo oscuro para la determinación de austenita residual.

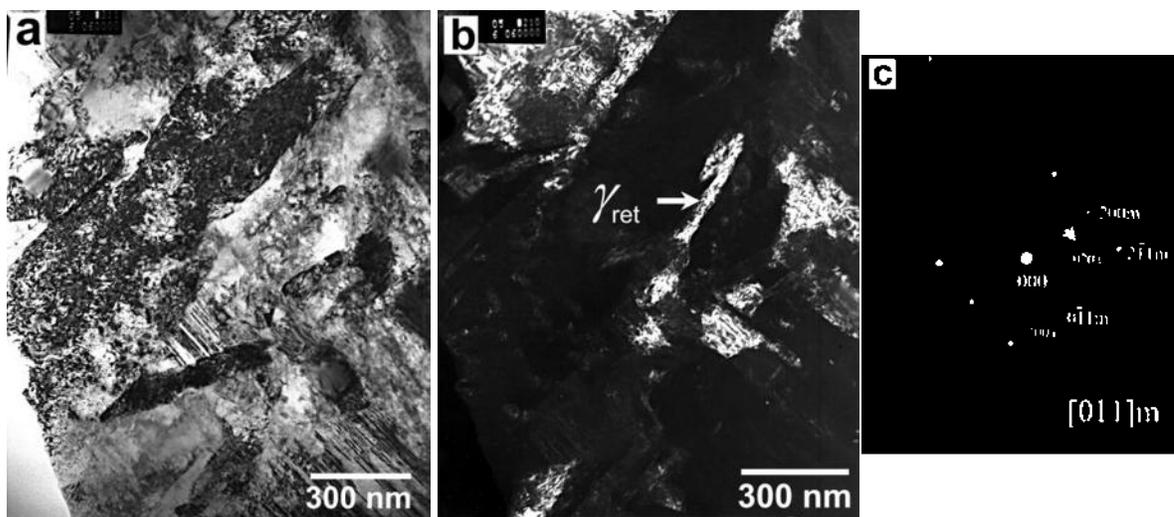


Figura 3.25.- Micrografías tomadas en MET del hierro blanco 17% Cr – 2.5% C tratado térmicamente; **(a)** Campo claro, **(b)** Campo oscuro y **(c)** el patrón de difracción del plano 020a correspondiente a la austenita (indicado con la flecha) y un eje de zona g[011] a la martensita.

3.6.- Comportamiento en Desgaste.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del hierro 17% Cr - 2.5% C con y sin adiciones de boro, así como en condiciones de colada y tratadas térmicamente, todas ellas ensayadas bajo condiciones de desgaste por deslizamiento a distancias de 30 kilómetros, bajo la geometría pin-on-ring. Las muestras ensayadas fueron seleccionadas de las aleaciones solidificadas direccionalmente con los carburos alineados de manera perpendicular y en otro caso, paralela a la dirección de deslizamiento.

De manera preliminar se realizó el ensayo de desgaste en los hierros: aleación base sin boro, en la aleación I con 93 ppm de boro y en la aleación II con 195 ppm de boro, bajo condiciones de desgaste por deslizamiento a 30 kilómetros de distancia con una carga de 150N, considerada como representativa de la operación real de este tipo de materiales.

En la figura 3.26 se muestran las pérdidas de peso en función de la distancia de deslizamiento para los hierros con diferentes contenidos de boro, donde se puede observar la respuesta que presenta el hierro con 93 ppm de boro principalmente a bajas distancias de deslizamiento se puede comparar con la aleación de 195 ppm, inclusive a distancias mayores, aunque la resistencia al desgaste es menor que la aleación con 195 ppm de boro el comportamiento es muy similar. De acuerdo a los resultados obtenidos en este ensayo preliminar se puede analizar con mayor profundidad la aleación base sin boro y la aleación II con 195 ppm de boro y suponer que la tendencia que seguirá la aleación I con 93 ppm de boro será muy similar a la aleación II.

En cuanto a los hierros que se ensayaron en desgaste bajo condiciones de tratamiento térmico se seleccionaron los hierros sin boro y con 195 ppm de boro tratados térmicamente a 825°C, ya que fueron los que presentaron una mayor precipitación de carburos secundarios como se discute en la sección anterior y de los cuales se espera una mejor respuesta al desgaste de acuerdo a los datos obtenidos en esa sección.

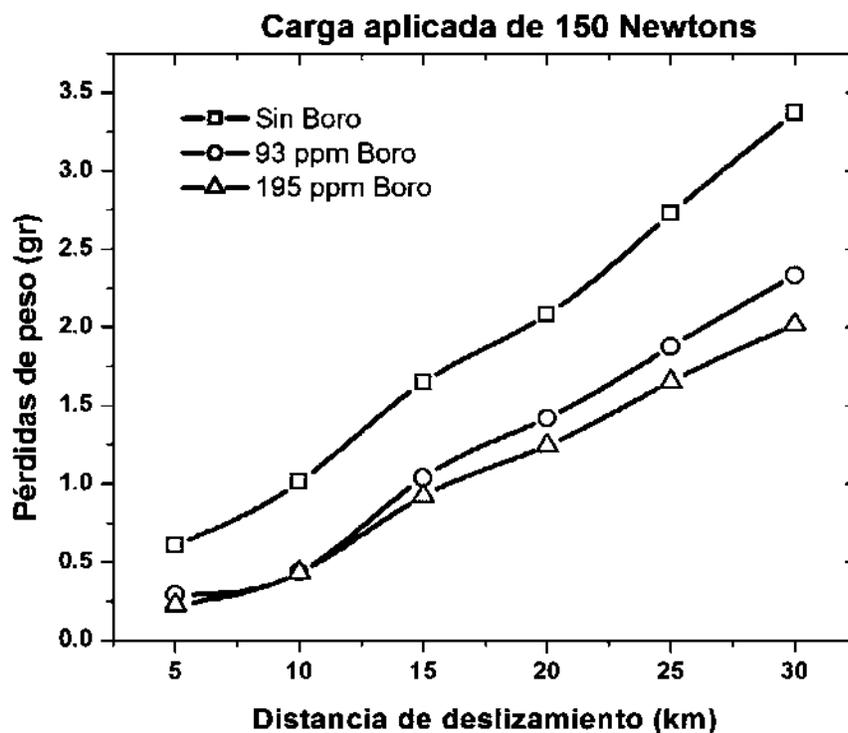


Figura 3.26.- Pérdidas de peso con una carga de 150 N en función de la distancia de deslizamiento para los hierros con diferentes contenidos de boro.

3.6.1.- Desgaste Oxidativo como Principal Mecanismo de Desgaste.

Durante los diferentes ensayos de desgaste, tanto en condiciones de colada, como en las muestras tratadas térmicamente, el principal mecanismo de desgaste que se presentó fue desgaste oxidativo en todas las muestras, aunque a cargas bajas de 50 N se detectó la presencia de partículas metálicas en los fragmentos de desgaste recolectados, lo cual indica la presencia de algo de adhesión o abrasión. El desgaste oxidativo se presenta más evidentemente después de 10 km de distancia de deslizamiento para la carga de 50 N, y casi desde el inicio para las cargas de 150 y 250 N. Las muestras ensayadas fueron seccionadas transversalmente a la superficie desgastada y analizadas en el MEB para observar la capa de óxido que se forma durante el ensayo. Se realizaron mediciones aproximadas del espesor de la capa de óxido en las muestras; los resultados indican que para distancias de deslizamiento de 20 km con cargas de 50 N el espesor de la capa de óxido es de dos a tres micras, mientras que para cargas de 150 N es de alrededor de 6 micras y para cargas de 250 N el espesor es de unas 10 micras. Estos resultados se presentaron para todas las muestras independientemente de la condición del hierro, en condiciones de colada o tratado térmicamente o bien con o sin adiciones de boro; el espesor de la capa de óxido generado es función más bien de la carga y la distancia de

deslizamiento que de las condiciones de la aleación^[95]. La figura 3.27 muestra ejemplos de los espesores observados de la capa de óxido en hierros ensayados a diferentes cargas, note la alta deformación debajo de la capa de óxido y la fragmentación de la fase carburo en las zonas de mayor deformación.

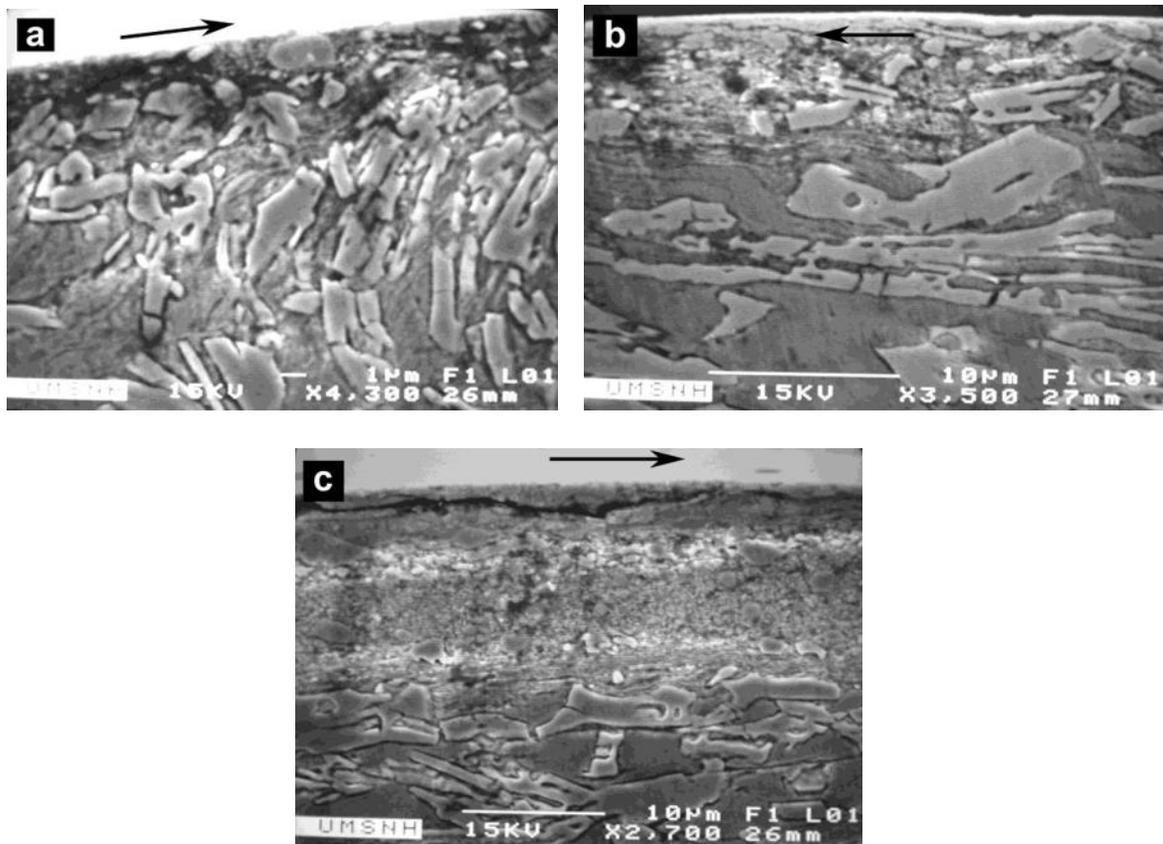


Figura 3.27 Micrografías de MEB mostrando la sección transversal de tres muestras ensayadas a diferentes cargas para evidenciar el espesor de la capa de óxido generada después de haber sido ensayadas por 20 km. a) 50 N, b) 150 N y c) 250 N. La flecha indica la dirección del deslizamiento.

La figura 3.28 muestra micrografías de MEB donde se observa más a detalle las secciones transversales de tres muestras del hierro sin adiciones de boro en condiciones de colada con los carburos alineados perpendicularmente a la dirección del deslizamiento. En estas fotografías es muy evidente la fragmentación de los carburos eutécticos por debajo de la superficie desgastada. La profundidad a la cual ocurre la fractura de los carburos, incrementa con el aumento de la carga. En el presente caso se observó una profundidad de deformación de unas 8 micras para una carga de 50 N, de 15 micras para una carga de 150 N y una profundidad de deformación de 23 micras para la carga de 250 N. Se ha establecido que el agrietamiento de

los carburos desestabiliza la sub-superficie de la aleación, lo cual produce el desprendimiento de la capa de óxido y promueve el contacto metal-metal que a su vez produce adhesión y un desgaste más severo^[95].

