



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES

“Estudio de las adiciones de niobio en la resistencia al desgaste en un hierro blanco alto
cromo solidificado estática y dinámicamente”

Tesis para obtener el grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencia de los Materiales

Presenta: Ing. Lizeth Cruz Figueroa

Director de tesis: Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde

Co-director de tesis: Dr. Francisco Vapeani Guerra López

Morelia, Michoacán; Diciembre del 2023.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo económico otorgado durante el periodo de mi maestría.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) por ser mi casa de estudios desde el bachillerato.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM) por brindarme la oportunidad de continuar con mis estudios de maestría.

A mi asesor Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde, muchas gracias por todo el apoyo brindado, tiempo dedicado, orientación, paciencia y confianza para desarrollar este trabajo de investigación.

A mi co-asesor el Dr. Francisco Vapeani Guerra López, por compartir sus conocimientos y brindarme su apoyo desde el principio de mi llegada al Departamento de Fundición.

A mi comité tutorial, Dr. Ignacio Mejía Granados, Dr. Carlos León Patiño, y al Dr. Alberto Ruíz Marines, por sus consejos, comentarios y el tiempo dedicado para culminar exitosamente este proyecto.

A todos mis compañeros del Departamento de Fundición del IIMM, especialmente a mis compañeros con los cuales inicie este trayecto Adán, Héctor, Ma. Trinidad y Josué.

A todo el personal del IIMM que permite el desarrollo de diversos proyectos de investigación.

Dedicatorias

A mis padres por haberme forjado como la persona que soy, mucho de mis logros se los debo a ustedes en los que se incluye este. Gracias por el apoyo incondicional y por las palabras de aliento las cuales me ayudaron a motivarme y alcanzar mis anhelos. Gracias Mamá y Papá.

A mis hermanos Daniel, Juan Carlos, Adriana, David, Ulises y Erick, por guiarme por el buen camino, por estar cuando los necesito y por ser el gran ejemplo a seguir. A mis sobrinas Zoé, Daniela y Shanelly. Agradezco a Dios por darme una familia unida la cual me ha brindado su apoyo en las buenas y en las malas.

A D. Bernal por todo el apoyo, amor y cariño que me has brindado en esta etapa de mi vida, por estar siempre que te necesito, gracias.

Cada camino es una pendiente resbaladiza, pero siempre hay una mano de la que te puedas sostener. Al mirar más profundamente a través del telescopio, puedes ver que tu hogar está dentro de ti.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	14
1.1 Justificación.....	16
1.2 Objetivos	17
1.2.1 <i>Objetivo general</i>	17
1.2.2 <i>Objetivos particulares</i>	17
1.3 Hipótesis.....	18
1.4 Metas del proyecto	18
CAPÍTULO 2 REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	19
2.1 GENERALIDADES	19
2.2 CLASIFICACIÓN DE HIERROS BLANCOS RESISTENTES A LA ABRASIÓN	20
2.2.1 <i>Hierros blancos perlíticos</i>	20
2.2.2 <i>Hierros aleados al Cromo-Níquel o Ni-Cr (M_3C)</i>	21
2.2.3 <i>Hierros aleados al Cromo-Níquel 4 (M_7C_3)</i>	22
2.2.4 <i>Hierros blancos especiales</i>	23
2.2.5 <i>Hierro blanco alto Cromo (M_7C_3)</i>	24
2.3 HIERROS BLANCOS ALTO CROMO (HBACr).....	24
2.4 EFECTO DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN.....	25
2.4.1 <i>Molibdeno</i>	25
2.4.2 <i>Níquel</i>	26
2.4.3 <i>Cobre</i>	26
2.4.4 <i>Manganeso</i>	26
2.4.5 <i>Silicio</i>	27
2.4.6 <i>Niobio</i>	27
2.5 Comportamiento de solidificación de los hierros blancos alto-cromo.....	28
2.6 Solidificación dinámica.....	30
2.7 Tratamientos térmicos para hierros blancos.....	31
2.8 Comportamiento al desgaste en hierros blancos	33
2.9 Estado del arte de las adiciones de Niobio sobre la resistencia al desgaste en hierros blancos alto cromo solidificado dinámicamente.	35

CAPÍTULO 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	39
3.1 Composición química.....	40
3.2 Fabricación del material.....	40
3.3 Seccionamiento de las barras.....	43
3.4 Análisis químico.....	45
3.4.1 Espectroscopia de emisión por chispa.....	45
3.4.2 Microanálisis químico por SEM-EDS.....	45
3.5 Tratamiento térmico.....	45
3.6 Preparación metalográfica.....	45
3.7 Caracterización microestructural.....	46
3.8 Cuantificación de carburos.....	46
3.9 Ensayo de dureza.....	47
3.10 Ensayo de desgaste por deslizamiento.....	47
3.11 Ensayos de perfilometría.....	48
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ALEACIONES.....	49
4.2 Diagramas de equilibrio.....	49
4.3 Microestructura en condiciones de colada.....	51
4.4 Diferencias microestructurales entre el hierro solidificado de forma estática con respecto al solidificado de manera dinámica.....	57
4.5 Cuantificación de la fracción volumétrica de carburos.....	60
4.6 Microestructura después del tratamiento térmico de desestabilización.....	67
4.7 Dureza del hierro experimental en condiciones de colada y después del tratamiento térmico.....	74
4.7.1 Dureza general.....	74
4.7.2 Microdureza.....	77
4.8 Resistencia al desgaste por deslizamiento en seco del hierro experimental.....	78
4.8.1 Coeficiente de fricción.....	78
4.8.1 Mecanismo de desgaste.....	80
4.8.2 Ensayos de desgaste por deslizamiento en seco.....	85

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES.....	98
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

Índice de Figuras

Figura 2.1 Microestructura de un hierro blanco perlítico [1].	21
Figura 2.2 Estructura de un hierro Ni-Cr en una matriz de austenita y martensita con carburos del tipo M_3C [11].	22
Figura 2.3 Estructura de un hierro Ni-Cr tipo 4 en una matriz de bainita y martensita con carburos del tipo M_7C_3 [12].	23
Figura 2.4 Estructura de un hierro blanco alto cromo [14].	24
Figura 2.5 Microestructura de un hierro blanco con 16 % Cromo- 3% Molibdeno [16].	26
Figura 2.6 Micrográficas que muestran el refinamiento de la microestructura con el incremento del contenido de silicio [19].	27
Figura 2.7 Microestructura de un hierro blanco con aumento de carburos de Niobio (Nb), a) 1.79% Nb y b) 3.98% [20].	28
Figura 2.8 Esquina rica en hierro de la superficie metaestable del sistema ternario Fe-Cr-C [21].	29
Figura 2.9 Microestructura de un hierro blanco alto cromo en condiciones de colada [24].	30
Figura 2.10 Esquema del molde sometido a movimientos circulares.	31
Figura 2.11 Microestructura de un hierro blanco alto cromo a) en condiciones de colada y b) tratada térmicamente [24].	33
Figura 2.12 Diagrama esquemático de la prueba de resistencia al desgaste por deslizamiento [37].	34
Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología general	39
Figura 3.2 Horno de inducción marca INDUCTOTHERM POWER TRAK modelo 50 LBS con capacidad de 30 kilogramos utilizado para la fusión de las aleaciones de hierro.	41
Figura 3.3 a) Modelos metálicos, b) modelo dentro de la arena, y c) molde fraguado.	41
Figura 3.4 Molde utilizado para la solidificación dinámica sujeto en la máquina vibratoria	42

Figura 3.5 Crisol cargado con metal Sorel en proceso de fusión	42
Figura 3.6 a) Vaciado del metal fundido en el molde por medio de solidificación dinámica; b) vaciado del metal en el molde por solidificación estática.	43
Figura 3.7 Máquina de electroerosión por hilo con hilo de tungsteno marca MC. LANE.	44
Figura 3.8 Barra solidificada dinámicamente “a” y barra solidificada estáticamente “b”.	44
Figura 3.9 Muestras seccionadas.	44
Figura 3.10 Imagen obtenida del microscopio óptico a 250X de la aleación base en condiciones de colada después del ataque profundo	47
Figura 3.11 Máquina usada para la prueba de desgaste por deslizamiento.	48
Figura 4.1 Diagrama de fases del hierro experimental sin contenido de Nb calculado mediante JMatPro® 9.1.2.....	50
Figura 4.2 Diagrama de fases del hierro experimental con 3.68 % de Nb calculado mediante JMatPro® 9.1.2.....	51
Figura 4.3 Microestructura de las aleaciones en condiciones de colada, solidificadas de manera estática; ; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.	52
Figura 4.4 Microestructura de las aleaciones en condiciones de colada, solidificadas de manera estática a mayores magnificaciones; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.....	53
Figura 4.5 Mapeo de composición química de los elementos en estas dos aleaciones.	54
Figura 4.6 Micrografía obtenida por electrones retrodispersados del hierro 3.68% Nb.	54
Figura 4.7 EDS del punto 1, correspondiente al carburo NbC de la Figura 4.6.....	55
Figura 4.8 EDS del punto 2, correspondiente al carburo M_7C_3 de la Figura 4.6.	56
Figura 4.9 EDS del punto 3, correspondiente a la matriz austenítica de la Figura 4.6	56
Figura 4.10 Difractograma del hierro en condiciones de colada; a) base sin Niobio y b) con 3.68 % Nb.....	57
Figura 4.11 Microestructura de las aleaciones en condiciones de colada solidificadas de manera dinámica; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb. ...	58
Figura 4.12 Microestructura de las aleaciones con 3.68 % Nb en condiciones de colada; a) solidificada estáticamente y b) solidificada dinámicamente.....	59
Figura 4.13 Imágenes obtenidas por el microscopio óptico de muestras sometidas a ataque profundo. a) Base, b)1.22% Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.....	61

Figura 4.14 Volumen de carburos a) eutécticos M_7C_3 y b) carburos primarios NbC.....	62
Figura 4.15 Porcentaje en peso de las fases presentes en función de la temperatura a) aleación base, b) 1.22% Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.....	63
Figura 4.16 Porcentaje de elementos en la fase M(C,N) de la aleación con 3.68 % Nb; a) porcentaje de 0 a 100 y b) Porcentaje de 0 a 15 (mayor magnificación).	64
Figura 4.17 Tamaño de carburo en función del contenido de Niobio.	64
Figura 4.18 Comparación del volumen de carburos de carburos de las aleaciones solidificadas dinámicamente con respecto a las aleaciones solidificadas de manera estática.	65
Figura 4.19 Diámetro promedio de carburos M_7C_3 en función del porcentaje de Nb, solidificados estática y dinámicamente.	66
Figura 4.20 Porcentaje de elementos en la austenita a distintas temperaturas, a) aleación base y b) aleación 3.68Nb	68
Figura 4.21 Diagramas TTT de las aleaciones experimentales: a) aleación 1.22Nb, b) 2.48Nb y c) aleación 3.68Nb.....	69
Figura 4.22 Micrográficas del MEB de las 4 muestras después del tratamiento térmico de desestabilización a 900°C; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.	70
Figura 4.23 Precipitación secundaria después del tratamiento térmico; a) Aleación base y b) 3.68% Nb.....	71
Figura 4.24 Microestructuras de las aleaciones después del tratamiento térmico solidificadas de manera dinámica; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb	72
Figura 4.25 Difractogramas de las aleaciones: a) Base y b) aleación con 3.68% Nb.....	73
Figura 4.26 Mapeo químico elemental por EDS de la aleación con 3.68 % Nb tratada térmicamente.	74
Figura 4.27 Dureza en condiciones de colada de las aleaciones en función del contenido de Nb	75
Figura 4.28 Dureza después del tratamiento térmico de las aleaciones en función del contenido de Nb.	76
Figura 4.29 Gráfica de Microdureza obtenida en la matriz de las aleaciones en condiciones de colada y tratadas térmicamente.	77

Figura 4.30 Coeficiente de fricción de las aleaciones experimentales en condición de colada con una carga de 52 N, a) muestras solidificadas de manera estática y b) muestras solidificadas de manera dinámica.	79
Figura 4.31 Coeficientes de fricción de las aleaciones en condiciones de colada y tratadas térmicamente con cargas de 52 N y 100 N, a) solidificadas de manera estática y b) solidificadas de manera dinámica.	80
Figura 4.32 Superficie desgastada y no desgastada de las muestras ensayadas en condiciones de deslizamiento en seco, a) en condiciones de colada y b) tratada térmicamente. .	81
Figura 4.33 Micrografía de la superficie desgastada, a) Aleación base sin Nb y b) EDS de la superficie de óxido.	82
Figura 4.34 Micrografía de la aleación base sin Nb, desprendimiento de carburos.....	82
Figura 4.35 Micrografías de la superficie desgastada de las aleaciones tratadas térmicamente solidificadas de manera dinámica; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb (La flecha indica la dirección del desgaste).	83
Figura 4.36 Producto del ensayo de desgaste bajo deslizamiento, a) Aleación base sin Nb y b) EDS de la superficie de óxido.	84
Figura 4.37 Residuos de desgaste de la aleación en condición de colada, a) micrográfica de los residuos y b) análisis de EDS.	84
Figura 4.38 Residuos de desgaste de la aleación tratadas térmicamente, a) micrográfica de los residuos y b) análisis de EDS del punto 1.	85
Figura 4.39 Resultados de perfilometría óptica con una carga de 52 N de las muestras solidificadas de manera estática en condiciones de colada; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.	86
Figura 4.40 Tasa de desgaste de las aleaciones solidificadas estáticamente.	87
Figura 4.41 Resultados de perfilometría óptica con una carga de 52 N de las muestras en condiciones de colada solidificadas de manera dinámica; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.	88
Figura 4.42 Tasa de desgaste de las aleaciones solidificadas dinámicamente.	89
Figura 4.43 Resultados de perfilometría óptica que permiten observar la profundidad de la huella de desgaste en la aleación 2.48 % Nb solidificadas de manera dinámica, a) condiciones de colada y b) con tratamiento térmico.	90

Figura 4.44 Perfil de la huella de desgaste con una carga de 103 N, en condición de colada; a) aleación base, b) 2.48% Nb y c) 3.68% Nb.....	92
Figura 4.45 Perfil de la huella de desgaste con una carga de 103 N. Tratadas térmicamente; a) aleación base, b) 2.48% Nb y c) 3.68% Nb.....	94
Figura 4.46 Perfil de la huella de desgaste de la aleación 3.68 % Nb; a) en condición de colada y b) tratada térmicamente.	95
Figura 4.47 Gráfica de la relación en la tasa de desgaste y la dureza de las muestras solidificadas de manera estática con una carga de 103 N, a) condición de colada y b) tratada térmicamente.....	96
Figura 4.48 Gráfica de la relación en la tasa de desgaste y la dureza de las muestras solidificadas de manera dinámica con una carga de 103 N, a) condición de colada y b) tratada térmicamente	97

Índice de tablas

Tabla 2.1 Composición química y dureza de hierros blancos alto Cr ASTM A532 [14].	25
Tabla 3.1 Composición química nominal (% en peso) para las cuatro coladas, tanto en condición estática y dinámica.....	40
Tabla 4.1 Composición química de las aleaciones fabricadas (% en peso).	49
Tabla 4.2 Coeficientes de fricción de las aleaciones solidificadas de manera estática y dinámica en condiciones de colada y tratadas térmicamente con cargas de 52 N y 100 N.	80

Resumen

En este estudio se analiza el efecto de las adiciones de niobio en la solidificación dinámica en una fundición blanca con alto contenido de cromo con el propósito de refinar la microestructura y mejorar la resistencia al desgaste por deslizamiento en seco.

Se analizaron cuatro diferentes aleaciones con una composición base de 3 % C, 16 % Cr, 2 % Mo, 2.5 % Ni, 1 % Si, y adiciones de 1.22 %, 2.48 % y 3.68 % de Nb, respectivamente. Las aleaciones se fabricaron en un horno de inducción de atmósfera abierta y fueron solidificadas en moldes de arena. Un lote de fundiciones fue solidificado de manera estática y otro de manera dinámica. Las fundiciones solidificadas de manera dinámica fueron sometidas a un movimiento oscilatorio repetitivo durante el vaciado del metal líquido. Las diferentes aleaciones fueron sometidas a un tratamiento térmico de desestabilización a una temperatura de 900 °C en un tiempo de permanencia de 45 minutos para producir un mayor grado de endurecimiento. Todas las aleaciones experimentales fueron sometidas a ensayos de desgaste por deslizamiento en seco bajo cargas de 52 N y 103 N. Las muestras fueron caracterizadas por microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos-X (DRX) para determinar las fases presentes y la fracción volumétrica de carburos primarios (NbC) y eutécticos (M_7C_3).

Los resultados obtenidos muestran que la adición de niobio promueve el refinamiento del carburo eutéctico (M_7C_3) y la matriz austenítica, así como la formación de carburos primarios del tipo NbC. Se observaron carburos NbC menos interconectados embebidos en una matriz austenítica con fracciones de martensita, lo que promovió un aumento de la dureza. La solidificación dinámica generó una disminución notable en el tamaño de la fase de carburo y aumentó su fracción de volumen. Después del tratamiento térmico de desestabilización, se observó un aumento de dureza tanto para las aleaciones solidificadas estática como dinámicamente, atribuido a la precipitación de carburos secundarios, así como a la transformación de la matriz austenítica a martensita.

La resistencia al desgaste en condición de colada incrementó con las adiciones de niobio, mostrando que la aleación con 3.68% Nb obtuvo menores pérdidas en volumen tanto para las muestras solidificadas de manera estática como solidificadas de manera dinámica, mientras que las muestras tratadas térmicamente presentaron una menor tasa de desgaste que las muestras en condición de colada, sin embargo la aleación con mayor contenido de niobio presentó mayor tasa

de desgaste debido a la transformación de la matriz a la fase ferrita. Las aleaciones solidificadas de manera dinámica en condiciones de colada como tratadas térmicamente presentaron menor tasa de desgaste en comparación con las muestras solidificadas de manera estática.

Palabras claves: Hierros blancos, solidificación estática y dinámica, carburos de niobio, desestabilización de la austenita, desgaste por deslizamiento.

Abstract

This research work analyzes the effect of niobium additions on dynamic solidification in white cast iron with high chromium content to refine the microstructure and improve the dry sliding wear resistance.

Four alloys with a base composition of 3 % C, 16 % Cr, 2 % Mo, 2.5 % Ni, 1 % Si, and additions of 1.22 %, 2.48 % and 3.68 % Nb, respectively, were analyzed. The alloys were fabricated in an open atmosphere induction furnace and cast in sand molds. One batch of castings was solidified statically and another dynamically. The dynamically solidified castings were subjected to a repetitive oscillatory motion during the pouring of the liquid metal. The different alloys were subjected to a destabilization heat treatment at a temperature of 900 °C for 45 minutes to produce a higher degree of hardening. All the experimental alloys were subjected to dry sliding wear tests under loads of 52 N and 103 N. The samples were characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD) to determine the present phases and the volume fraction of primary carbides (NbC) and eutectic carbides (M_7C_3).

Results show that the niobium addition promotes the refinement of the eutectic carbide (M_7C_3) and the austenitic matrix, in the same way as the formation of primary carbides of the NbC type. Less interconnected NbC carbides were observed embedded in an austenitic matrix with martensite fractions, which promoted a hardness increase. Dynamic solidification generated a noticeable decrease in the size of the carbide phase and increased its volume fraction. After the destabilization heat treatment, an increase in hardness was observed for both statically and dynamically solidified alloys, attributed to the precipitation of secondary carbides, as well as the transformation of the austenitic matrix to martensite.

The wear resistance in the cast condition increased with niobium additions, showing that the alloy with 3.68% Nb obtained lower volume losses for both statically and dynamically solidified samples, while the heat treated alloys presented a lower wear rate than the cast condition alloys, however, the alloy with higher niobium content exhibited higher wear rate due to the transformation of the matrix to the ferrite phase. Alloys solidified dynamically in casting conditions as well as heat treated presented lower wear rate compared to the samples statically solidified.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Las fundiciones blancas alto cromo son aleaciones con contenido de 12 a 30 % en peso de Cr y de carbono entre 1.8 y 3.6 % en peso. La microestructura en condiciones de colada suele estar compuesta por una red de carburos eutécticos duros del tipo M_7C_3 (donde M es el metal, que puede ser Fe, Cr y otros elementos formadores de carburos, y C el carbono) en una matriz austenítica [1]. Esta microestructura proporciona buena combinación de propiedades tales como alta dureza, resistencia al desgaste y valores aceptables de la tenacidad a la fractura del material [2].

Este tipo de aleaciones se utiliza ampliamente en aplicaciones como la minería y el procesamiento de minerales, la producción de cemento, el bombeo de lodos y las industrias de fabricación de pulpa y papel [3]. Una forma para mejorar el comportamiento al desgaste de este tipo de fundiciones es aumentando la dureza por medio de adiciones de elementos formadores de carburos como el Nb, el cual forma carburos del tipo MC que es apreciablemente más duro que los carburos eutécticos M_7C_3 (2400 HV y 1500 HV, respectivamente). Los NbC se forman de manera más eficiente ya que el niobio forma carburos primarios estando el metal en la fase líquida [4]. Se ha demostrado con estudios que el niobio mejora la dureza y la resistencia al desgaste [5]. El comportamiento al desgaste de estos hierros aleados con Nb dependerá de la cantidad, tamaño y distribución de los carburos [6]. Al controlar la morfología de la fase carburo y la estructura de la matriz se puede obtener una mejora significativa de la tenacidad y la vida útil.

Otra técnica para modificar la morfología y distribución de fases en una aleación es por medio de la solidificación dinámica por vibración. La vibración mecánica tiene el potencial de ser un método simple, económico y efectivo [7]. Asimismo, se ha reportado que esta técnica refina la microestructura debido a la vibración mecánica.

En el caso específico de esta investigación se busca analizar el efecto de adiciones de niobio sobre la solidificación dinámica en una fundición blanca con alto contenido de cromo. La adición de Nb combinada con la solidificación dinámica resulta prometedora para mejorar la resistencia al desgaste a través de la modificando en la microestructura ya que se ha demostrado, que el refinamiento microestructural, así como la morfología, distribución y el tamaño de los carburos mejoran el comportamiento al desgaste de estas aleaciones. Por lo que resulta de mayor interés el estudio de estos parámetros para altos contenidos de Nb en la aleación y su aportación a la

resistencia al desgaste. Asimismo, un aumento en la tenacidad al impacto con el aumento de la frecuencia de la vibración.