Lo anterior es algo muy importante a considerar en el análisis de la resistencia al desgaste del material, por tal motivo es prioritaria la comparación del grado de deformación que sufren los hierros en las diferentes condiciones, y que se resumen en la figura 3.29.

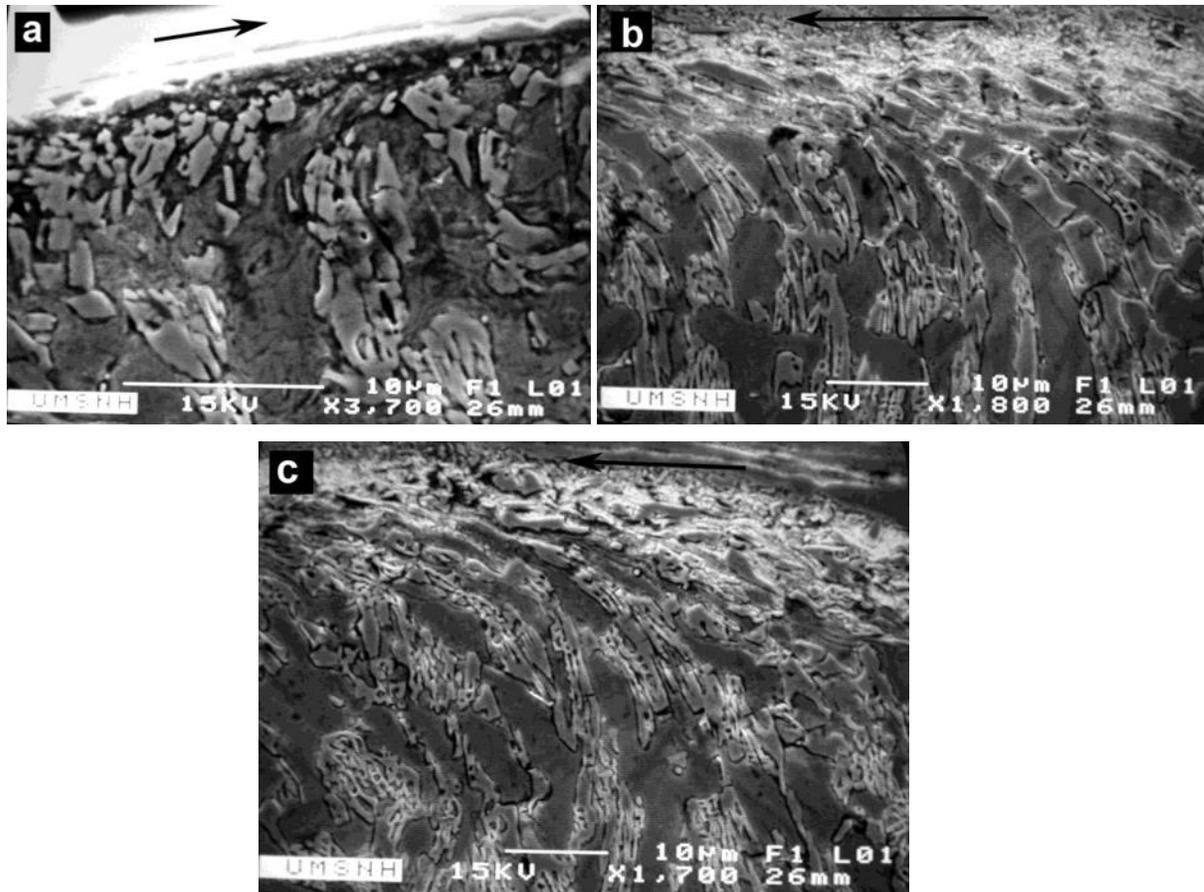
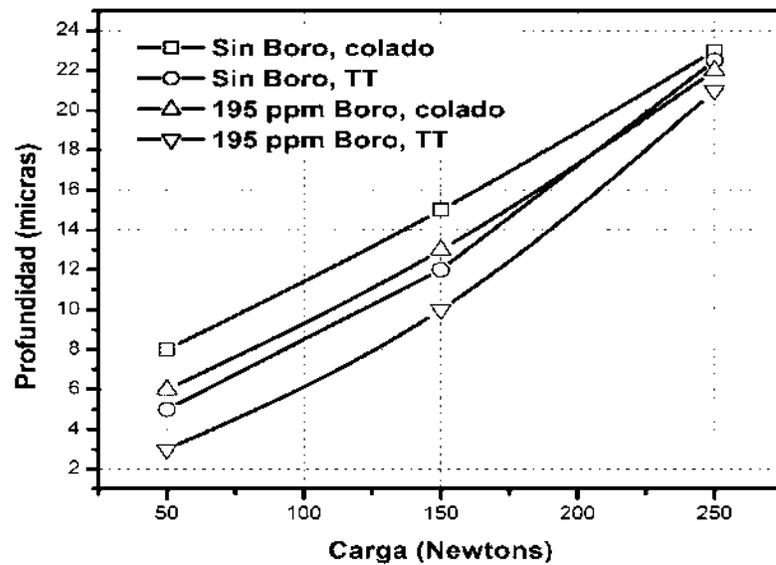
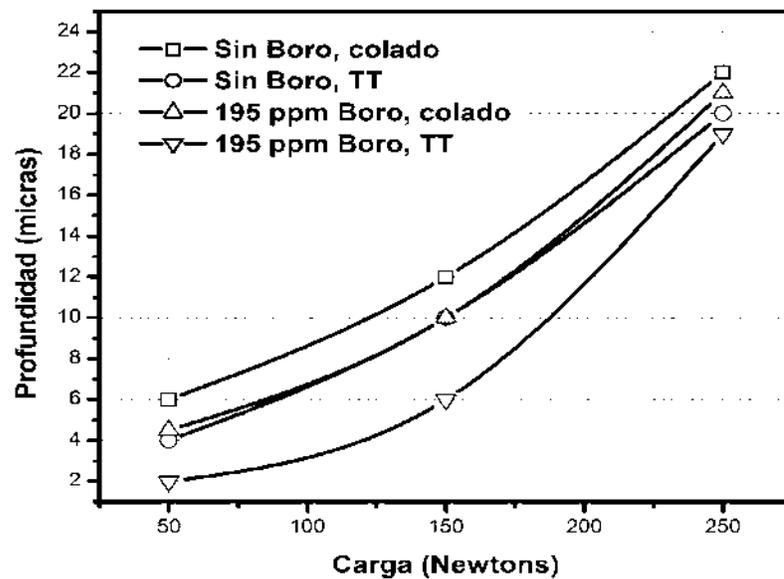


Figura 3.28.- Micrografías de MEB mostrando la fractura de carburos por debajo de la superficie desgastada en el hierro sin adiciones de boro en condiciones de colada. **a)** Para una carga de 50 N, **b)** para 150 N y **c)** para 250 N.



a) Carburos alineados perpendicularmente a la dirección del deslizamiento



b) Carburos alineados en la dirección del deslizamiento

Figura 3.29.- Profundidad de deformación observada en los diferentes hierros en función de la carga utilizada en los ensayos de desgaste. (a) Muestras con carburos alineados perpendicularmente al deslizamiento, y (b) paralelos a la dirección de deslizamiento.

Para el caso del hierro sin adiciones de boro tratado térmicamente, las condiciones de deformación observadas fueron ligeramente menores al caso del material en condiciones de colada. Se presentaron profundidades de deformación de 5, 12 y 22 micras para cargas de 50, 150 y 250 Newtons respectivamente.

El principal responsable de la resistencia al desgaste de los hierros es la fase carburo eutéctico, como ya se mencionó anteriormente. Sin embargo, la matriz juega un papel importante también. En este caso, la matriz del hierro ha sido cambiada a una mezcla de martensita y algo de austenita residual reforzada toda ella con una gran cantidad de carburos secundarios que generan un gran endurecimiento de dicha matriz. Bajo estas condiciones, es de esperarse que la matriz ejerza un papel importante en el comportamiento en desgaste del hierro. Quizá el principal papel de la matriz es proveer soporte mecánico a los carburos. Fulcher *et al*^[86], sin embargo, consideran que el papel de la matriz es mucho más complejo. Ellos sugieren que la influencia de la matriz está relacionada con el grado de protección que los carburos le proveen. Si los carburos protegen la matriz de las partículas abrasivas, el papel de la matriz es meramente proveer soporte mecánico a los carburos, esto en un ensayo de abrasión. Sin embargo, si la matriz no está protegida, y es removida preferencialmente durante el proceso de abrasión, los carburos quedan desprotegidos y susceptibles a fracturarse. En este caso, la resistencia a la abrasión es crítica ya que esta controla la velocidad a la cual los carburos llegan a estar sin soporte mecánico y se fracturan^[39]. En el caso del desgaste por deslizamiento, como es el presente estudio, el papel de la matriz podría ser más bien el de proveer el soporte mecánico a la fase carburo.

Zum-Gahr y Doane^[5] han subrayado que el tratamiento térmico de los hierros blancos para producir una matriz martensítica mejora la resistencia al desgaste en condiciones de abrasión de bajo esfuerzo y de deslizamiento, tal como ocurrió en el presente trabajo. El tratamiento térmico para producir una matriz martensítica reduce el desgaste de la matriz y con ello la susceptibilidad de los carburos a fracturarse. Basados en estas observaciones, Zum-Gahr y Doane^[5] han concluido que una matriz dura, pero no frágil, provee las mejores propiedades de resistencia al desgaste bajo condiciones de abrasión de bajo esfuerzo y de deslizamiento.

Los carburos secundarios que precipitan en las regiones de la matriz en los hierros blancos alto cromo, también influyen en el comportamiento al desgaste. Al aumentar la resistencia mecánica de la matriz por el efecto de endurecimiento por dispersión, los carburos secundarios pueden incrementar el soporte mecánico de los carburos, conduciendo a una

mejora en la resistencia tanto a la abrasión como al desgaste por deslizamiento^[30]. Sin embargo, a cargas altas como 250 Newtons este efecto es mínimo.

La figura 3.30 muestra dos fotografías de MEB del hierro sin boro en condiciones de colada y tratado térmicamente, donde se aprecia claramente el grado de deformación del material por debajo de la superficie desgastada a bajas cargas durante el ensayo de desgaste (50 N), en este caso, el grado de fractura de la fase carburo es menor en el hierro tratado térmicamente que en el analizado en condiciones de colada. Aquí se presenta el efecto donde el endurecimiento de la matriz le da mayor soporte a la fase carburo y evita su pronta fractura, aumentando así su resistencia al desgaste. La figura 3.31, por el contrario, muestra dos microestructuras de los mismos materiales pero ensayados a 250 N; donde se observa que la profundidad de deformación es muy similar.

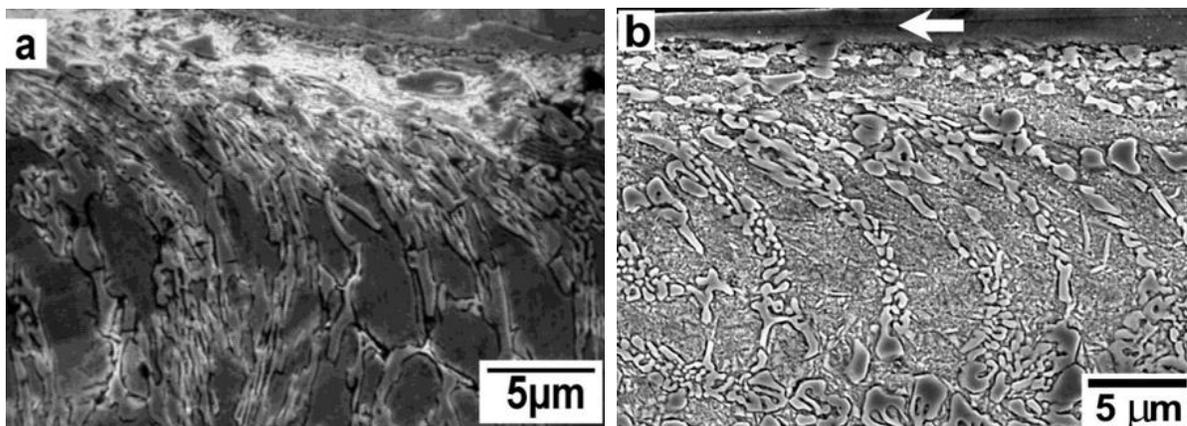


Figura 3.30 Micrografías de MEB mostrando la profundidad de deformación por debajo de la superficie desgastada en dos hierros sin adiciones de boro, ensayados con una carga de 50 N, **a)** en condiciones de colada y **b)** tratado térmicamente. Note un mayor grado de deformación y fractura de carburos en el material en condiciones de colada.