1.1 Justificación

Los hierros blancos con alto contenido de cromo son ampliamente utilizados en la fabricación de componentes de equipos donde el principal requisito es una alta resistencia al desgaste combinado con resistencia a impactos repetitivos. El desgaste es un problema significativo al que se enfrentan muchas industrias, y el reemplazo de piezas desgastadas puede resultar en costos considerables derivados del costo de los componentes de reemplazo, mano de obra y pérdida de tiempo en la producción, así como la reducción de la productividad de los equipos de capital. Para minimizar estos costos y por consiguiente el tiempo de inactividad del equipo se ha buscado mejorar la resistencia al desgaste de los hierros blancos alto cromo reforzando la matriz metálica con carburos mucho más duros que el M7C3. Es necesario diseñar aleaciones que cumplan con estos requisitos a un precio accesible. Se investiga la adición de niobio en hierros blancos con alto contenido de cromo porque forma carburos de Nb del tipo (NbC), lo cual promete aumentar la vida útil de la aleación, disminuyendo gastos y productos contaminantes que se generan en el proceso de la obtención de las distintas ferro-aleaciones. Los problemas generados por fenómenos de desgaste de piezas industriales, repercuten en varios aspectos, por ejemplo: los tiempos muertos para mantenimiento o reemplazo, la pérdida de producción y eficiencia en las máquinas por la misma causa. Generando investigación en este campo para mejorar la resistencia al desgaste de estas aleaciones conduce a aumentar la eficiencia energética a este nivel generando un impacto ecológico tangible. De la misma manera, el conocimiento teórico-práctico generado por un estudio de esta naturaleza genera un impacto científico por el aporte de dicho conocimiento mediante la publicación oficial y la divulgación en diversos foros al alcance de la comunidad científica.

El impacto tecnológico esperado como producto de este proyecto, es que, mediante las adiciones de niobio, se modifica la microestructura por medio de la solidificación dinámica, una técnica de bajo costo, sencillo y accesible.

1.2 Objetivos

1.2.1 *Objetivo general*

- Determinar el efecto de las adiciones de 1 a 4 % de Nb sobre la solidificación dinámica y tratamiento térmico de desestabilización de los hierros blancos alto-cromo con 3% C, 15% Cr, 2.5% Ni, 2% Mo y 1% Si y su impacto en la microestructura y su resistencia al desgaste por deslizamiento.

1.2.2 *Objetivos particulares*

- Fabricar 4 aleaciones con la adición de 1 a 4 % de Nb solidificadas estáticamente.
- Fabricar 4 aleaciones con la adición de 1 a 4 % de Nb solidificadas dinámicamente.
- Caracterizar microestructuralmente las aleaciones obtenidas por solidificación estática y solidificación dinámica.
- Evaluar el efecto en la microestructura de las aleaciones en condiciones de colada y después del tratamiento térmico de desestabilización al que son sometidas.
- Determinar el comportamiento de resistencia al desgaste por deslizamiento de las aleaciones con diferentes contenidos de niobio en condiciones de colada solidificadas estática y dinámicamente, así como las tratadas térmicamente.

1.3 Hipótesis

De acuerdo con la literatura, es ampliamente conocido que el niobio en aleaciones ferrosas con alto contenido de carbono, tiende a formar carburos del tipo MC los cuales termodinámicamente se forman debido a la alta actividad de Nb y carbono a altas temperaturas por lo que crecen a partir del líquido en forma libre y reciben el nombre de carburos primarios. Asimismo, investigaciones previas han demostrado que la agitación del líquido durante la solidificación genera una redistribución del soluto en el frente de solidificación, modificando la cinética de nucleación y crecimiento de las diferentes fases.

Por lo tanto, en base en los argumentos anteriores, se espera que la adición de niobio durante la solidificación dinámica de los HBACr tenga un efecto positivo al modificar la forma, tamaño, distribución y el contenido de las fases sobre la microestructura, contribuyendo a mejorar la resistencia al desgaste.

1.4 Metas del proyecto

- Obtener carburos de niobio 20% más pequeños y mejor distribuidos mediante el proceso de solidificación dinámica.
- Obtener una fracción volumétrica de carburos mayor al 5% con la adición de niobio.
- Lograr un aumento en la dureza del hierro de al menos 20% por efecto de la adición de niobio y la aplicación del tratamiento térmico posterior al proceso de solidificación dinámica.
- Lograr un incremento en la resistencia al desgaste del hierro, por lo menos en un 25% por efecto de la adición de niobio, tratamiento térmico y solidificación dinámica.

CAPÍTULO 2 REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

2.1 Generalidades

Los hierros blancos tienen presencia desde la antigüedad, pero el uso de estos en la vida cotidiana comenzó por Robert Ransome quien se encargaba de fabricar materiales para uso agrícola. El descubrimiento se dio cuando uno de sus moldes durante la fundición cayó, derramando metal caliente sobre el suelo frío. Mientras limpiaba el hierro derramado para volverlo a fundir notó que el hierro parecía “blanco” (esto debido a la ausencia de grafitización). Luego de experimentar, descubrió que este hierro era mucho más duro que el hierro gris, [8]. Posteriormente a este descubrimiento, comienza el desarrollo del hierro blanco de baja aleación y mucho tiempo después el desarrollo del hierro blanco de alta aleación.

De acuerdo con Laird y col. [1] el hierro blanco alto cromo se empezó a desarrollar alrededor de 1915 durante la primera guerra mundial por Frederick Becker un metalúrgico inglés el cual estaba en busca de desarrollar nuevos aceros para herramientas. Becker encontró que las aleaciones con alto contenido de carbono y cromo eran más duras y menos frágiles que las fundiciones blancas sin alear y con buenas propiedades de resistencia a la corrosión.

El cromo fue el elemento principal de aleación durante mucho tiempo, hasta que, en 1962, Bradley y Foster [9] estudiaron el efecto de las adiciones de Ni, Mn, Si, Al y Ti en diferentes porcentajes de cromo y carbono para condiciones de colada y tratadas térmicamente. Encontraron que estos elementos aportaban al material características diferentes a medida que el porcentaje de aleación cambiaba, lo cual repercutía en las propiedades del hierro blancos alto cromo como lo menciona Laird y col. [1]. El efecto de estos elementos se explicará a profundidad más adelante.

En la década siguiente se explotó mucho el estudio del tratamiento térmico de desestabilización, que consiste en someter el material a temperaturas arriba de 850°C (dependiendo de la composición) para precipitar carburos secundarios con los contenidos de Cr y C disueltos en la fase austenita. Esta precipitación se genera a temperaturas de tratamiento causando una disminución en Cr y C en la fase austenita, que, durante el posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente, sufre una transformación a martensita. Obteniéndose así una matriz que es una mezcla de martensita con un porcentaje de austenita retenida y una gran cantidad de carburos secundarios precipitados. La dureza en estas condiciones es muy superior; sin embargo, la aleación es más frágil.

A partir de los años 80s se empieza a probar la adición de otros elementos formadores de carburos más duros que los M_7C_3 para generar redes de carburos más duros en matrices tenaces directamente en condiciones de colada. Los resultados son limitadamente exitosos debido a la presencia de problemas de segregación de estos carburos primarios.

Desde entonces se ha experimentado con variaciones químicas y diferentes técnicas de solidificación para tratar de mejorar la resistencia al desgaste de estas aleaciones.

Los hierros blancos son aleaciones de gran importancia industrial gracias a sus excelentes propiedades mecánicas como lo son su elevada dureza y resistencia a la abrasión, estas propiedades son derivadas de su microestructura, la cual se encuentra compuesta de carburos donde se requiere que estos estén bien distribuidos dentro de la matriz, donde la matriz se puede encontrar en varias fases las cuales pueden ser perlítica, austenítica, martensítica, o una combinación de estas [10].

Para comprender los diferentes tipos de hierros blancos resistentes a la abrasión se hace una clasificación en la siguiente sección.

2.2 Clasificación de hierros blancos resistentes a la abrasión

Los hierros blancos resistentes a la abrasión se clasifican en cinco grupos de acuerdo a su microestructura y el tipo de aleación:

- Perlítico: Este tipo de hierros forman carburos del tipo Fe_3C
- Aleados al Cromo-Níquel o Ni-Hard: Son formadores de carburo del tipo M_3C
- Aleados al Cromo-Níquel 4 o Ni-Hard 4: Forman carburos del tipo M_7C_3
- Especiales: Este grupo de hierros forman carburos del tipo M_xC (donde M es el metal el cual puede ser Cr, V y Nb y C el Carbono)
- Alto Cromo: Los cuales son formadores de carburos del tipo M_7C_3

2.2.1 Hierros blancos perlíticos.

Laird y col. [1] dieron a conocer que los hierros blancos perlíticos son los más antiguos, son producto de un enfriamiento rápido contra una superficie fría, el resultado es una microestructura

con carburos resistentes a la abrasión. Estos carburos tienen forma esferoidal de ahí el nombre de hierros perlíticos. Estos hierros se caracterizan por tener altos contenidos de carbono y bajos contenidos de silicio para aumentar la cantidad de carburos y mejorar la resistencia al desgaste. La formación de estos carburos es debido a la naturaleza ambivalente del sistema Fe-C, donde el carbono precipita como grafito (estable o fase de equilibrio) o como carburo (metaestable o fase fuera de equilibrio). Se produce debido al enfriamiento rápido durante la solidificación, lo que da lugar a la reacción eutéctica resultando en la formación de austenita y carburo de hierro, en la Figura 2.1 se muestra una microestructura de este tipo de hierro. El carburo de hierro es conocido como cementita (Fe_3C). Otro nombre de esta mezcla eutéctica de austenita y cementita es ledeburita.

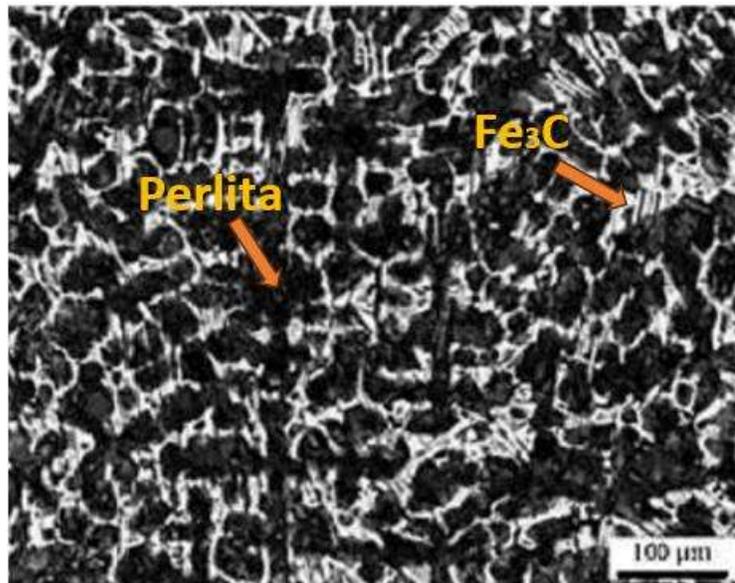


Figura 2.1 Microestructura de un hierro blanco perlítico [1].

2.2.2 Hierros aleados al Cromo-Níquel o Ni-Cr (M_3C).

De acuerdo con Laird y col. [1], en los hierros cromo-níquel se utiliza el níquel como principal elemento de aleación para promover la dureza del material, el contenido de Ni oscila entre 3-5%. Otro elemento importante que distingue a estos hierros es el cromo debido a que forma carburos en lugar de grafito con un contenido de 1 - 4% Cr. El nombre comercial de este tipo de hierros es Ni-Hard, estos a su vez se subdividen en cuatro hierros diferentes en función de su composición química.

El Cr, Mn y Mo se usan para estabilizar la fase carburo, el carburo formado es del tipo M_3C , el cual es visualmente distinguible del carburo Fe_3C . Por otra parte, tener elevados contenidos de Ni y Cr ayudan a mejorar las propiedades de resistencia al desgaste. Estas fundiciones muestran la característica de poseer elevada dureza en condiciones de colada, lo cual es gracias a la presencia de martensita en lugar de perlita, el cambio se debe a la presencia de Ni que en un diagrama de transformación CCT recorre la curva de inicio de transformación hacia la derecha permitiendo a la austenita alcanzar la temperatura de inicio de transformación martensítica impidiendo la formación de perlita, de tal manera que el resultado de la microestructura será una mezcla de austenita y martensita como se muestra en la Figura 2.2.

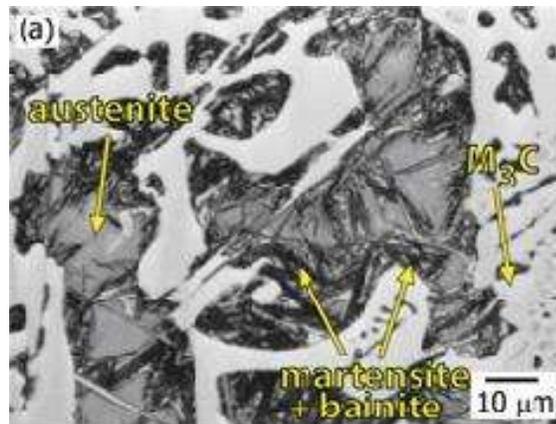


Figura 2.2 Estructura de un hierro Ni-Cr en una matriz de austenita y martensita con carburos del tipo M_3C [11].

2.2.3 Hierros aleados al Cromo-Níquel 4 (M_7C_3).

Después del logro obtenido de los hierros Ni-Hard se desarrolló una nueva aleación conocida como Ni-Hard 4. Sus contenidos de níquel son de 5-7% y de 7-11% Cr, el carbono varía según las propiedades necesarias para las aplicaciones solicitadas, pero suelen ser de 3.2-3.6% cuando se requiere resistencia a la abrasión. Los hierros aleados al Cr-Ni producen carburos del tipo M_7C_3 debido al incremento de Cr, los carburos formados están menos interconectados que el carburo M_3C . Éstos poseen una microestructura de carburos del tipo M_7C_3 en una matriz de martensita y bainita. La Figura 2.3 muestra la microestructura de un hierro Ni-Cr, los carburos M_7C_3 le proporciona una mayor dureza, una mayor resistencia al impacto y a la corrosión como lo afirman Laird y col. [1].

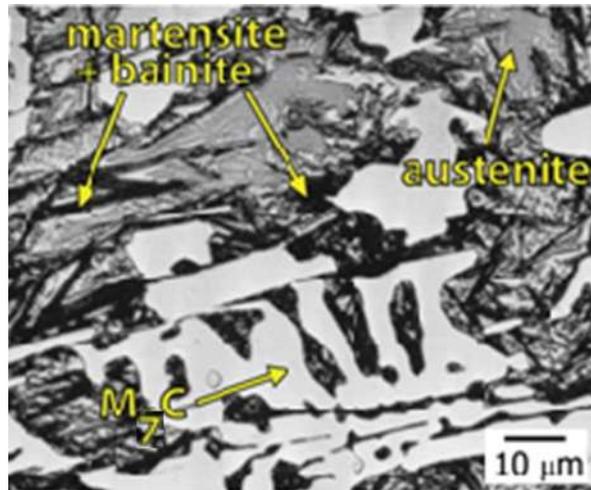


Figura 2.3 Estructura de un hierro Ni-Cr tipo 4 en una matriz de bainita y martensita con carburos del tipo M_7C_3 [12].

2.2.4 Hierros blancos especiales.

Este grupo de hierros se distinguen por sus elementos, los cuales son fuertes formadores de carburos. Este grupo se encuentra conformado por hierros ferríticos alto Cromo, hierros aleados con Vanadio y hierros aleados con Niobio.

Los hierros ferríticos alto cromo presentan un contenido entre 2% de C y 30% de Cromo; su microestructura está compuesta por una matriz similar a la de un acero inoxidable, donde se encuentra rodeada por carburos M_7C_3 . Generalmente son utilizados en lugares que se requieren una alta resistencia a la corrosión, así como a la abrasión.

Los hierros aleados con Vanadio presentan carburos eutécticos de la forma M_xC en una matriz ferrítica, lo que le proporciona una alta resistencia a la abrasión

Los hierros aleados con Niobio presentan carburos de Niobio (NbC), los cuales tienen una elevada dureza, pero se debe considerar el contenido de este elemento en el hierro ya que un aumento significativo puede disminuir la templabilidad debido a la formación del carburo de Niobio, lo que provoca que la dureza disminuya. Otra característica importante es que la fluidez se modificada por la presencia de los carburos de Niobio, los cuales se forman de manera casi instantánea provocando que el metal no fluya en el molde, como señala Laird y col [1].

2.2.5 Hierro blanco alto Cromo (M_7C_3).

Los hierros blancos alto-cromo se encuentran dentro de los hierros de alta aleación de acuerdo a la norma (ASTM A532) [13]. De acuerdo con Laird y col. [1] son aleaciones ferrosas compuestas principalmente de hierro, carbono y cromo (12-30%). Su microestructura está formada por una matriz dendrítica de austenita rodeada de carburos eutécticos de cromo del tipo M_7C_3 , como se muestra en la Figura 2.4. Estas aleaciones son comúnmente hipoeutécticas, debido a que el contenido de carbono está entre el 2 y 4 %.

Estos hierros se distinguen por su alta templabilidad debido a los elementos de aleación que lo conforman tales como: molibdeno, níquel, cobre, manganeso, etc.

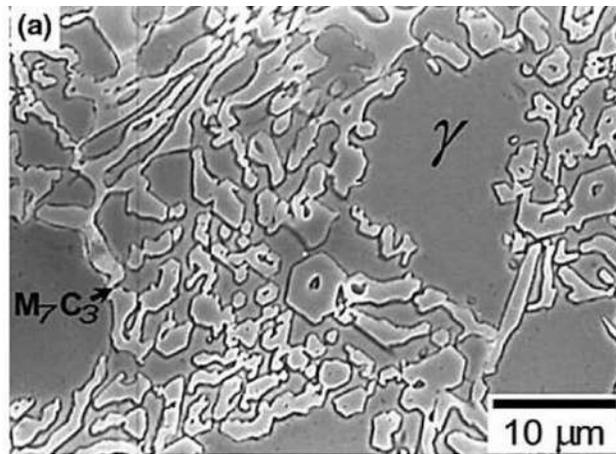


Figura 2.4 Estructura de un hierro blanco alto cromo [14].

2.3 Hierros blancos alto Cromo (HBACr).

Como se mencionó anteriormente los HBACr son aleaciones ferrosas con contenidos entre 12 y 30% en peso de cromo y entre 1.8 y 3.6% de carbono en algunas ocasiones son agregados elementos de aleación como lo son: molibdeno, manganeso, cobre y níquel para evitar la formación de perlita. Teniendo así una microestructura típica con carburos eutécticos duros del tipo M_7C_3 en una matriz de austenita, lo que da como resultado excelentes propiedades mecánicas y resistencia al desgaste. Cuando la resistencia al desgaste y en algunos casos la resistencia a la corrosión es prioritaria, el grupo de los hierros blancos alto cromo son excelentes para su aplicación como señalan Laird y col. [1].

La matriz típica en condiciones de colada en los HBACr es austenita, pero esta puede ser modificada mediante el uso de tratamientos térmicos simples transformando parcial o completamente a martensita. En la tabla 2.1 Se muestra la clasificación según ASTM A532 [12].

Tabla 2.1 Composición química y dureza de hierros blancos alto Cr ASTM A532 [12].

Elemento	%	%	%	%	%	%	Dureza
Aleación	Carbono	Cromo	Molibdeno	Manganeso	Silicio	Niquel	Brinell, HB1
Alto-Cr							
ASTM A532-IIA	2.4-2.8	12	0.5-1.0	0.5-1.5	1.0max	0.5 max	400-700 (Típico)
ASTM A532-IIB	2.4-2.8	15	1.0-3.0	0.5-1.5	1.0 max	0.5 max	400-700 (Típico)
ASTM A532-IIC	2.8-3.6	15	2.3-3.5	0.5-1.5	1.0 max	0.5 max	400-700 (Típico)
ASTM A532-IID	2.0-2.6	20	1.5 max	0.5-1.5	1.0 max	1.5 max	400-700 (Típico)
ASTM A532-IIIE	2.6-3.2	20	1.0-2.0	0.5-1.5	1.0 max	1.5 max	400-700 (Típico)
ASTM A532-IIIA	2.3-3.0	25	1.5 max	0.5-1.5	1.0 max	1.5 max	400-700 (Típico)

La necesidad de mejorar las propiedades ha hecho que varios investigadores se interesen en el tema y busquen adicionar elementos aleantes o formadores de carburos según la aplicación para la cual sean requeridos. En la siguiente sección se describen los elementos de aleación y formadores de carburos más utilizados en los hierros blancos alto cromo.

2.4 Efecto de los elementos de aleación.

Los elementos más comunes de aleación son: Mo, Ni y Cu. Asimismo, para mejorar las propiedades mecánicas de estas aleaciones se modifica la microestructura adicionando elementos formadores de carburos como el Ti, V, W, Nb con la finalidad de aumentar el volumen de carburos, así como la resistencia y la dureza.

2.4.1 Molibdeno

El Mo es agregado en cantidades entre 0.5 y 3.5%, aunque también se ha reportado que se requiere más del 1% para que pueda ser efectivo como lo propone Doğan [10]. Este elemento actúa como

supresor de perlita y ayuda a aumentar la templabilidad, además de que forma carburos del tipo M_2C y M_6C lo que proporciona un aumento de la resistencia al desgaste como lo aseguran algunos autores [15, 16]. En la Figura 2.5 se puede observar el cambio microestructural debido al contenido de molibdeno.