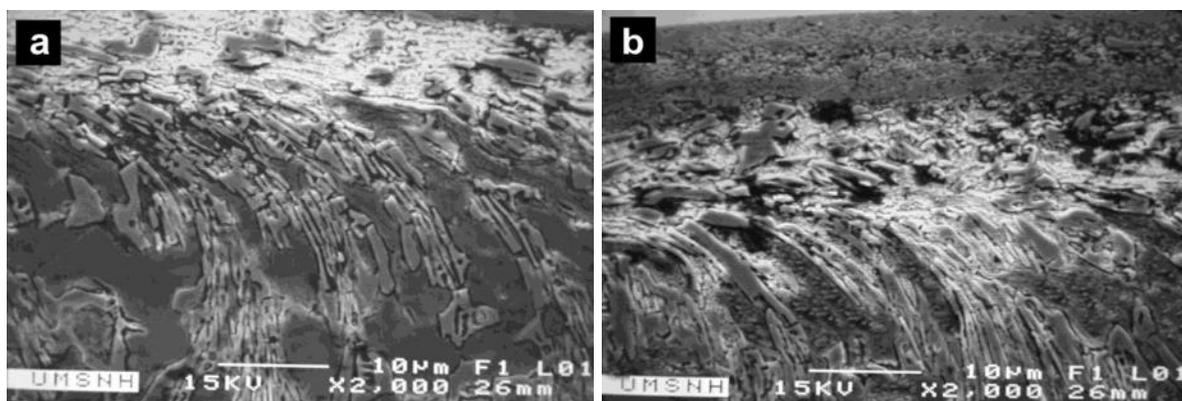


Figura 3.31 Micrografías de MEB mostrando la profundidad de deformación por debajo de la superficie desgastada en dos hierros sin adiciones de boro, ensayados con una carga de 250 N, **a)** en condiciones de colada y **b)** tratado térmicamente. Note un grado similar de deformación y fractura de carburos en ambos materiales.

Para el caso cuando los hierros fueron ensayados con la fase carburo eutéctico alineada en la misma dirección del deslizamiento, los resultados de profundidad de deformación se observan ser menores a los obtenidos cuando los carburos están paralelos a la dirección del deslizamiento. Esto solo ocurre para cargas de 50 y 150 N, para cargas mayores la profundidad de deformación resulta ser muy similar (ver figura 3.29 **b**). De la misma manera, en esa gráfica se observa una menor profundidad de deformación para los hierros tratados térmicamente que para los ensayados en condiciones de colada, y menor profundidad también para el hierro con adiciones de boro. Las figuras 3.32 y 3.33 muestran ejemplos de fotografías de MEB para comparar el grado de deformación por debajo de la superficie desgastada en muestras con y sin adiciones de boro, tanto en condiciones de colada y de tratamiento térmico.

La figura 3.32 muestra el hierro sin adiciones de boro ensayado a una carga de 150 N. El grado de deformación no es tan evidente como en las muestras con carburos alineados de manera perpendicular a la superficie, pero se toma como parámetro la profundidad a la cual se observa fractura de la fase carburo. Obsérvese que la profundidad es mayor en el hierro en condiciones de colada que en el tratado térmicamente.

La figura 3.33 muestra también al hierro con 195 ppm de boro en condiciones de colada y tratado térmicamente ensayados a 250 N. En este caso la profundidad a la cual se observa fractura de carburos es muy similar. Como puede observarse, prácticamente a una carga alta

(250 N) el comportamiento de deformación es muy similar en todos los hierros analizados: con y sin boro, en condiciones de colada y tratados térmicamente, tanto con los carburos alineados de manera paralela, así como con los carburos alineados de manera perpendicular a la dirección del deslizamiento.

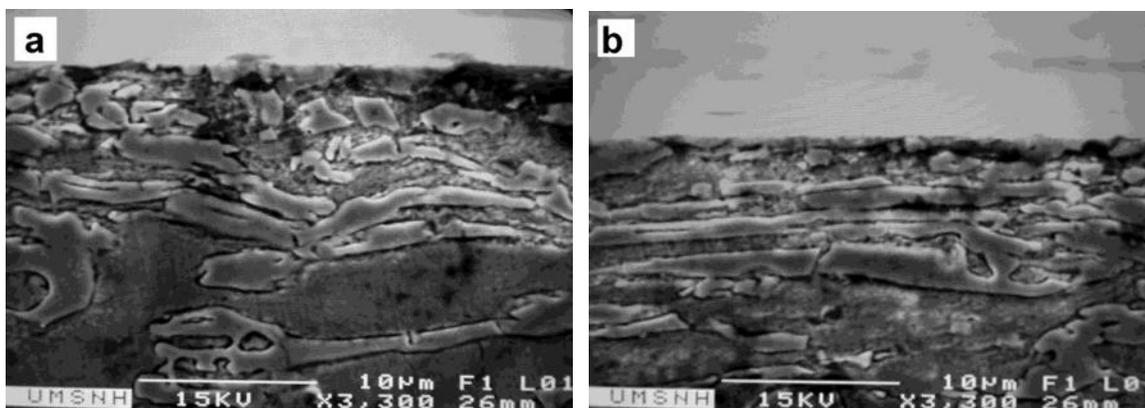


Figura.- 3.32 Micrografías de MEB mostrando la profundidad de deformación por debajo de la superficie desgastada en dos hierros sin adiciones de boro, ensayados con una carga de 150 N y con los carburos paralelos a la dirección del deslizamiento, **a)** en condiciones de colada y **b)** tratado térmicamente. Note la mayor profundidad a la cual se muestran fracturas de carburos por debajo de la superficie desgastada en el hierro en condiciones de colada.

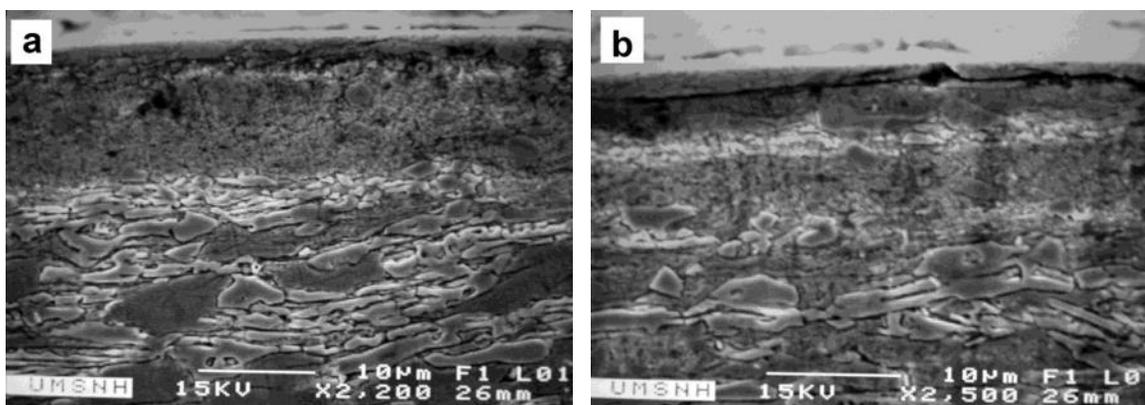


Figura 3.33.- Micrografías de MEB mostrando la profundidad de deformación por debajo de la superficie desgastada en dos hierros con adiciones de boro, ensayados con una carga de 250 N y con los carburos paralelos a la dirección del deslizamiento, **a)** en condiciones de colada y **b)** tratado térmicamente.

La figura 3.34 muestra el coeficiente de fricción de tres de los hierros sin adiciones de boro ensayados en condiciones de colada, con los carburos alineados perpendicularmente a la superficie desgastada, en función de la distancia de deslizamiento. El coeficiente de fricción empieza a un valor alto al inicio del ensayo y llega a un valor casi estable después de 4 km de

deslizamiento. Los altos valores de fricción en esta primera etapa del ensayo son atribuidos al contacto directo metal-metal que causa cierto grado de adhesión. La reducción del coeficiente de fricción después de los 4 km se debe al desarrollo de una capa de óxido sobre la superficie de la muestra, la cual evita el contacto directo metal-metal. El coeficiente de fricción disminuye con la carga aplicada, en este caso particular 0.45 para una carga de 50 N, 0.4 para la carga de 150 N y 0.3 para la de 250 N. tal reducción del coeficiente está relacionado con el espesor de la capa de óxido que funciona como un lubricante y es más gruesa a medida que la carga aumenta (ver fotografías de la figura 3.27). Este fenómeno ocurre comúnmente en el ensayo en deslizamiento de cualquier metal oxidable^[92].

La figura 3.35 muestra el coeficiente de fricción en función de la carga para todos los hierros ensayados; obsérvese que no se presentan variaciones considerables en este valor a pesar de las diferentes condiciones de los hierros: composición, condiciones de colada y tratamiento térmico, así como alineación de carburos. De aquí se deduce que el coeficiente de fricción es más dependiente de la carga aplicada que de esas otras variables. La carga aplicada determina el espesor de la capa de óxido y este a su vez determina el coeficiente de fricción, entre más gruesa sea la capa de óxido mayor grado de lubricación que experimenta el material.

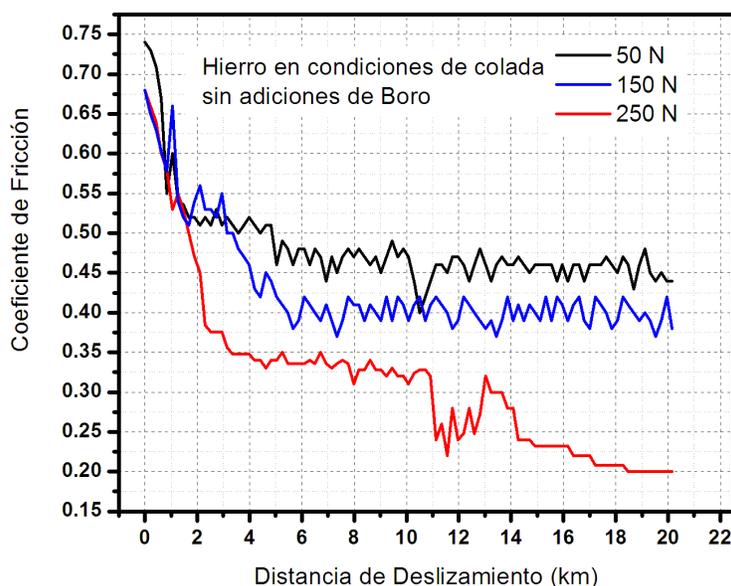


Figura 3.34.- Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para las tres cargas utilizadas en el hierro en el hierro sin adiciones de boro y en condiciones de colada y carburos alineados en la dirección perpendicular a la superficie desgastada.

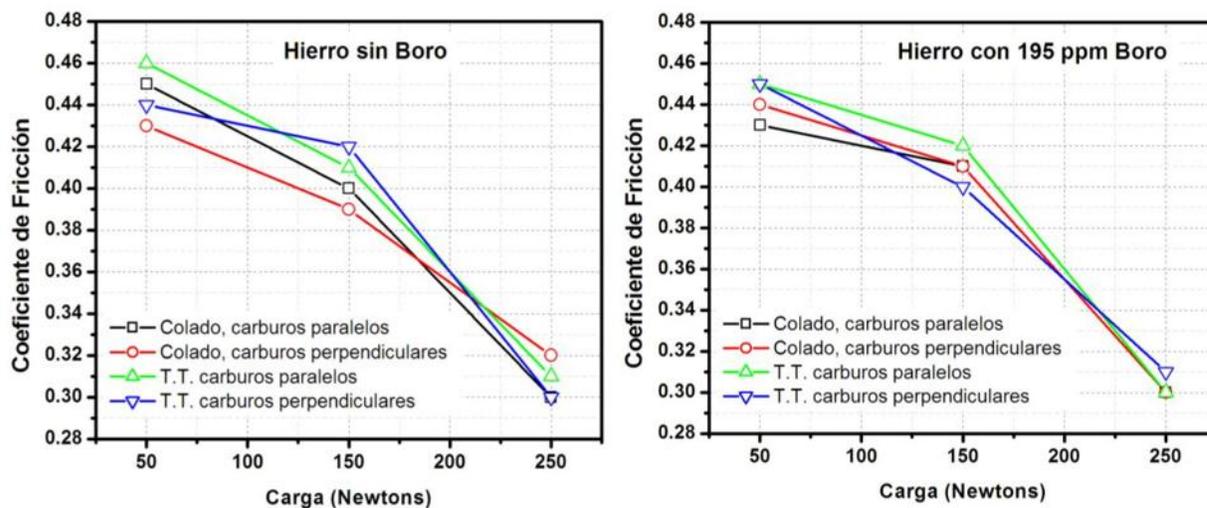


Figura 3.35.- Valores del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para todos los hierros ensayados en las diferentes condiciones.

La figura 3.36 muestra las pérdidas de peso observadas en el hierro sin adiciones de boro para las diferentes condiciones, con los carburos orientados de manera paralela y perpendicular, así como en condiciones de colada y tratados térmicamente. Obsérvese el alto grado de desgaste para la carga de 250 N. En estas gráficas no es posible apreciar las pérdidas de peso para las cargas de 150 y 50 N debido a la escala, necesaria para observar el alto desgaste en el hierro ensayado a 250 N. Estas cargas se analizarán en una gráfica posterior. Una situación muy similar a esta se observa en la figura 3.37 para el hierro con boro en las diferentes condiciones.

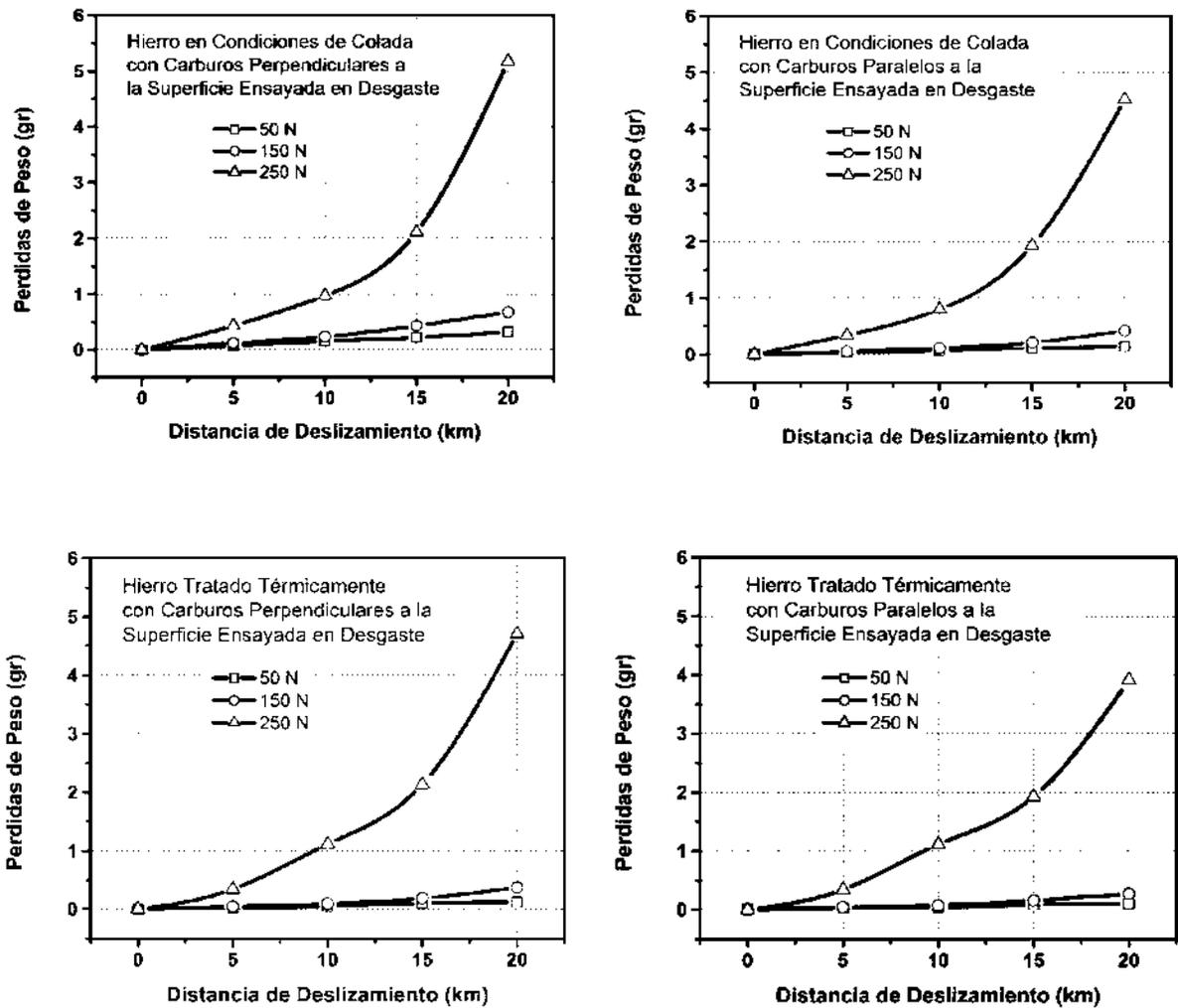


Figura 3.36.- Pérdidas de peso en función de la distancia de deslizamiento para el hierro sin adiciones de boro en diferentes condiciones.

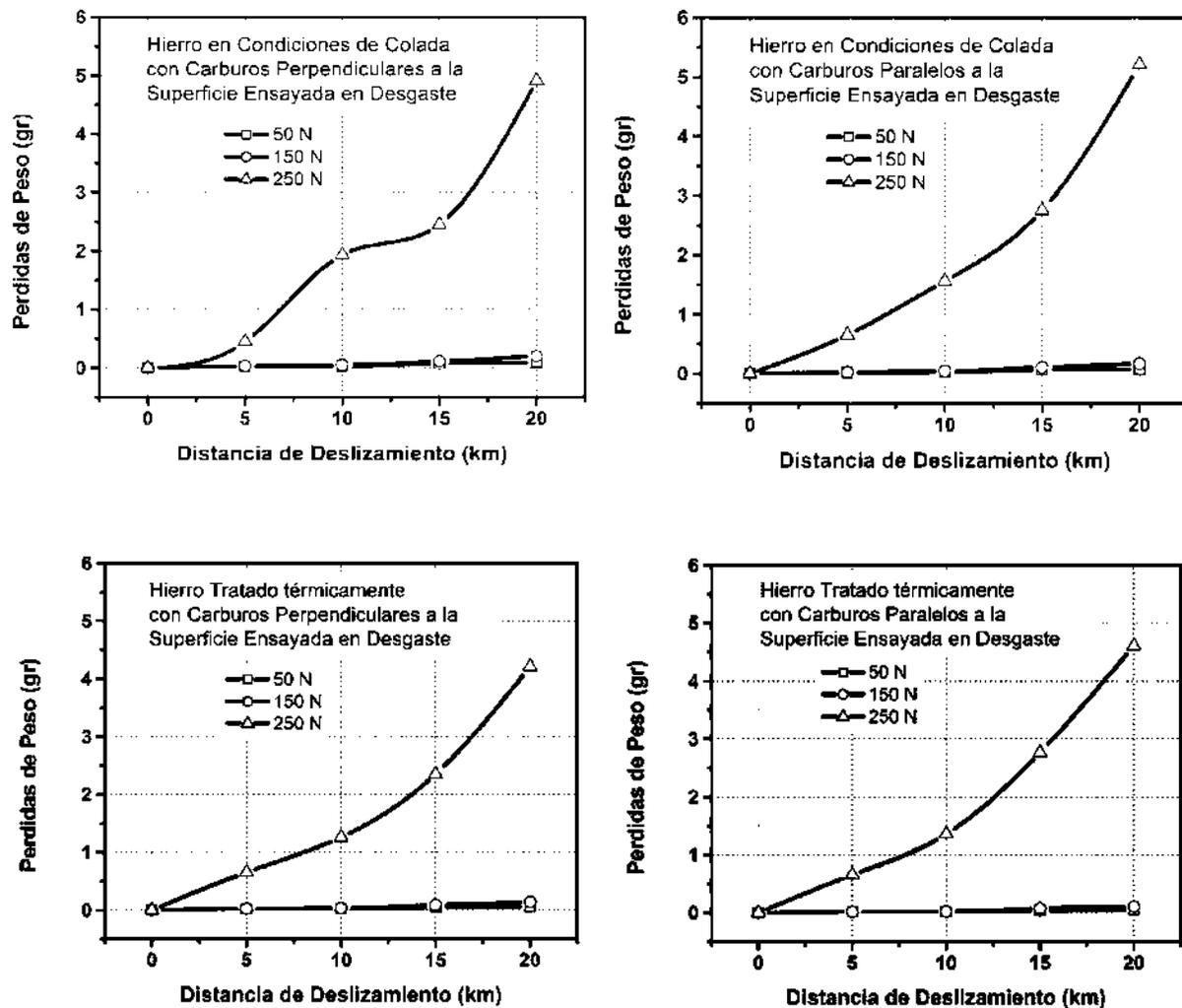


Figura 3.37.- Pérdidas de peso en función de la distancia de deslizamiento para el hierro con 195 ppm de boro en diferentes condiciones.

Para la carga de 250 N el desgaste es muy alto en todos los hierros y en todas las condiciones. Estas altas velocidades de desgaste están asociadas con la gran profundidad de deformación y fractura de carburos eutécticos que desestabilizan el material por debajo de la superficie. No es notoria una diferencia en cuanto a la orientación de los carburos, pero solo se nota una ligera mayor resistencia al desgaste para los hierros tratados térmicamente independientemente de su composición. La mezcla de martensita, austenita retenida y reforzada con carburos secundarios genera un mejor soporte de la fase carburo. Esto ha sido reportado por otros trabajos de investigación en ensayos de abrasión^[83,88].

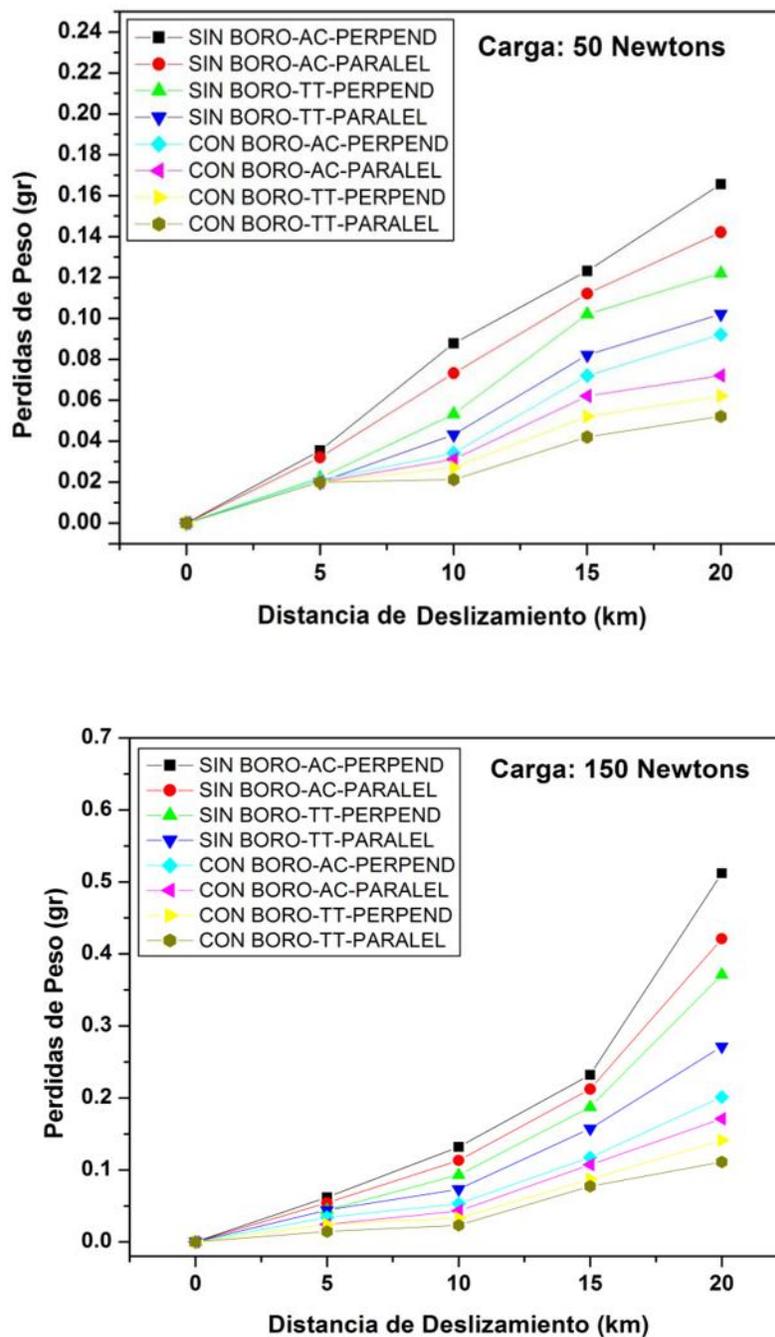


Figura 3.38.- Pérdidas de peso para las cargas de 50 y 150 N en función de la distancia de deslizamiento para los dos hierros en las diferentes condiciones estudiadas.