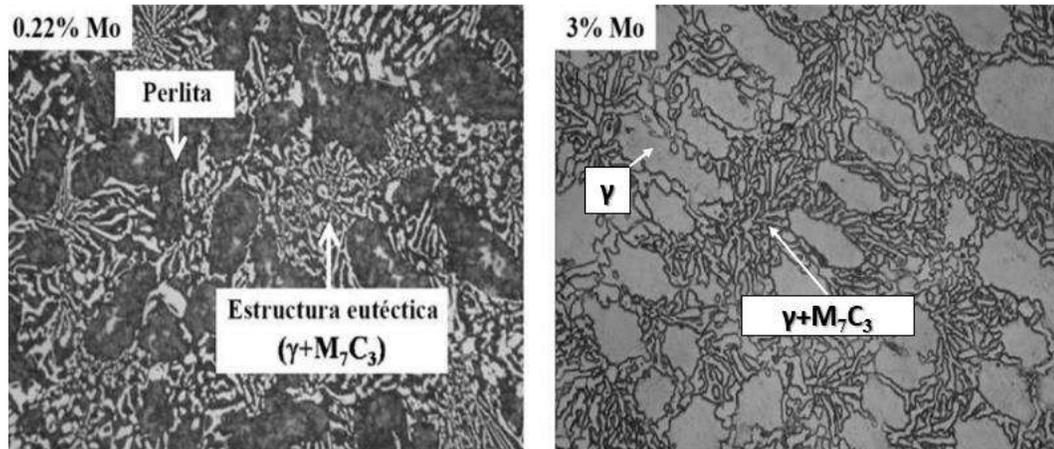


Figura 2.5 Microestructura de un hierro blanco con 16 % Cromo- 3% Molibdeno [16].

2.4.2 Níquel

El Ni es adicionado comúnmente en cantidades de hasta 2% como lo propone Abramov y col. [17, 18] para mejorar la templabilidad e inhibir la formación de perlita. El níquel es completamente soluble en la austenita.

2.4.3 Cobre

De acuerdo con Abramov y col. [17, 18], el cobre ayuda a la templabilidad del material, pero esto solo la mejora en un 50% en comparación con el níquel. El cobre también puede fragilizar el hierro blanco debido a que forma precipitados en forma de agujas al reaccionar con el oxígeno.

2.4.4 Manganeso

Abramov y col. [17] reportaron que la adición del manganeso mejora la desoxidación y también ayuda a la templabilidad del material, éste puede agregarse en un nivel mínimo del 0.5% a un máximo del 2%. El manganeso puede particionarse parcialmente en los carburos.

2.4.5 Silicio

El silicio es limitado al 1% debido a que contenidos mayores promueven la formación de la perlita y disminuye su templabilidad como lo reportaron Laird y Powell [1, 9], debido a que se produce una disminución de la solubilidad de carbono en la matriz. El Si también ayuda a mejorar la fluidez de los hierros blancos. Bedolla-Jacuinde y Rainforth [19] demostraron que con adiciones de hasta 3% de silicio existe un refinamiento microestructural como se observa en la Figura 2.6. Ellos también observaron que contenidos mayores de silicio promueven la formación de perlita.

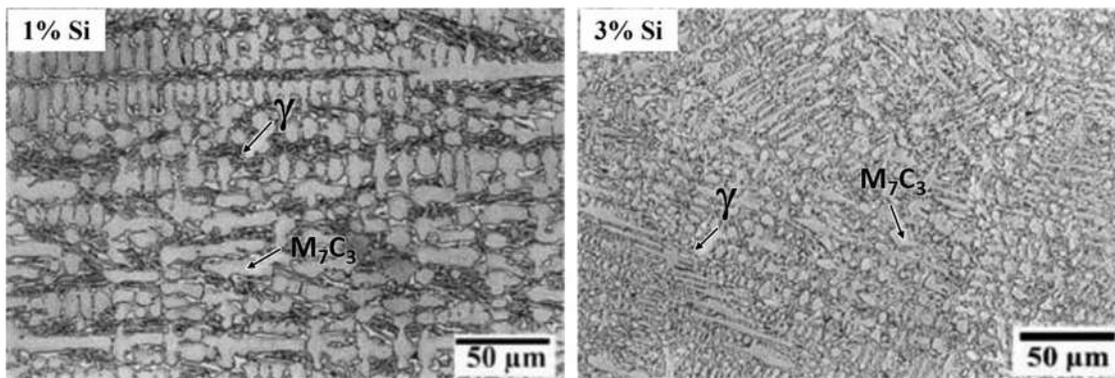


Figura 2.6 Micrográficas que muestran el refinamiento de la microestructura con el incremento del contenido de silicio [19].

2.4.6 Niobio

De acuerdo con Bedolla-Jacuinde y col. [20], el efecto de este elemento es la formación de carburos primarios, a medida que aumenta el porcentaje del niobio en el hierro blanco aumentan los carburos de niobio (NbC), lo que provoca una reducción en cantidad y tamaño de los carburos eutécticos (M_7C_3), debido a que los NbC se forman en el líquido reduciendo así el contenido de carbono presente para formar carburos eutécticos como se logra observar en la Figura 2.7. La adición de niobio en las fundiciones blancas con alto contenido de cromo logra incrementar la dureza y la resistencia al desgaste.

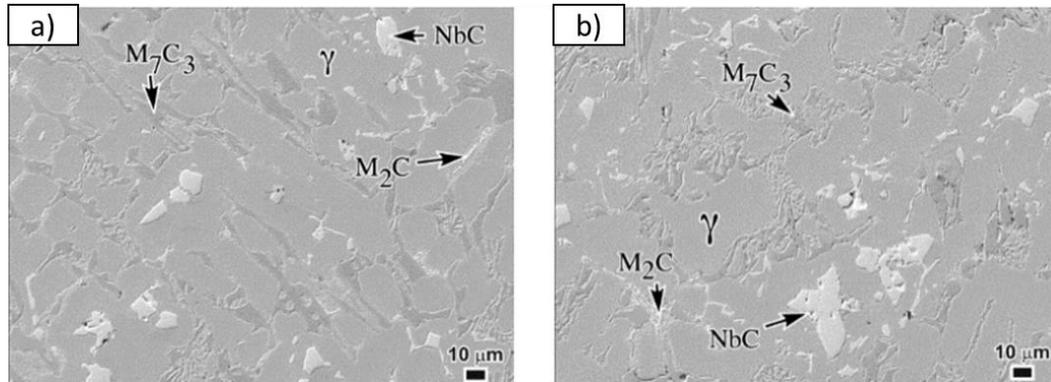


Figura 2.7 Microestructura de un hierro blanco con aumento de carburos de Niobio (Nb), a) 1.79% Nb y b) 3.98% [20].

Dependiendo de los elementos que sean agregados y el porcentaje de estos, el proceso de solidificación del hierro blanco alto cromo tendrá una transformación diferente, pero se puede predecir el proceso de solidificación usando el diagrama ternario Fe-Cr-C como se explica en la siguiente sección.

2.5 Comportamiento de solidificación de los hierros blancos alto-cromo

Una de las características de los hierros blancos con alto contenido de cromo es que contiene un considerable volumen de carburos del tipo M_7C_3 rodeados de una matriz austenítica con pequeñas cantidades de martensita. El proceso de solidificación de los hierros blancos con alto cromo se basa en el sistema ternario Fe-Cr-C (Figura 2.8) reportado por Thorpe y Chicco [21], con el que dependiendo de la composición química del hierro este proceso se comprende claramente.

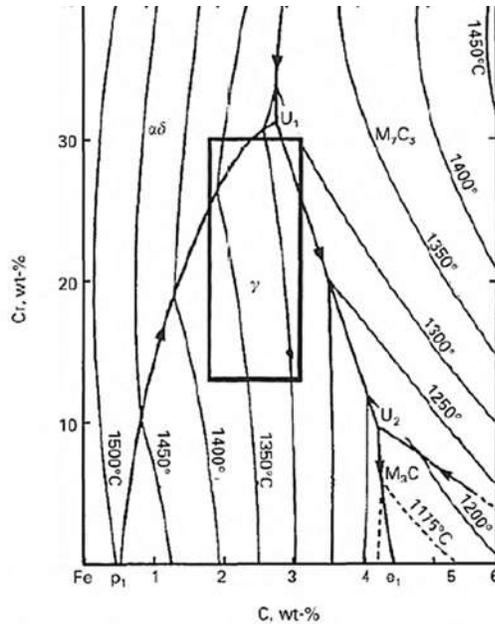


Figura 2.8 Esquina rica en hierro de la superficie metaestable del sistema ternario Fe-Cr-C [21].

Chicco y Thorpe [21] describen que la mayoría de las aleaciones comerciales con contenidos de 1.8 a 3.5% C y de 12 a 30% Cr comienzan el proceso de solidificación dentro del campo de la austenita primaria (γ), a medida que la temperatura disminuye la solidificación del material comienza con la formación de las dendritas de austenita y el líquido remanente va enriqueciéndose de soluto hasta alcanzar la composición eutéctica, la cual está indicada por la línea U1-U2 en la Figura 2.8 donde hay una reacción de transformación del líquido remanente \rightarrow austenita (γ) + carburos (M_7C_3). Estudios anteriores de Bedolla-Jacuinde y col. [22] han reportado que los carburos eutécticos (M_7C_3) nuclean en la superficie de los brazos primarios y secundarios de las dendritas de austenita. La estructura cristalina de los carburos eutécticos generalmente es hexagonal, la cual al ser solidificada ya no puede ser modificada mediante tratamientos térmicos posteriores al igual que la morfología de estos carburos como lo reporta Wang y col. [23]. La microestructura obtenida de colada de los hierros blancos con alto contenido de cromo hipoeutéctico típicamente consta de dendritas de austenita las cuales pueden transformar parcialmente en martensita, perlita o bainita y carburos eutécticos de tipo M_7C_3 como lo reporta Laird y col. [9]. En la Figura 2.9 se observa la microestructura de un hierro blanco 15% Cr- 3% Mo, donde se tiene carburos eutécticos (M_7C_3) en una matriz austenita (γ), perlita (P) con poca transformación de martensita (α') alrededor de los carburos eutécticos.

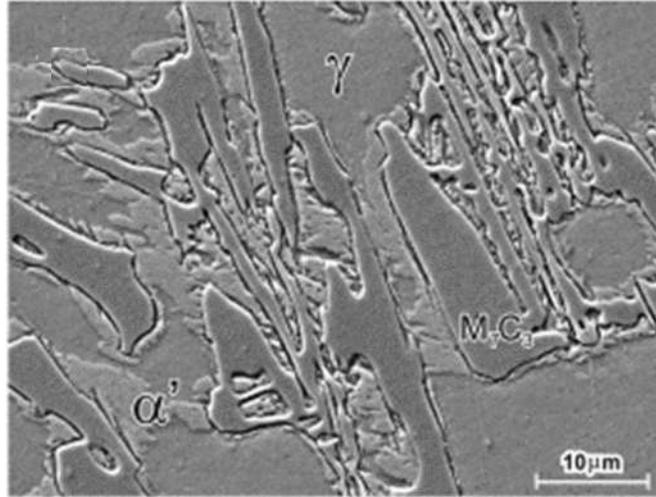


Figura 2.9 Microestructura de un hierro blanco alto cromo en condiciones de colada [24].