La figura 3.38 muestra las pérdidas de peso para las cargas bajas utilizadas en el ensayo de desgaste, de 50 y 150 N. De estas figuras se observa de una manera clara que las pérdidas de peso son menores para el hierro con boro, tratado térmicamente y con los carburos orientados

de manera paralela a la superficie desgastada. Las mayores pérdidas se presentan en el hierro sin boro, en condiciones de colada y con los carburos orientados de manera perpendicular a la superficie de desgaste.

La resistencia al desgaste principal de estas aleaciones es sin duda atribuida a la presencia de cerca de un 25% de carburos eutécticos muy duros en la estructura del material. Sin embargo, tal y como ya se ha comprobado, la matriz y demás características microestructurales también generan un aporte al comportamiento tribológico de los hierros blancos. Ha sido ampliamente reportado el mejoramiento de la resistencia al desgaste de un hierro si cambiamos la matriz austenítica por una martensítica reforzada con carburos secundarios^[39,75,83], esto es claramente observado en las gráficas de la figura 3.38. Por otro lado, la orientación de los carburos tiene también un papel importante; Dogan *et al*^[102] reportaron que los carburos alineados de manera paralela a la superficie de desgaste producían mejores resistencias en ensayos de abrasión de alto esfuerzo. Durante el proceso de deformación de la sub-superficie, los carburos se fracturan más fácilmente si están orientados perpendiculares a la superficie. Un ejemplo claro de esto se observa en cualquiera de las micrografías mostradas anteriormente, donde los carburos más largos se fracturan generando una desestabilización de la microestructura. En este caso, se genera un pandeo de la fase carburo frágil durante el flujo plástico de la matriz, causado por la fuerza tangencial del ensayo. Durante este pandeo o flexión, se desarrollan esfuerzos tensiles muy grandes en la parte trasera de los carburos, lo cual conduce a su fractura. La resistencia al desgaste en estas condiciones está sujeta a la profundidad a la cual se presenta la fractura de carburos, y esta profundidad es dependiente en gran medida del grado de soporte que la matriz le proporcione a la fase carburo. En este caso, la matriz martensítica endurecida con carburos secundarios genera un mucho mejor soporte a la fase carburo.

Finalmente, el contenido de boro, que generó una estructura más refinada y tamaños más pequeños de carburos, también es posible que inflencie la resistencia al desgaste, ya que los mejores resultados se obtienen para el hierro con boro. En este caso, se presume que el menor tamaño de los carburos conduce a un menor grado de fractura, aunque la deformación sea alta. Esto quiere decir que los carburos de menor tamaño pueden fluir junto con el material hasta cierto grado, sin generar las grietas perjudiciales que carburos grandes generarían a esos niveles de deformación.

La figura 3.39 muestra ejemplos de la superficie desgastada para tres distancias diferentes en el hierro con boro tratado térmicamente y ensayado a 150 N. Se observa que la superficie se va haciendo más lisa a mayor distancia de deslizamiento, producto del avance de la oxidación que se genera, esto explica en cierta manera el comportamiento del coeficiente de fricción, inicialmente es alto al inicio del ensayo cuando la superficie es en cierto modo rugosa y disminuye hasta alcanzar un estado más o menos estable, cuando la capa de óxido se ha desarrollado completamente y tiene una superficie muy lisa. La disminución del coeficiente de fricción mejora la resistencia al desgaste del hierro por efecto lubricante de dicha capa de óxido.

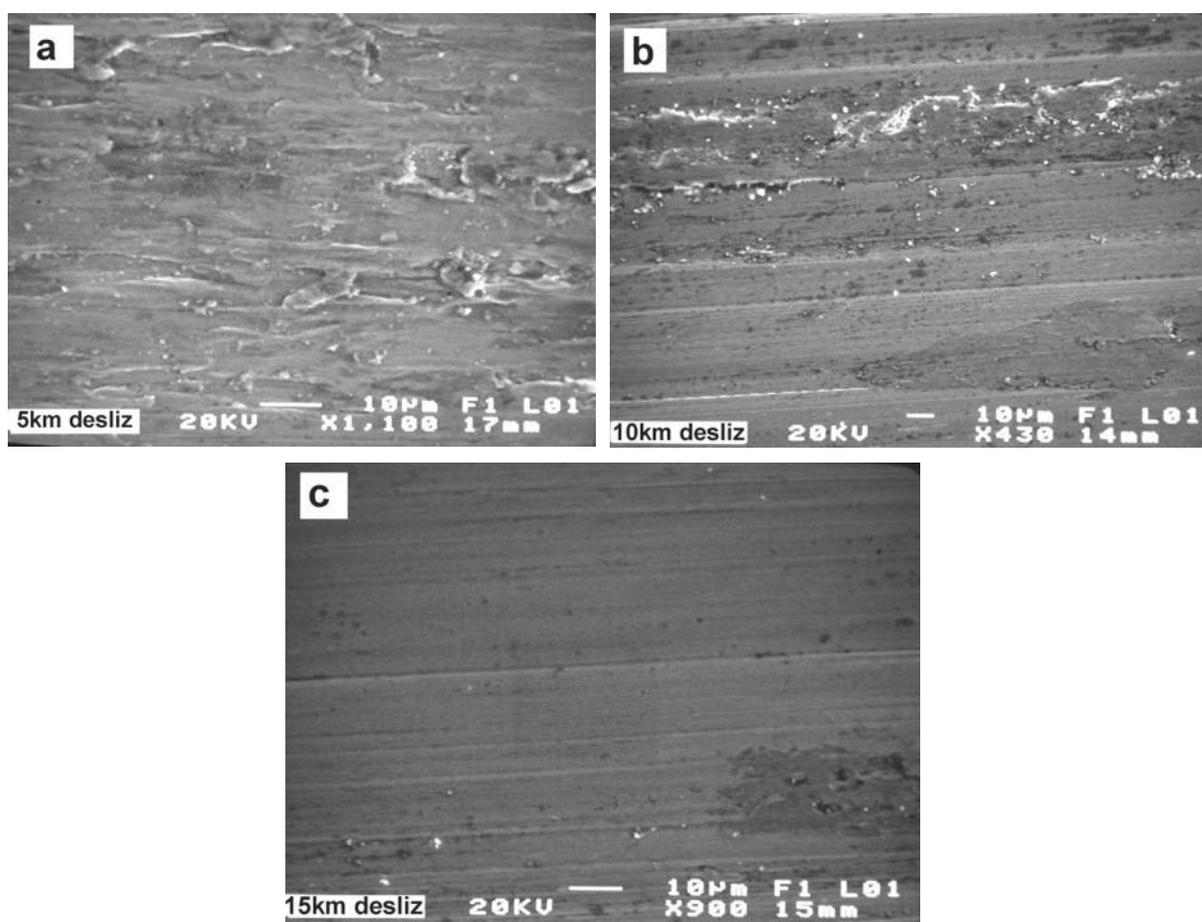


Figura 3.39.- Superficies desgastadas del hierro con boro a diferentes distancias de deslizamiento, (a) 5 km, (b) 10 km y (c) 15 km. Note que la rugosidad disminuye a medida que aumenta la distancia de deslizamiento del ensayo.

La capa de óxido está formada por óxidos del tipo Fe_2O_3 y Fe_3O_4 ^[103], así como por una gran cantidad de partículas de carburos triturados que se van incorporando a la capa de óxido. La micrografía de la figura 3.40 muestra un ejemplo claro de la incorporación de partículas de carburo a la capa de óxido a medida que el ensayo de desgaste progresa y la capa de óxido se desarrolla y engrosa.

Esta capa de óxido alcanza espesores determinados y se desprende de la superficie en forma de “fragmentos de desgaste”, o rebabas, el espesor de la capa desprendida es función del grado de adherencia que tenga la capa de óxido al sustrato, así como de la fuerza tangencial que se está ejerciendo y del grado de deformación de la matriz. Así que los espesores de dicha capa pueden ser muy variables dependiendo de estas condiciones. La figura 3.41 muestra dos ejemplos de partículas de desgaste típicas obtenidos en dos de los ensayos de este estudio. En la figura 3.41a se muestran las rebabas obtenidas para una carga de 50 N, el tamaño de estas es pequeño comparable al de las obtenidas para la carga de 250 N. El tamaño de las rebabas también está asociado al espesor de la capa de óxido, ya que en las cargas altas, el espesor de la capa es grueso, y por ello los fragmentos de desgaste son grandes.



Figura 3.40.- Micrografía de MEB de una sección transversal del hierro sin adiciones de boro y ensayado en condiciones de colada con una carga de 150 N.

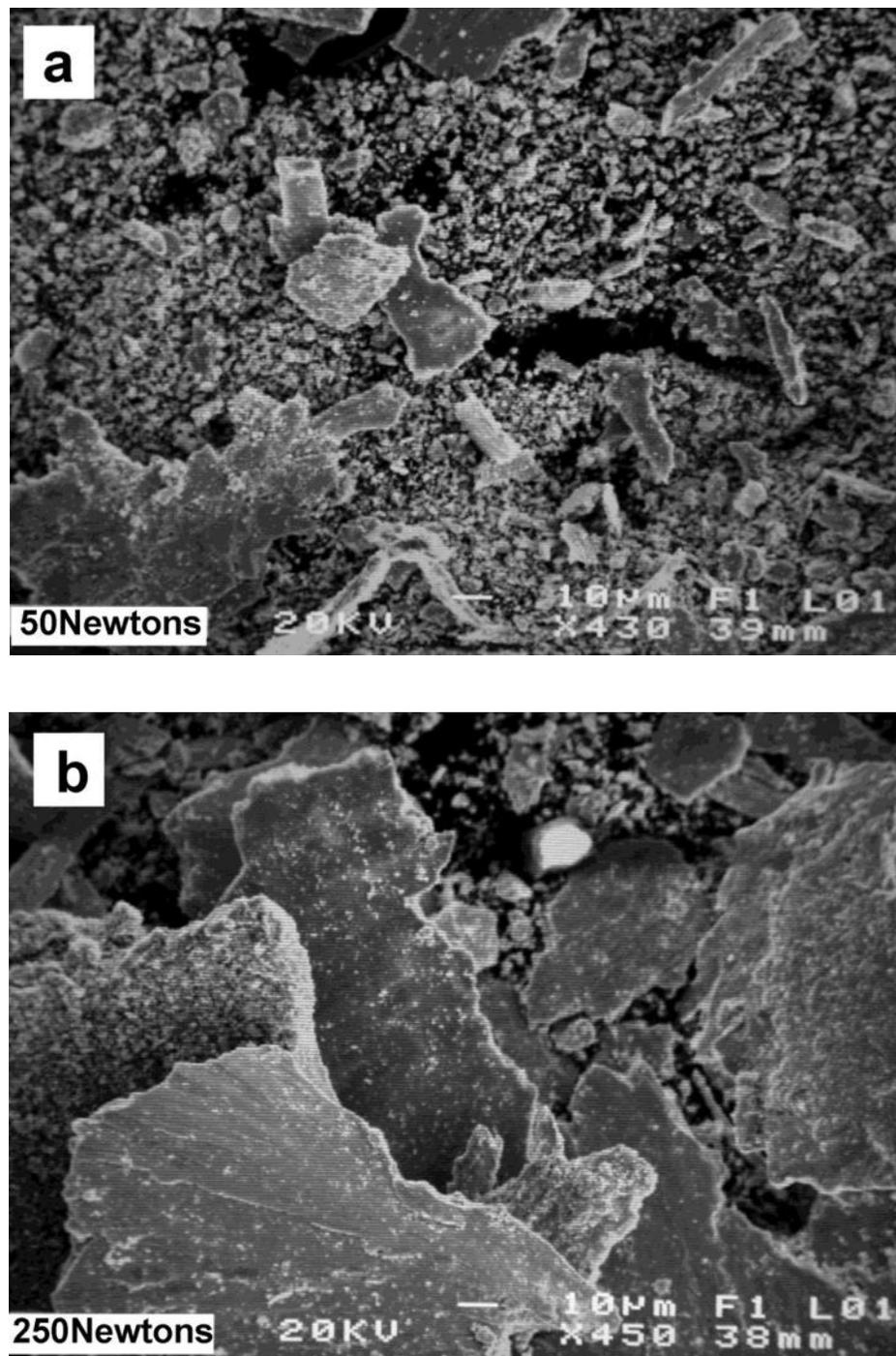


Figura 3.41.- Fragmentos de desgaste típicos observados como producto de los ensayos en los hierros, (a) con una carga de 50 N y (b) con una carga de 250 N. Observe la diferencia en el tamaño de dichas rebabas.

V. – CONCLUSIONES

- Analizando el rehecho provocado durante la solidificación utilizando moldes metálicos, fue posible observar las etapas iniciales de solidificación en los hierros blancos alto cromo, donde se tiene la formación de dendritas de austenita proeutéctica, la formación del eutéctico austenita carburo, además de la nucleación y crecimiento de los carburos eutécticos entre los brazos dendríticos secundarios.

- Pequeñas adicciones de boro en el hierro blanco 17% Cr–2.5 % C producen un marcado refinamiento microestructural, medido por el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios, tal refinamiento fue de 25 μm para en hierro sin adición de boro a 12 μm para el hierro con 195 ppm de boro. El boro no incrementa la densidad de carburos en la aleación ya que esta permanece constante, pero la fracción volumétrica del carburo eutéctico aumenta de 28% a 39%.

- La adición de 195 ppm de boro reduce el rango de solidificación de la aleación de 120 a 50°C, determinado por análisis térmico (AT), ya que el boro tiene el efecto de desplazar la composición eutéctica hacia la izquierda, efecto que se comprueba con el refinamiento de la microestructura, ya que al reducirse el rango de solidificación la aleación solidifica con una mayor proporción de eutéctico, y la cantidad de austenita proeutéctica es menor.

- Una capa enriquecida de boro en la periferia de la austenita eutéctica es observada en esta investigación, la cual genera un sobre-enfriamiento constitucional durante la solidificación y una modificación en la velocidad de solidificación de la fase sub-líder, lo cual provoca el cambio microestructural observado.

- Se observó el efecto de engrosamiento de los carburos con la adición de boro en el hierro, esto explica porque el volumen de carburos aumenta si la densidad de estos permanece constante. Este efecto es atribuido a que el boro particiona solo a la fase carburo, mientras que la capa enriquecida de boro en la fase austenita contribuye al engrosamiento de los carburos al final de la solidificación.

- Durante los tratamientos térmicos realizados para la precipitación de carburos secundarios la aleación con 195 ppm de boro presenta una mejor respuesta al tratamiento, ya que existe a una mayor precipitación de carburos secundarios y de tamaños menores. Además se encontró que la temperatura de tratamiento donde hay mayor precipitación de carburos es a 825°C, y aunque la velocidad de difusión es menor que a temperaturas más elevadas (900°C y

975°C) la cantidad de carbono disponible para formar carburos es mayor debido a que la solubilidad del carbono en la austenita disminuye a temperaturas relativamente bajas.

- De acuerdo a las mediciones de austenita residual, se presenta una mayor cantidad de esta en el material con boro, ya que durante la precipitación de los carburos secundarios el boro puede sustituir al carbono en los carburos secundarios de cromo, y finalmente, se utiliza menos carbono para formar dichos carburos, quedando de esta manera más carbono disuelto en la matriz que provoca que la temperatura M_s de inicio de transformación de la martensita no se eleve de la misma manera que en la aleación sin boro.

- Se observó que en las aleaciones con boro este actuó como un promotor de carburos secundarios, ya que en todas las condiciones de tratamiento la cantidad de carburos secundarios fueron mayores y su tamaño menor, teniendo la mejor respuesta como ya se menciona en el tratamiento térmico a 825°C.

- La adición de boro presenta una mejora en la resistencia al desgaste en el hierro 17%Cr–2.5%C, esta mejora es atribuida al refinamiento microestructural que presenta la aleación con la presencia del boro, además del aumento del volumen del carburo eutéctico. Adicionalmente se observó una mejora en la resistencia al desgaste producida por la modificación de la matriz de austenita a martensita reforzada con carburos secundarios mediante el tratamiento térmico realizado para la precipitación de carburos secundarios.

- La orientación de los carburos juega un papel también fundamental en la resistencia al desgaste. Los carburos orientados paralelamente a la dirección del deslizamiento proporcionan un mejor comportamiento debido a que de esta manera pueden fluir más con la matriz deformada sin fracturarse demasiado rápido, es decir, que los carburos orientados de esta manera se fracturan menos que los orientados perpendicularmente a la dirección de deslizamiento.

- En cuanto al mecanismo de desgaste que predomina es principalmente desgaste oxidativo por reacción tribo-química, sin embargo a distancias cortas de deslizamiento se lleva a cabo desgaste abrasivo por el contacto metal-metal, el cual se elimina con la aparición de la capa de óxido que sirve como lubricante disminuyendo la fricción y disminuyendo el desgaste.

BIBLIOGRAFIA

- [1] American Society for Metals Properties and Selection, “**Irons and Steels**”, Metals Handbook, 9th Ed., vol. 1, 1985, pp. 1-101.
- [2] C.P. Tabrett, I.R. Sare, and M.R. Gomashchi, “**Microstructure-Property Relationships in High-Chromium White Iron Alloys**”, *International Materials Reviews*, 1996, vol. 41, No. 2, pp. 59-82.
- [3] O.N. Dogan, J.A. Hawk and G. Laird II, “**Solidification Structure and Abrasion Resistance of High-Chromium White Irons**”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1997, vol. 28, pp. 1315-1327.
- [4] ASTM A532-93 “**Standard Specification for Abrasion-Resistant Cast Irons**”, Philadelphia, P A, ASTM, 1999, vol. 1.02, pp. 282-285.
- [5] K.H. Zum-Gahr and D.V. Doane, “**Optimizing Fracture Toughness and Abrasion Resistance in White Cast Irons**” *Metallurgical Transactions A*, April 1980, vol. 11, No. 4, pp. 613-620.
- [6] K.H. Zum-Gahr and W.G. Scholz, “**Fracture Toughness of White Cast Irons**”, *Journal of Metals*, 1980, pp. 38-44.
- [7] S. Hua-Qin, T. Chongxi, Y. Xu-Ru, and W. Qigui, “**Study on Raising the Impact Toughness on Wear-Resistant High-Chromium Cast Irons**”, *AFS Transactions*, 1991, vol. 99, pp. 333-337.
- [8] B.M. Hebbar and S. Seshan, “**Fracture Toughness of High-Chromium Cast Irons**” *AFS Transactions*, 1994, vol. 102, pp. 349-356.
- [9] L.E. Eiselstein O.A. Ruano and O.D. Sherby, “**Structural Characterization of Rapidly Solidified White Cast Iron Powders**”, *Journal of Materials Science*, 1983, vol. 18, pp. 483-492.
- [10] K.H.W. Shean, J. Hemanth, and S.C. Sharma, “**Wear Characteristics of Sub-Zero Chilled Cast Iron**”, *Wear*, 1996, vol. 192, pp. 134-140.
- [11] H. Fusheng and W. Chaochang, “**Modifying High Cr-Mn Cast Iron with Boron and Rare Earth-Si Alloy**”, *Materials Science and Technology*, 1989, vol. 5, pp. 918-924.
- [12] N. Ma, Q. Rao, and Q. Zhou, “**Effect of Boron on the Structures and Properties of 28% Cr White Cast Iron**”, *AFS Transactions*, 1990, vol. 98, pp. 775-781.
- [13] G.Y. Liang and J.Y. Su, “**The Effect of Rare Earth Elements on the Growth of Eutectic Carbides in White Cast Irons Containing Chromium**”, *Cast Metals*, 1992, vol. 4, No. 2, pp. 83-88.
- [14] J. Shen and Q.D. Zhou, “**Solidification Behavior of Boron-Bearing High-Chromium Cast Iron and the Modification Mechanism of Silicon**”, *Cast Metals*, 1988, pp. 79-85.
- [15] M.A. Qian, W. Chaochang, and S. Harada, “**Modification of Hypoeutectic Low Alloy White Cast Irons**”, *Journal of Materials Science*, 1996, vol. 31, pp. 1865-1871.
- [16] J. Li and R.W. Smith, “**Growth Modification of Austenite-(Fe,Cr)₃C Pseudo-Binary Eutectic**”, *Proceedings IV Decennial International Conference on Solidification Processing*, 1997, pp. 481-488.
- [17] G.L.F. Powell, R.A. Carlson and V. Randle, “**The Morphology and Microstructure of M₇C₃ Carbides in Fe-Cr-C and Fe-Cr-C-Si Alloys near the Eutectic Composition**”, *Journal of Materials Science*, 1994, vol. 29, pp. 4889-4896.

- [18] W.C. Chang, H.H. Tsun and M. Qian, “**Formation of Spheroidal Carbides in Vanadium White Cast Iron by Rare Earth Modification**”, *Materials Science and Technology*, September 1990, vol. 6, No. 9, pp. 905-910.
- [19] J.S. Park and J.D. Verhoeven, “**Directional Solidification of White Cast Iron**”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, vol. 27, No. 8, pp. 2328-2337.
- [20] Y. Qingxiang, L. Bo, L. Jianhua and Y. Mei, “**Effect of Rare Earth Elements on Carbide Morphology and Phase Transformation Dynamics of High Ni-Cr Alloy Cast Iron**”, *Journal of Rare Earths*, 1998, vol. 16, pp. 36-40.
- [21] H.X. Chen, Z.C. Chang, J.C. Lu, and H.T. Lin, “**Effect of Niobium on Wear Resistance of 15% Cr White Cast Iron**”, *Wear*, 1993, vol. 166, pp. 197-201.
- [22] H.Q. Wu, N. Sasaguri, Y. Matsubara, and M. Hashimoto, “**Solidification of Multialloyed White Cast Iron: Type and Morphology of Carbides**”, *AFS Transactions*, 1996, vol. 104, pp. 103-108.
- [23] C.R. Loper Jr. and H.K. Baik, “**Influence of Molybdenum and Titanium on the Microstructures of Fe-C-Cr-Nb White Cast Irons**”, *AFS Transactions*, 1989, vol. 97, pp. 1001-1008.
- [24] P. Dupin and J.M. Schissler, “**Influence of Additions of Silicon, Molybdenum, Vanadium, and Tungsten Upon the Structural Evolution of the As-Cast State of a High-Chromium Cast Iron (20%Cr, 2.6%C)**”, *AFS Transactions*, 1984, vol. 92, pp. 355-360.
- [25] P. Dupin, J. Saverna, and J.M. Schissler, “**A Structural Study of Chromium White Cast Iron**”, *AFS Transactions*, 1982, vol. 90, pp. 711-718.
- [26] R. Shanzhi, Y. Shuzhi, L. Shimin, W. Mengchun and W. Xubao, “**Formation and Morphology of M_6C Carbide in Tungsten-Chromium White Cast Irons**”, *Proceedings IV International Symposium on the Physical Metallurgy*, Tokyo Japan, September 1989, pp. 381-386.
- [27] R. Kesri and M. Durand-Charre, “**Phase Equilibrium, Solidification and Solid State Transformations of White Cast Irons Containing Niobium**”, *Journal of Materials Science*, 1987, vol. 22, pp. 2959-2964.
- [28] J.D.B. DeMello, M. Durand-Charre and T. Mathia, “**Abrasion Mechanisms of White Cast Iron II: Influence of the Metallurgical Structure of V-Cr White Cast Irons**”, *Materials Science and Engineering*, 1986, vol. 78, pp. 127-134.
- [29] A. Sawamoto, K. Ogi and K. Matsuda, “**Solidification Structures of Fe-C-Cr-(V- Nb-W) Alloys**”, *AFS Transactions*, 1986, vol. 94, pp. 403-416.
- [30] M. Radulovic, M. Fiset, K. Peev, and M. Tomovic, “**The Influence of Vanadium on Fracture and Abrasion Resistance in High Chromium White Cast Irons**”, *Journal of Materials Science*, 1994, vol. 29, pp. 5085-5094.
- [31] A. Bedolla-Jacuinde, “**Microstructure of Vanadium, Niobium and Titanium Alloyed High-Chromium White Cast Irons**”, *International Journal of Cast Metals Research*, 2001, vol. 13, pp. 343-361.
- [32] A. Bedolla-Jacuinde, R. Correa, J.G. Quezada, C. Maldonado, “**Effect of Titanium on the As-Cast Microstructure of 16% Chromium White Iron**” *Materials Science and Engineering A398* (2005) pp. 297-308.
- [33] C.G. Schon and A. Sinatora, “**Simulation of Solidification Paths in High Chromium White Cast Irons for Wear Applications**”, *Calphad*, 1998, vol. 22, No. 4, pp. 437-448.
- [34] K. Ogi, R. Shimizu, Y. Ono and N. Murai, “**Behaviour of Alloying Elements and Formation of Graphite During Eutectic Growth of High Chromium Cast Irons**”,