El comportamiento de solidificación descrito anteriormente podría ser llamado como solidificación estática. En este proyecto también se hace uso de otro proceso de solidificación, el cual es de interés en el presente estudio, la solidificación dinámica, este método se utiliza para el refinamiento de la estructura, aunque este proceso no es ampliamente estudiado, posee ciertas ventajas como la de ser un proceso relativamente de bajo costo, simple y efectivo. A continuación, se mencionan algunas de las aportaciones que se han llevado a cabo por este proceso.

2.6 Solidificación dinámica

El proceso de solidificación dinámica consiste en aplicar movimientos al molde [25], esto puede ser por medio de vibraciones mecánicas durante las etapas iniciales de solidificación como se muestra en la Figura 2.10, donde las flechas indican movimiento rotatorio de forma recíproca en el molde durante la solidificación. La vibración mecánica tiene la ventaja de ser un método simple, económico y efectivo para refinar la microestructura y mejorar las propiedades mecánicas [26]. Esta técnica fue empleada por primera vez en el acero por Chernov [27].

Los principales efectos de la solidificación dinámica incluyen promover la nucleación y, por lo tanto, la reducción del tamaño de grano aumentando la fracción volumétrica de los carburos; la reducción de las porosidades de contracción debido a una mejor alimentación del metal líquido al

molde gracias a la fluidez provocada por los movimientos repetitivos del molde; y la producción de una microestructura metálica más homogénea [28].

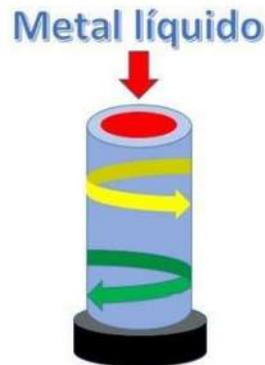


Figura 2.10 Esquema del molde sometido a movimientos circulares.

Después del proceso de fusión y solidificación, la gran mayoría de los hierros blancos o dependiendo de las aplicaciones a las que serán expuestas estas aleaciones, se les aplica un tratamiento térmico con la finalidad de modificar la microestructura del material y mejorar las propiedades mecánicas como se explicará a continuación.

2.7 Tratamientos térmicos para hierros blancos

El objetivo principal de la mayoría de los tratamientos térmicos para HBACr es desestabilizar la austenita al reducir el contenido de elementos de aleación disueltos en ella. Las altas temperaturas promueven la precipitación de carburos, la reducción de carbono en la austenita produce que esta transforme a martensita durante el posterior enfriamiento; esto a su vez mejora la dureza y la resistencia al desgaste como lo reporta Karantzalis y col. [29]. Los tratamientos térmicos son un proceso importante ya que mediante estos tratamientos se pueden mejorar y obtener las propiedades deseadas en el material.

De acuerdo a Powell y Laird [30] la mayoría de los hierros blancos poseen una microestructura en condiciones de colada con una red de carburos eutécticos (M_7C_3) en una matriz austenítica. La microestructura puede ser alterada con la aplicación de un tratamiento térmico de desestabilización en las piezas fundidas reduciendo el contenido de carbono y cromo a través de la precipitación de carburos secundarios, estos carburos podrían ser del tipo M_3C , M_7C_3 o $M_{23}C_6$, provocando pérdida

de carbono, lo cual al enfriarse la matriz de austenita se transforme parcialmente o total en martensita como se observa en la Figura 2.11.

Asimismo, Wang Jun y col. [23] reportaron que los carburos eutécticos no son afectados por las temperaturas de tratamientos de desestabilización. El tipo de carburos secundarios formados dependerán de la composición de la matriz y de la temperatura de desestabilización al que este sea sometido. Dupin y col. [31] afirman que en la precipitación de carburos secundarios hay reducción de carbono en la austenita, lo cual aumenta la temperatura M_s de inicio de la transformación martensita a un rango por encima de la temperatura ambiente. Por lo tanto, un enfriamiento al aire suele ser suficiente para producir una matriz predominantemente martensítica y evitar agrietamiento por esfuerzos residuales. El carburo secundario precipitado mejora la resistencia de la matriz de austenita y proporciona mejor soporte a los carburos eutécticos.

Normalmente el tratamiento de desestabilización usado para los hierros blancos alto cromo se realiza en el rango de 920 a 1060°C durante 1-6 horas como lo reporta Skoblo y col. [32].

Gasán y Ertuk [33] reportaron el estudio de un hierro blanco alto cromo hipoeutéctico el cual fue tratado a temperaturas de desestabilización de 900, 1000 y 1100°C por un tiempo de 2 horas. Concluyeron que los parámetros principales que determinan la dureza y el comportamiento de desgaste del material son la morfología de los carburos secundarios junto con las propiedades cristalográficas de las fases y la distribución adecuada de la martensita, austenita retenida y los carburos.

Maratray [34] asegura que se debe encontrar la temperatura adecuada para obtener una máxima dureza en las estructuras desestabilizadas de los hierros blancos con alto contenido de cromo, ya que a temperaturas altas aumenta la solubilidad de carbono en la austenita, lo cual provoca una reducción en la energía de activación para la precipitación de los carburos secundarios, pero a temperaturas bajas, la precipitación de los carburos secundarios sería muy alta, lo que causaría una reducción en el contenido de carbono en la matriz y la martensita transformada será de bajo carbono, lo cual provocara que esta contenga una dureza relativamente baja.

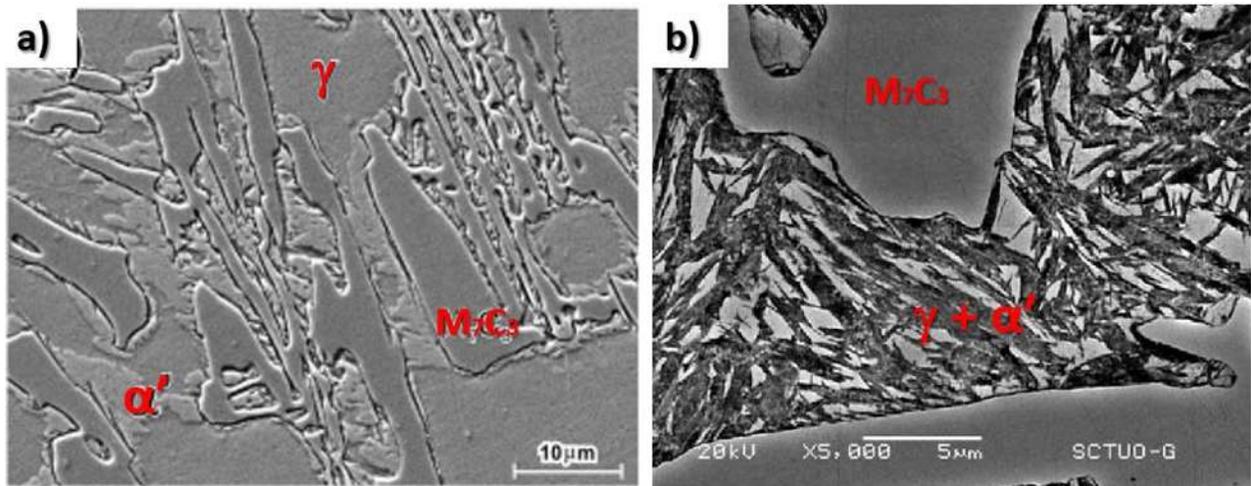


Figura 2.11 Microestructura de un hierro blanco alto cromo a) en condiciones de colada y b) tratada térmicamente [24].

En la mayoría de las aplicaciones donde se hace uso de los hierros blancos alto cromo se requiere de valores altos de resistencia al desgaste y al impacto. A continuación, se hace un resumen del comportamiento de desgaste de estas aleaciones:

2.8 Comportamiento al desgaste en hierros blancos

El desgaste es la remoción y deformación del material de su posición original sobre una superficie como resultado de la acción mecánica de otra superficie y/o partículas. En general, el material se elimina de una superficie más blanda por una superficie más dura [35].

Como ya se mencionó anteriormente los hierros blancos son característicos por presentar buena resistencia al desgaste, sin embargo, esta resistencia dependerá del tipo de microestructura de la matriz, la morfología y la distribución de los carburos. Generalmente, en los hierros blancos alto cromo la resistencia al desgaste suele incrementar con el aumento de la dureza. Por lo tanto, a bajos valores de dureza puede existir mayor pérdida de volumen como lo reporta Bedolla-Jacuinde y col. [20].

Existen varios procesos de desgaste como lo son: desgaste por deslizamiento, desgaste abrasivo, etc. Para cada ensayo se utilizan parámetros estandarizados: la carga a la que se le aplica el material,

las dimensiones de la aleación, la distancia de deslizamiento o el tiempo al que está expuesta la aleación. Estos parámetros permiten medir la pérdida de volumen del material.

En especial, el desgaste por deslizamiento en seco ocurre cuando dos superficies se deslizan una sobre la otra sin lubricante [36]. Se ha realizado mucha investigación en diversos tipos de aleaciones en desgaste por deslizamiento en seco; algunos aspectos importantes se mencionan a continuación.

Bhansali y Miller [37] estudiaron la resistencia al desgaste por deslizamiento de aleaciones con contenidos de 43.8 y 29.3 % Co con 17.2 y 32.3 % Ni, respectivamente. Utilizaron una máquina tipo block-on-ring (Figura 2.12), con anillos de acero carburizado, los estudios demostraron un régimen de desgaste con un aumento de carga. En aleaciones hipoeutécticas, se notó que a valores de cargas menores las velocidades de deslizamiento aumentaban, pero este comportamiento no se observó en aleaciones hipereutécticas con una alta fracción de carburos, los cuales impidieron el ablandamiento de la matriz obteniendo una buena resistencia al desgaste.

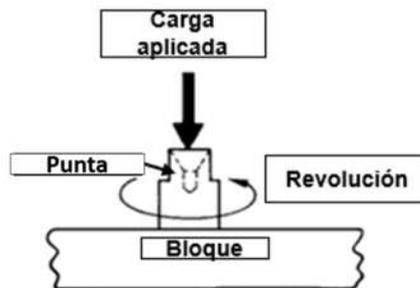


Figura 2.12 Diagrama esquemático de la prueba de resistencia al desgaste por deslizamiento [37].

Bonny y col. [35] estudiaron el desgaste por deslizamiento en los metales duros (WC/Co). Ellos descubrieron que un efecto importante en el comportamiento del desgaste era que este aumentaba a medida a que aumentaba la carga de prueba. Asimismo, la frecuencia de oscilación aumentó junto con el coeficiente de fricción y el porcentaje del volumen desgastado.

Correa y col. [38] estudiaron las adiciones de boro a un hierro blanco con 16% Cr con cargas aplicadas de 50 N , 150 N y 250 N, observaron que el mecanismo de desgaste fue oxidativo por lo que durante el ensayo se presentó una capa de óxido, el espesor de la capa de óxido era diferente

para cada una de las aleaciones con las distintas cargas aplicadas. También se observó que a medida que la capa de óxido aumentaba incluía partículas de carburo producidas por la fractura de carburos de tamaño grande. La profundidad del agrietamiento del carburo incrementaba conforme aumentaba la carga.

2.9 Estado del arte de las adiciones de Niobio sobre la resistencia al desgaste en hierros blancos alto cromo solidificado dinámicamente.