- Proceedings IV International Symposium on the Physical Metallurgy*, Tokyo Japan, September 1989, pp. 373-380.
- [35] G. Laird II and G.L.F. Powell, “**Solidification and Solid-State Transformation Mechanisms in Si Alloyed High-Chromium White Cast Irons**”, *Metallurgical Transactions A*, 1993, vol. **24**, No. 2, pp. 981-988.
- [36] G. Laird, R. Gundlach and K. Röhring **Abrasion-Resistant Cast Iron Handbook** American Foundry Society, Des Plaines Illinois 60016-8399.
- [37] S. Jackson, “**The Austenite Liquidus Surface and Constitutional Diagram for the Fe-Cr-C Metastable System**”, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1970, vol. **204**, pp. 163-167.
- [38] B. Chicco and W.R. Thorpe, “**On the Solidification of Pure C-Cr-Fe Alloys**”, *Cast Metals*, 1993, vol. **5**, No. **4**, pp. 203-211.
- [39] J.T.H. Pearce, “**Structure and Wear Performance of Abrasion Resistant Chromium White Cast Irons**”, *AFS Transactions*, 1984, vol. **92**, pp. 599-621
- [40] F. Maratray, “**Choice of Appropriate Compositions for Chromium-Molybdenum White Irons**”, *AFS Transactions*, 1971, vol. **79**, pp. 121-124.
- [41] H. Dietrich, “**Werner Boron and Boron Containing Steels**”, 2nd ed. 1995, Berlin, Stahleisen
- [42] B. J. Thomas and G. Henry, “**Boron in Austenitic Stainless Steel**”, 1980, Warrendale, PA, AIME.
- [43] Ju. V. Glusko, S. A. Grior’jan, Ja. A. Kitaev, E. Ch. Tichij, “**Boron Nitride in Cast Iron with Lamellar Graphite**”, *Litejnoe Proizvodsto*, (1981) Nr, pp. 4.
- [44] P. Viatour, D. Coutsaouradis, L. Habraken, and J. M. Drapier: in “**High Temperature alloys for gas Turbines**”, (ed. D. Coutsaouradis et al.), 875; London, Applied Science.
- [45] P.N. Qusted, S. Osgerby “**Mechanical Proprieties of Conventionally Cast, Directionally Solified, and Single-Crystal Superalloys**”, *Materials Science and Technology*, May 1986, vol. **2** pp. 461-474.
- [46] C. Guo and P.M. Kelly, “**Boron solubility in Fe-Cr-B cast irons**”, *Materials Science and Engineering A*, **352**, (2003), pp. 40-45.
- [47] G.M. Carinci, “**Grain Boundary Segregation of Boron in Austenitic Stainless Steels**”, *Applied Surface Science*, (1994) pp. 266-271.
- [48] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Dominguez, M. Keddam, N. Lopez-Perrusquia, A. Carmona-Vargas and M. Elias-Espinosa, “**Kinetics of the Formation of Fe₂B Layers in Gray Cast Iron: Effects of Boron Segregation and Boride Incubation Time**”, *Applied Surface Science*, **255**, (2009), pp. 9290-9295.
- [49] W. F. Jandeska, J. E. Morral “**The Distribution of Boron in Austenite**”, *Metallurgical Transactions*, vol. **3**, (Nov. 1972) pp. 2933-2937.
- [50] M. Goldhoff, J. W. Spretnak “**Distribution of Boron in Gamma-Iron Grains**”, *Journal of Metals*, akt. 1957, pp. 1278-1283.
- [51] N. Tscheschewsky, “**The Case Hardening of Iron by Boron**”, *The Mechanical Engineer*, vol. **XXXIX**, No. 1007, May II, (1917), pp. 346
- [52] P. Akerstrom and M. Oldenburg, “**Austenite Decomposition During Press Hardening of a Boron Steel – Computer Simulation and Test**”, *J. of Materials Processing Technology*, **174**, (2006) pp. 399-406.
- [53] T. Yamene, Y. Kouzaka and M. Hirakawa, “**Continuous Flow System for the Determination of Trace Boron in Iron and Steel Utilizing in Line**

- Preconcentration/Separation by Sephadex Column Coupled with Fluorimetric Detection”, *Talanta*, 55, (2001) pp. 387-393.**
- [54] R.B. Jones, C.M. Younes, P.J. Heard, R.K. Wild and P.E.J. Flewitt, “**The Effect of the Microscale Distribution of Boron on the Yield Strength of C-Mn Steels Subjected to Neutron Irradiation**”, *Acta Materialia*, 50, (2002) pp. 4395-4417.
- [55] S. Ahmed, J.M. Titchmarsh, M.R. Kilburn and C.R.M. Grovenor, “**Examination of the Influence of Boron on the Microstructure and Properties of Low C Ferritic Steels Using NanoSIMS and TEM**”, *Applied Surface Science*, 252, (2006) pp. 7062-7065.
- [56] W. Gárlipp, M. Cilence and S.I. Novaes Gomes, “**Austenite Decomposition of C-Mn Steel Containing Boron by Continuous Cooling**”, *J. Mat. Processing Technology*, 114, (2001) pp. 71-74.
- [57] P. Acosta, J.A. Jimenez, G. Frommeyer and O.A. Ruano, “**Microstructural Characterization of Ultrahigh Carbon and Boron Tool Steel Processed by Different Routes**”, *Materials Science and Engineering A* 206, (1996) pp. 194-200.
- [58] I. Campos, G. Ramirez, U. Figueroa, J. Martinez and O. Morales, “**Evaluation of Boron Mobility on the Phases FeB, Fe₂B and Diffusion Zone in AISI 1045 and M2 Steels**”, *Applied Surface Science*, 253, (2007) pp. 3469-3475.
- [59] A. Bedolla-Jacuinde, J. Zuno-Silva, S. Rojas, I. Mejía and L. Bejar-Gomez, “**High-Resistance Boron Treated Steels for Railway Applications**”, *Materials Science and Technology*, 25, (2009) pp. 361-368.
- [60] A. Bardelcik, C.P. Salisbury, S. Winkler, M.A. Wells and M.J. Worswick, “**Effect of Cooling Rate on the High Strain Rate Properties of Boron Steel**”, *Int. J. of Impact Engineering*, 37, (2010) pp. 694-702.
- [61] C.C. McBride, J. W. Spretinak, R. Speiser, “**A Study of the Fe-Fe₂B System**” *Trans. Amer. Soc. Met.* 1954, pp. 46.
- [62] L.Q. Chen, Z.C. Qiu, C.Y. Wang and T. Yu, “**Electronic Effect of Boron Impurity on the Kink of in bcc Iron**”, *J. of Alloys and Compounds*, 428, (2007) pp. 49-53.
- [63] W. Stumpf and K. Banks, “**The Hot Working Characteristics of Boron Bearing and a Conventional low Carbon Steel**”, *Materials Science and Engineering A* 418, (2006), pp. 86-94.
- [64] S.H. Song, A.M. Guo, D.D. Shen, Z.X. Yuan, J. Liu and T.D Xu, “**Effect of Boron on the Hot Ductility of 2.25%Cr-1%Mo Steel**”, *Materials Science and Engineering A* 360, (2003), pp. 96-100.
- [65] E. Lopez-Chipres, I. Mejía, C. Maldonado, A. Bedolla-Jacuinde, M. El-Wahabi and JM. Cabrera, “**Hot Flow Behavior of Boron Microalloyed Steels**”, *Materials Science and Engineering A* 480, (2008), pp. 49-55.
- [66] E. Lopez-Chipres, I. Mejía, C. Maldonado, A. Bedolla-Jacuinde and JM. Cabrera, “**Hot Ductility Behavior of Boron Microalloyed Steels**”, *Materials Science and Engineering A* 460-461, (2007) pp. 464-470.
- [67] I. Mejía, E. Lopez-Chipres, C. Maldonado, A. Bedolla-Jacuinde and JM. Cabrera “**Modelling of the Hot Deformation Behavior of Boron Microalloyed Steels Under Uniaxial Hot-Compression Conditions**”, *Int. J. of Materials Research*, 99, (2008) pp. 1336-1345.
- [68] Singh, L.B “**Importance of Boron in Cast iron with Lamellar Graphite and Malleable Iron**”, *Indian Foundry. J.* 29 (1983) Nr. 7 pp. 71-74.
- [69] N. Ma, Q. Rao and Q. Shou, “**Corrosion-Abrasion Wear Resistance of 28%Cr White Cast Iron Containing Boron**”, *Wear*, 132, (1989) pp. 347-359.