En la literatura no se ha reportado ninguna contribución científica sobre las adiciones de niobio en hierros blancos alto cromo bajo condiciones de solidificación dinámica. Sin embargo, hay mucha información del efecto que provocan estos dos factores, pero cada uno es reportado de manera independiente.

El niobio afecta la microestructura de una fundición blanca con alto contenido de cromo, lo cual altera las propiedades mecánicas del material. Se ha reportado que, al aumentar el contenido de niobio, la dureza y la resistencia al desgaste de las aleaciones incrementa. Dicho incremento en la dureza se debe al aumento de los carburos de niobio, los cuales se forman en el líquido y luego se encierran en austenita, estos carburos son más duros que los carburos eutécticos del tipo M_7C_3 . Filipovic y col. [12], estudiaron el efecto del contenido de hasta 1% de Nb, en el sistema Fe-Cr-C-Nb. Se ha reportado que los carburos de niobio se encuentran de forma alargada en un porcentaje mayor al 1%, pero en bloques compactos (discos hexagonales y nodulares) para contenidos de niobio mayores, lo que contribuye a que se pueda mantener firmemente en la matriz durante el proceso de desgaste. El carburo de niobio (NbC) se forma antes que el carburo eutéctico (M_7C_3) lo que provoca una reducción de carbono en el líquido, por esta razón el volumen de carburos M_7C_3 es menor con la adición de Nb.

Maratray [39], reporta que debido a la formación de partículas de carburos enriquecidos en cromo durante la solidificación el grado de disolución de la austenita con el cromo disminuirá, aumentando su templabilidad. Debido a la característica de su morfología, los carburos NbC muestran mayor resistencia al desgaste y tenacidad en comparación con los carburos M_7C_3 .

Filipovic y col. [40], estudiaron la microestructura de las adiciones de Nb en porcentajes de 0.54 y 2.06 % en un hierro blanco con 19% Cr y 2.9% C. Los resultados obtenidos demostraron que el

niobio aumenta la dureza, la resistencia al desgaste y la tenacidad a la fractura, estos resultados se vieron más reflejados en contenidos del 2.06% de Nb, lo que demostró un aumento en la resistencia al desgaste y la tenacidad a la fractura.

Zhiguo y col. [27], hicieron pruebas de desgaste abrasivo en una composición de 34% Cr y 4.8% C aleado con 0.48% y 0.74 % de Nb. Notaron que, al aumentar el Nb, solo existía una ligera disminución de pérdida en volumen del material bajo cargas mayores. Las superficies más desgastadas fueron las muestras que contenían porcentajes 0.48% Nb, lo que se le atribuye a una disminución de carburos. Asimismo, afirmaron que el incremento del contenido de niobio cambió la morfología de los carburos alargados a bloques más compactos como argumenta Filipovic [12].

Bedolla-Jacuinde y col. [20], estudiaron el efecto de la adición de 2 y 3.98 % de Nb con 15% Cr y 3% C. Lo cual tuvo un aumento lineal tanto en dureza como en la resistencia a la abrasión, de igual manera cuando se aplicó una carga superior hubo una ligera diferencia con la resistencia al desgaste en las aleaciones que no contenían Nb en comparación con las que si lo contenían, efecto generado por el agrietamiento severo que sufren los carburos de Cr, así como los carburos de Nb en la superficie desgastada del material. También se encontró que la aleación con 3.98 % Nb dio como resultado un incremento del 50% en la vida utilizando valores de carga más bajos.

Para el caso de la solidificación dinámica, existe muy poca información reportada sobre esta técnica en aplicaciones a hierros blancos alto cromo, sin embargo, hay estudios referentes a aleaciones más ligeras como el aluminio y magnesio. Aunque estas aleaciones son diferentes los fundamentos de solidificación y el crecimiento dendrítico se consideran semejantes, por lo cual la información encontrada en bibliografía para aleaciones ligeras, podría aplicar para aleaciones ferrosas. Wenming y col. [41], estudiaron el efecto de la solidificación dinámica en el aluminio, elaboraron moldes con diferentes espesores de pared tanto para solidificación estática como dinámica. Los resultados muestran que el tamaño de los granos de la fase primaria γ -Al obtenidas por el método de solidificación dinámica son más finos que de las muestras obtenidas por solidificación estática, las dendritas gruesas tendieron a desaparecer y la microestructura consiste en granos equiaxiales con una distribución uniforme. Además, con el aumento de espesor de la pared del molde, los granos equiaxiales aumentan gradualmente. Asimismo, las propiedades mecánicas: la resistencia a

la tracción, el límite elástico, el alargamiento y la dureza de la muestra incrementaron un 35 % debido a la vibración mecánica.

Chen y col. [42] investigaron sobre una aleación Mg-Al-Zn donde aplicaron frecuencias de 50, 100 y 120 Hz. Reportan, que a mayor frecuencia de vibración el área de llenado aumenta gradualmente, debido a que la vibración mecánica provoca que el material líquido tenga mejor fluidez en el molde. Asimismo, con el aumento de la vibración mecánica, la resistencia a la tracción y el límite elástico aumentaron en un 17.9 % y 10.3%, respectivamente.

Por otra parte, Appendino y col. [43] estudiaron en aleaciones de aluminio el efecto que provoca un cambio en la frecuencia de vibración mecánica en la solidificación. Durante la experimentación, aplicaron la vibración en un molde de arena a lo largo del eje vertical. Se concluyó que se podía modificar la microestructura bajo las condiciones establecidas de baja frecuencia. Se observó que las muestras en estado estático presentaban una microestructura dendrítica típica. Por el contrario, las piezas solidificadas dinámicamente, en condiciones de baja aceleración, presentaron una microestructura con aspecto dendrítico refinado. Además, cuando utilizaron aceleraciones más altas obtuvieron una microestructura totalmente no dendrítica con aspecto globular. Este cambio de aceleración depende de la velocidad de enfriamiento y la sección de la pieza colada.

Bratu y Pirvukescu [44] realizaron un estudio sobre el efecto en la microestructura de las aleaciones Al-Si solidificadas de manera dinámica. Se elaboró el sistema de vibración dinámica definiendo los parámetros como son: velocidad, aceleración, frecuencia y amplitud. Se dedujo que este método tiene un gran efecto en la microestructura obtenida después de la solidificación, lo que provoca un mejoramiento de la estructura final y con ello un aumento en las propiedades mecánicas de la pieza fundida. Además, se concluyó que la solidificación dinámica ayuda a eliminar los gases que se encuentran en el metal fundido.

Saklaloglu y Gencalo [45] estudiaron una aleación Al-Si-8Cu-3Fe, solidificada de manera dinámica. Los autores reportaron que con este método hay una evolución y aumento de la nucleación y, por lo tanto, existe una reducción del tamaño de los granos. Asimismo, se concluyó que la vibración produce una microestructura más homogénea. El estudio fue realizado a una frecuencia de oscilación constante de 5.75 Hz, los resultados se compararon con los obtenidos por medio de la solidificación estática. El análisis metalográfico a todas las muestras obtenidas

demonstró que en condiciones de colada bajo vibración las partículas de Al- α resultaron ser esféricas, en comparación con la colada estática las cuales muestran una microestructura con dendritas gruesas en la fase Al- α .

Sánchez y col. [46], realizaron un estudio en un hierro blanco alto cromo aleado con vanadio en porcentajes de 0, 4.13, 4.93 y 6.42 notaron que la solidificación dinámica produce una notable disminución del tamaño de las partículas de carburos, además que aumenta la fracción volumétrica de la fase carburo. Otro efecto importante fue la transformación de la matriz, en el caso de la aleación base se logró observar una matriz completamente perlítica, mientras que en la aleación obtenida por solidificación estática tiene una matriz austenítica. Asimismo, se observó carburos de vanadio del tipo MC más pequeños y ligeramente alargados en una matriz martensítica, lo que permitió obtener valores de dureza mayores para las aleaciones en condición de colada.

Nofal y col. [47] estudiaron un hierro blanco con 15% Cr y 2% Mo. El hierro fundido hipereutéctico fue vaciado en dos moldes diferentes. El primer molde era estático, mientras que, al segundo molde se le aplicó movimiento utilizando un vibrador mecánico por un tiempo de 3 minutos desde el inicio del vertido del metal líquido, lo que genera un refinamiento significativo en los carburos primarios en el lingote fundido utilizando la vibración mecánica. Realizando una comparación entre los dos moldes, se observó que el tamaño de los carburos primarios disminuyó de 166 μm a 45 μm .

La mayoría de los estudios consultados reportan efectos favorables en la microestructura de la aleación obteniendo mayor homogeneidad y un refinamiento del tamaño de grano y de carburos.

CAPÍTULO 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

La Figura 3.1 muestra el diagrama de flujo de la metodología del desarrollo experimental que se llevó a cabo en el presente proyecto.

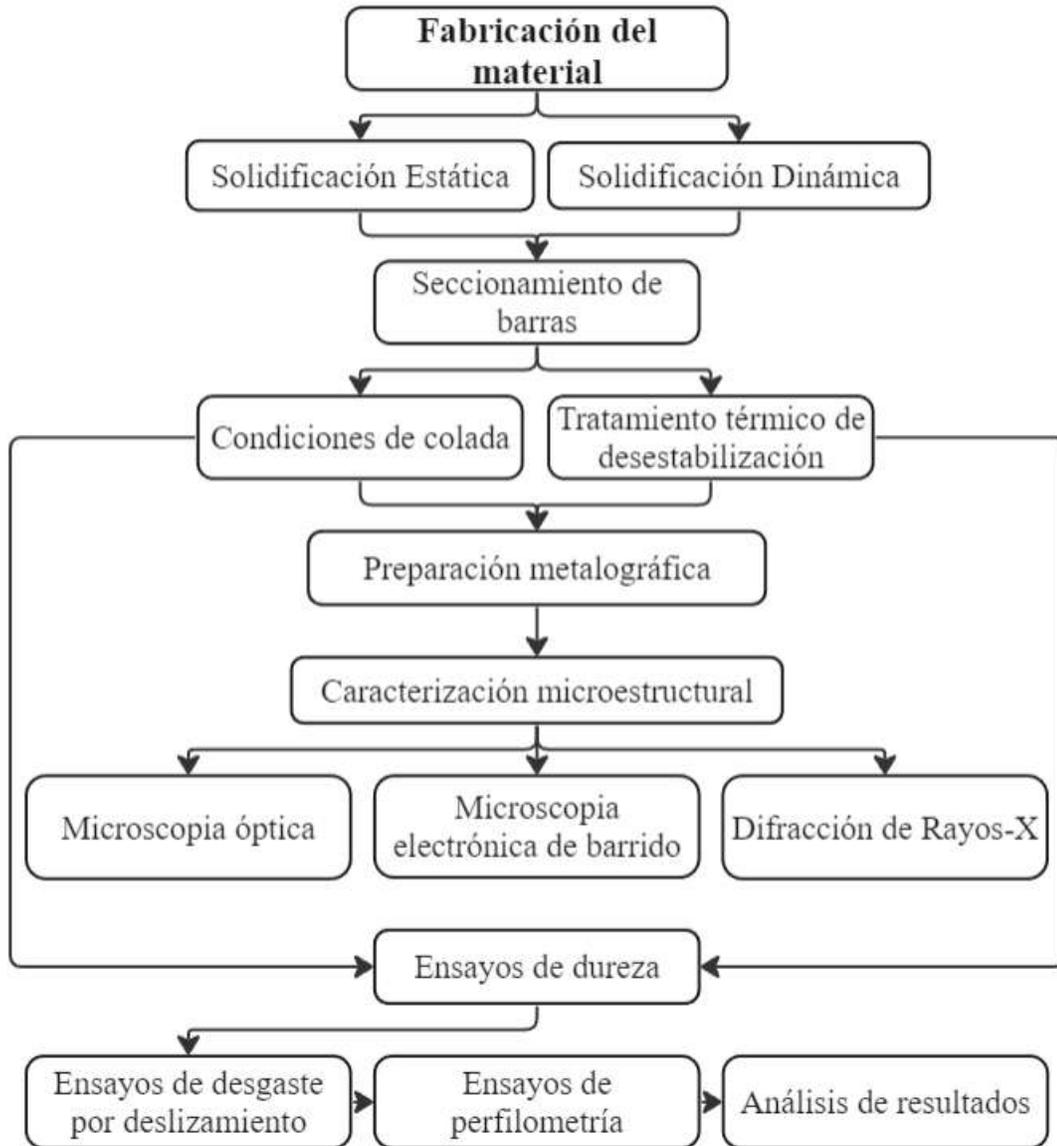


Figura 3.1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental general.