- [70] Z. Liu, Y. Li, X. Chen and K. Hu, “**Microstructure and Mechanical Properties of High Boron White Cast Iron**”, *Materials Science and Engineering A*, **486**, (2008) pp. 112-116.
- [71] Z. Liu, X. Chen, Y.X. Li and K.H. Hu, “**High Boron Iron Based Alloy and its Modification**”, *Int. J. of Iron and Steel Research*, **16**, (2009) pp. 37-42.
- [72] F. Maratray and A. Poulalion, “**Austenite Retention in High-Chromium White Irons**”, *AFS Transactions*, 1982, vol. **90**, pp. 795-804.
- [73] G.L.F. Powell and G. Laird II, “**Structure, Nucleation, Growth and Morphology of Secondary Carbides in High Chromium and Cr-Ni White Cast Irons**”, *Journal of Materials Science*, 1992, vol. **27**, pp. 29-35.
- [74] D.K. Subramanyam, “**Retained Austenite Measurements in High Chromium White Irons**”, *AFS Transactions*, 1985, vol. **93**, pp.763-768.
- [75] O.N. Dogan and J.A. Hawk, “**Effect of Retained Austenite on Abrasion Resistance of High-Cr White Cast Irons**”, *AFS Transactions*, 1997, vol. **105**, pp. 167-174.
- [76] W.W. Cias, “**Austenite Transformation Kinetics and Hardenability of Heat Treated 17.5% Cr White Cast Irons**”, *AFS Transactions*, 1974, vol. **82**, pp. 317-328.
- [77] M. Kuwano, K. Ogi, A. Sawamoto, and K. Matsuda, “**Studies on Precipitation Process of Secondary Carbides in High-Chromium Cast Iron**”, *AFS Transactions*, 1990, vol. **98**, pp. 725-734.
- [78] R.L. Pattyn, “**Heat Treatment of High-Cr White Irons**”, *AFS Transactions*, 1993, vol. **101**, pp. 161-167.
- [79] G.L.F. Powell and J.V. Bee, “**Secondary Carbide Precipitation in an 18 wt% Cr - 1 wt% Mo White Iron**”, *Journal of Materials Science*, 1996, vol. **31**, pp. 707-711.
- [80] J.V.Bee, G.L.F. Powell and B. Bednarz, “**A Substructure within the Austenitic Matrix of High-Chromium White irons**”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, vol. **31**, pp. 1735-1736.
- [81] A. Bedolla-Jacuinde, L. Arias and B. Hernández, “**Kinetics of Secondary Carbides Precipitation in a High-Chromium White Iron**”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2003, vol.**12**, pp. 371-382.
- [82] J.L. Parks, “**Characteristics of As-Cast and Subcritically Heat-Treated High-Chromium-Molybdenum White Irons for Thick-Section Castings**”, *AFS Transactions*, 1978, vol. **86**, pp. 93-102.
- [83] I.R. Sare and B.K. Arnold, “**The Effect of Heat Treatment on the Gouging Abrasion Resistance of Alloy White Cast Irons**”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, February 1995, vol. **26**, No. 2, pp. 357-370.
- [84] D.N. Hanlon, W.M. Rainforth and C.M Cellars, “**The Rolling/Sliding Wear Response of Conventionally Processed and Spray Formed High Chromium Content Cast Iron at Ambient and Elevated Temperature**”, *Wear*, 1999, vol. **225-229**, pp. 587-599.
- [85] J.D. Xing and Q.D. Zhou, “**Influence of Carbon Content on Oxidation and Wear Resistance of Fe-20% Cr Alloy at Elevated Temperatures**”, *AFS Transactions*, 1992, vol **100**, pp. 17-22.
- [86] J.K. Fulcher, T.H. Kosel, and N.F. Fiore, “**The Effect of Carbide Volume Fraction on the Low Stress Abrasion Resistance of High Cr-Mo White Cast Irons**”, *Wear*, 1983, vol. **84**, pp. 313-325.
- [87] K.H. Zum-Gahr, “**Microstructure and Wear of Materials**”, *Elsevier*, New York 1987.

- [88] S. Turenne, F. Lavallee, and J. Masouneve, “**Matrix Microstructure Effect on the Abrasion Wear Resistance of High-Chromium White Cast Iron**”, *Journal of Materials Science*, 1989, vol. **24**, pp. 3021-3028.
- [89] J.D.B. DeMello, M. Durand-Charre and T. Mathia, “**A Sclerometric Study of Unidirectionally Solidified Cr-Mo White Cast Irons**”, *Wear*, 1986, vol. **111**, No. 2, pp. 203-215.
- [90] S. Parent and J.C. Margerie, “**Mechanical Properties and Wear Resistance of White Cast Irons**”, *AFS Transactions*, 1972, vol. **80**, pp. 393-400.
- [91] O.N. Dogan and J.A. Hawk, “**Three Types of Wear of 26% Cr White Cast Irons**”, *AFS Transactions*, 1998, vol. **106**, p. 625-631.
- [92] F.H. Stott, “**The Role of Oxidation in the Wear of Alloys**”, *Tribology International*, Vol. 31, Nos 1-3, 1998, pp. 61-71.
- [93] S.C. Lim, M.F. Ashby and J.H. Brunton, “**Wear-Rate Transitions and their Relationship to Wear Mechanisms**”, *Acta Metallurgica*, vol.**35**, No. 6, 1987, pp. 1343-1348.
- [94] S.C. Lim and M.F. Ashby, “**Wear-Mechanism Maps**”, *Acta Metallurgica*, vol.**35**, No. 1, 1987, pp. 1-24.
- [95] J.L. Sullivan, T.F.J. Quinn and D.M. Rowson, “**Developments in the Oxidational Theory of Mild Wear**”, *Tribology International*, August 1980, pp. 153-158.
- [96] C. Kim: “**X-Ray Method of Measuring Retained Austenite in Heat Treated White Cast Irons**,” *J. Heat Treating*, 1979, 1(2), pp. 43-51.
- [97] J.T.H. Pearce, “**Examination of M_7C_3 Carbides in High Chromium Cast Irons Using Thin Foil Transmission Electron Microscopy**”, *Journal of Materials Science Letters*, 1983, vol. **2**, pp. 428-432.
- [98] A. Bedolla-Jacuinde, B. Hernández and I. Bejar-Gómez, “**SEM Study on the M_7C_3 Carbide Nucleation During Eutectic Solidification of High-Chromium White Irons**”, *Z. Metallkd*, 2005, vol. **12**, pp.1380-1385.
- [99] T. Ohide and G. Ohira, “**Solidification of High Chromium Alloyed Cast Irons**”, *British Foundryman*, 1983, vol. **76**, pp. 7-14.
- [100] G. Laird II, “**Microstructure of Ni-Hard I, Ni-Hard IV and High-Cr White Cast Irons**”, *AFS Transactions*, 1991, vol. **99**, pp. 339-357.
- [101] Y. Ono, N. Murai and K. Ogi, “**Partition Coefficients of Alloying Elements to Primary Austenite and Eutectic Phases of Chromium Iron for Rolls**”, *ISIJ International*, 1992, vol. **32**, No. 11, pp. 1150-1156.
- [102] O.N. Dogan and J.A. Hawk, “**Effect of Carbide Orientation on Abrasion of High Cr White Cast Iron**”, *Wear*, 1995, vol. **189**, pp. 136-142.
- [103] A. Bedolla-Jacuinde, R. Correa, I. Mejía, J.G. Quezada and W.M. Rainforth, “**The Effect of Titanium on the Wear Behavior of a 16%Cr White Cast Iron Under Pure Sliding**”, *Wear*, **263** (2007) p. 808-820.

Apéndice A

Procedimiento para la medición de austenita residual

La intensidad de una línea particular de difracción, de una fase, de una muestra plana en un difractómetro, esta expresada como:

$$I_{hkl} = \frac{K(FF^*)(LPF)me^{-2M} A(\theta)V_i}{V_i^2} \quad [\text{A.1}]$$

Donde;

K = Constante de proporcionalidad;

FF*= Factor de estructura de la celda unitaria de la fase de interés, igual a $4f^2$ y $16f^2$ para las líneas de difracción de α (martensita/ferrita) y γ (austenita), respectivamente, donde f es el factor de dispersión atómica de la especie que compone la celda unitaria;

LPF = Factor de polarización de Lorentz, $(1 + \cos^2 2\theta)/\sin^2 \theta \cos \theta$;

m = Multiplicidad, el número de planos $\{hkl\}$ en una celda unitaria;

e^{-2M} = Factor de temperatura de Debye-Waller;

A(θ) = Factor de absorción, independiente de θ si la muestra es plana;

V_i = Fracción de volumen de la fase; y

v_i= Volumen de la celda unitaria.

Si se define un nuevo término como **R_{hkl}**

$$R_{hkl} = \frac{FF^*(LPF)me^{-2M}}{V_i^2} \quad [\text{A.2}]$$

La ecuación de intensidad (ec. [A.1]) se hace

$$I_{hkl} = K * R_{hkl} V_i \quad [\text{A.3}]$$

donde,

$$K^* = K \cdot A(\theta) \quad [\text{A.4}]$$

Si se utiliza más de un solo pico para el análisis, la expresión [A.3] se convierte en;

$$\Sigma I_{hkl} = K^* (\Sigma R_{hkl}) V_i \quad [\text{A.5}]$$

Escribiendo las ecuaciones anteriores para ferrita/martensita, α , y para austenita, γ , utilizando α y γ como sub-índices y omitiendo hkl ,

$$\Sigma I_{\alpha} = K^* (\Sigma R_{\alpha}) V_{\alpha} \quad [\text{A.6}]$$

$$\Sigma I_{\gamma} = K^* (\Sigma R_{\gamma}) V_{\gamma} \quad [\text{A.7}]$$

Más aún,

$$V_c + V_{\alpha} + V_{\gamma} = 1 \quad [\text{A.8}]$$

donde V_c es la fracción de volumen total de otras fases en la microestructura, tal como carburos en este caso. Entonces, hay tres ecuaciones ([A.6], [A.7], y [A.8]) para tres incógnitas V_α , V_γ , y K^* . Resolviendo las ecuaciones anteriores para eliminar V_α y K^* , finalmente se obtiene

$$V_\gamma = \frac{1 - V_c}{1 + \left(\frac{\Sigma I_\alpha}{\Sigma I_\gamma}\right) \left(\frac{\Sigma R_\gamma}{\Sigma R_\alpha}\right)} \quad [A.9]$$

V_c puede ser determinado metalográficamente, I_{hkl} para las fases α y γ está dado por el patrón de difracción y R_{hkl} para α y γ es calculado de acuerdo a la ecuación [A.2]. Observe que R_{hkl} es una función de varios factores como FF^* , LPF , m , e^{-2M} , y v_i .

FF^* , el factor de estructura, como se mencionó anteriormente es, $4f^2$ para α y $16f^2$ para γ . f , el factor de dispersión atómica para el hierro es tabulado como una función del $\text{Sin } \theta/\lambda$ en un incremento de 0.05 desde 0.00 hasta 0.40 y en incrementos de 0.1 desde 0.4 hasta 1.5 en *International Tables for X-Ray Crystallography*. Esos datos fueron ajustados a una curva y la mejor aproximación fue la siguiente ecuación

$$f = -7.01 \left(\frac{\text{Sin } \theta}{\lambda}\right)^3 + 29.681 \left(\frac{\text{Sin } \theta}{\lambda}\right)^2 - 43.607 \left(\frac{\text{Sin } \theta}{\lambda}\right) + 27.1 \quad [A.10]$$

con $R^2=0.9967$

esta ecuación fue utilizada para calcular f para cualquier valor de $\text{Sin } \theta/\lambda$ obtenido para cada pico del patrón de difracción.

LPF , el Factor de Polarización de Lorenz, que es una función de θ es calculado de los datos de difracción.

m , la multiplicidad, tiene los valores mostrados en la Tabla A-I.

e^{-2M} , el factor de temperatura de Debye-Waller, es una función de M , la cual a su vez es,

$$M = B \frac{\text{Sin}^2 \theta}{\lambda^2} \quad [A.11]$$

donde B es una constante del material relacionada a la temperatura del sólido de Debye. El factor de temperatura de Debye reportada para el hierro en la literatura varía considerablemente, por lo tanto, B también varía. Se han reportado valores de B para el hierro a temperatura ambiente entre 0.29 y 0.49. Adoptar diferentes valores de B causaría diferencias significantes en los valores calculados de R . Sin embargo, afortunadamente puede ser demostrado que las relaciones de R no cambian significativamente con los cambios en B . Cuando hay elementos aleantes presentes en la estructura de manera sustitucional, entonces la temperatura de Debye B , cambia. Aunque los valores de B para la mayoría de los elementos, sustitucionales tales como el molibdeno, cromo, manganeso y níquel son más grandes o más pequeños que para el hierro, son razonablemente similares; entonces la adopción de un valor de B para el hierro para la mayoría de las aleaciones es justificada. Kim adoptó un valor de 0.37, el cual es utilizado también en los cálculos del presente trabajo.

v_i , el volumen de la celda unitaria, es una función del parámetro de red a_0 para cada fase; de los datos de difracción de rayos-X, a_0 para α es 2.866Å y para γ es 3.602Å.

De los patrones de difracción, los picos utilizados para el cálculo de la fracción de volumen de austenita fueron α_{110} , α_{200} , α_{211} , y α_{220} , y γ_{111} , γ_{200} , γ_{220} , γ_{311} , y γ_{222} . La Tabla A-I muestra los valores de R_{hkl} computarizados para los diferentes planos de α y γ .

Tabla A-I. Valores de R_{hkl} de ferrita/martensita y austenita computarizados para el cálculo de la fracción de volumen de austenita retenida en las muestras de hierro tratado térmicamente.

Fase	(hkl)	2θ	f	$FF^*=4f^2$	m	LPF	e^{-2M}	R_{hkl}
α	110				12			
	200				6			
	211				24			
Fase	(hkl)	2θ	f	$FF^*=16f^2$	m	LPF	e^{-2M}	R_{hkl}
γ	111				8			
	200				6			
	220				12			