3.1 Composición química

Para la presente investigación se utilizaron 4 composiciones; en las que se utilizaron cantidades fijas de C, Cr, Si, Ni y Mo y contenidos de 1 %, 2 % y 4 % en peso de Niobio. La composición deseada para cada una de las aleaciones se muestra en la tabla 3.1. El total de cada una de las cargas fue de 5 kilogramos para las piezas obtenidas por solidificación estática y dinámica.

La aleación base utilizada como materia prima fue una aleación conocida como Sorel®, constituida por 3.99% C, 0.007% P, 0.005% S, 0.168% Si, 0.008% Mn y 95.82% Fe en peso. Para ajustar los valores de la composición química se realizó un balance de carga, en el cual se consideraron las pérdidas del material por oxidación durante la fusión. El Cr, Si y Ni fueron utilizados como elementos de alta pureza, se consideró que el ferro-molibdeno contiene 61% de Mo y el ferro-niobio 65.75% de Nb. La composición química deseada para cada una de las aleaciones se muestra en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Composición química nominal (% en peso) para las cuatro coladas, tanto en condición estática y dinámica.

Aleaciones	Fe	Cr	Si	Ni	Mo	Nb	C
Base	Bal.	15	1	2.5	2	0	3
1	Bal.	15	1	2.5	2	1	3
2	Bal.	15	1	2.5	2	2	3
3	Bal.	15	1	2.5	2	4	3

3.2 Fabricación del material

La fabricación de las aleaciones se llevó a cabo en un horno de inducción INDUCTOTHERM POWER TRAK modelo 50 LBS con una capacidad de 30 kilogramos (Figura 3.2) y se vaciaron en moldes de arena. Esto se llevó a cabo en el Laboratorio de Fundición del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (UMSNH).



Figura 3.2 Horno de inducción marca INDUCTOTHERM POWER TRAK modelo 50 LBS con capacidad de 30 kilogramos utilizado para la fusión de las aleaciones de hierro.

En la fabricación del molde se utilizó arena sílice (SiO_2) de granulometría 50/60. Para el fraguado de la arena se utilizaron resinas fenólicas, las cuales fueron mezcladas con la arena. Posteriormente, la mezcla fue vaciada en un cilindro utilizando un modelo metálico (Figura 3.3a), el cual una vez fraguada la arena se retiró dejando una cavidad para el vaciado del metal líquido (Figura 3.3c).

Los moldes se elaboraron para obtener barras cilíndricas con diámetro de 4 cm y una longitud de 23 cm (Figura 3.3). En el caso del molde solidificado dinámicamente (Figura 3.4) fue sujetado a una máquina giratoria y sometido a movimientos oscilatorios controlables, durante el vaciado del metal fundido por un lapso de 5 minutos.

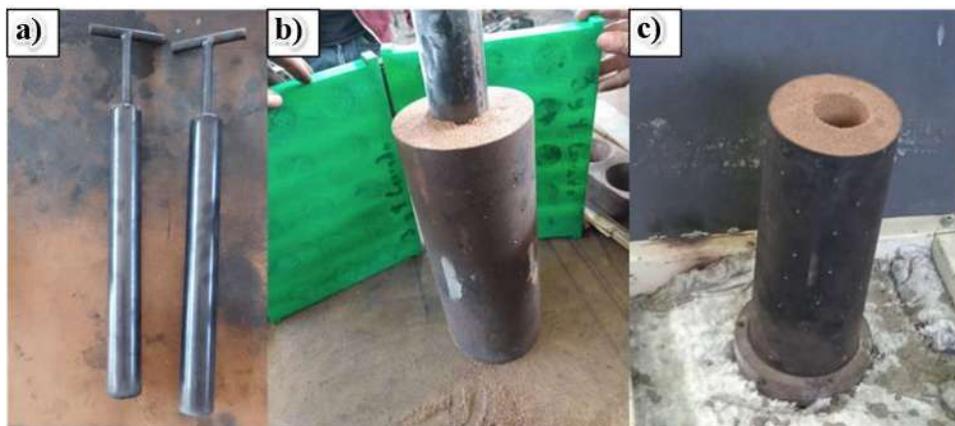


Figura 3.3 a) Modelos metálicos, b) modelo dentro de la arena, y c) molde fraguado.



Figura 3.4 Molde utilizado para la solidificación dinámica sujeto en la máquina vibratoria

Para el proceso de fusión se procedió a cargar el Sorel® (aleación de hierro con 4% de carbono) en un crisol de carburo de silicio, situado en el interior del horno y posteriormente dar inicio al calentamiento del metal y su posterior fusión (Figura 3.5).



Figura 3.5 Crisol cargado con metal Sorel en proceso de fusión

Una vez fundido, se le agregó el polvo escorificante (óxido de calcio) y se realizó la extracción de la escoria. Luego se procedió a agregar todo el níquel, seguido del ferro-molibdeno en porciones pequeñas con la finalidad de asegurar su disolución, seguido se agregó el silicio y finalmente el cromo en pequeñas cantidades.

Para las aleaciones que contienen niobio el orden de la adición fue el mismo: níquel, ferromolibdeno, silicio, cromo y por último el niobio en pequeñas cantidades.

Finalmente, se procedió a vaciar el metal en los moldes de arena a una temperatura aproximada de 1500 °C (Figura 3.6).

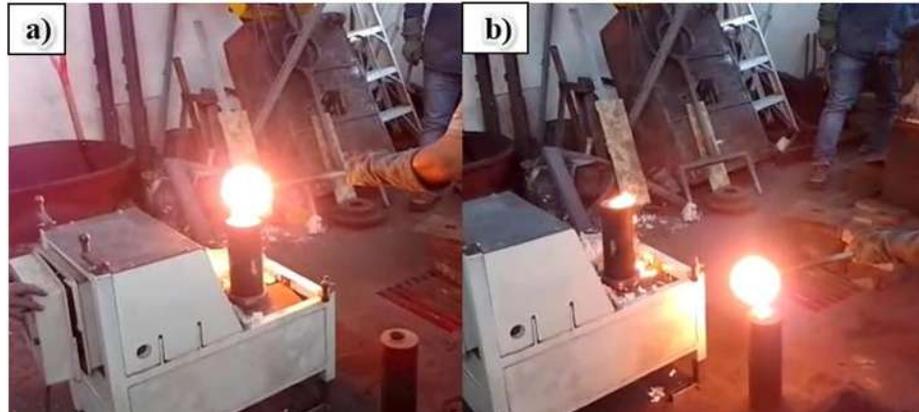


Figura 3.6 a) Vaciado del metal fundido en el molde por medio de solidificación dinámica; b) vaciado del metal en el molde por solidificación estática.

En el caso de la solidificación dinámica durante el vaciado del metal líquido, el molde estuvo sometido a movimientos rotatorios durante la solidificación, se aplicaron oscilaciones simétricas de 180° con una frecuencia oscilante constante de 16 Hz por un lapso de 5 minutos (Figura 3.6 (a)).

Una vez solidificado el material se llevó a cabo el proceso de extracción destruyendo por completo el molde de arena.

3.3 Seccionamiento de las barras.

Las barras obtenidas (Figura 3.8) fueron seccionadas para su posterior caracterización, para evitar el calentamiento del material y daño microestructural se utilizó una máquina de electroerosión por hilo, con hilo de molibdeno marca MC. LANE (Figura 3.7). De las barras solidificadas estáticamente y dinámicamente se obtuvieron 16 secciones de 1 cm de altura (Figura 3.9) esto para su análisis tanto en condición de colada como de tratamiento térmico, así mismo para los ensayos de desgaste.



Figura 3.7 Máquina de electroerosión por hilo con hilo de tungsteno marca MC. LANE.



Figura 3.8 Barra solidificada dinámicamente “a” y barra solidificada estáticamente “b”.

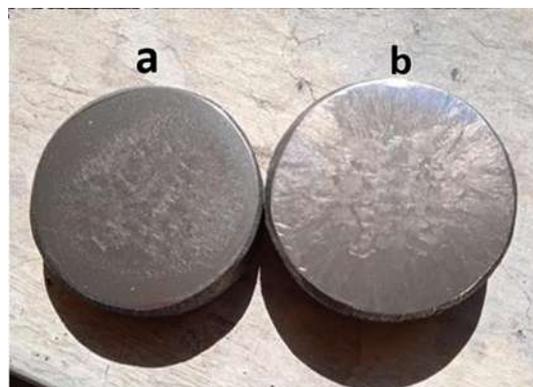


Figura 3.9 Muestras seccionadas.

3.4 Análisis químico

3.4.1 Espectroscopia de emisión por chispa

Se realizó un análisis químico para determinar la composición química del HBACr. El estudio se realizó mediante espectroscopía de emisión de chispas en un equipo Q4 TASMÁN BRUKER, el cual se basa en la obtención de chispas entre dos electrodos formando un plasma de vapor en el cátodo, permitiendo la determinación rápida y simultánea de elementos químicos en el HBACr.

3.4.2 Microanálisis químico por SEM-EDS

Para corroborar la composición química de los elementos en las diferentes fases de la aleación se realizó un microanálisis químico por SEM-EDS, por lo que las muestras fueron previamente preparadas metalográficamente por lijas de carburo de Si y paño de nylon con pasta de diamante de 6 y 1 μm .

3.5 Tratamiento térmico.

Los tratamientos térmicos de desestabilización se llevaron a cabo en una mufla de calentamiento por medio de resistencia eléctrica marca CarboliteTM. El tratamiento consistió en calentar las muestras a una temperatura de 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto con una permanencia de 45 minutos para generar la precipitación de carburos secundarios. Posteriormente, las piezas fueron enfriadas al aire para generar una transformación parcial de la austenita a martensita.

3.6 Preparación metalográfica

Las muestras fueron preparadas para metalografía, utilizando una pulidora marca Buehler modelo MetaSer 250 con papel abrasivo de carburo de silicio de granos de 80, 150, 240, 320, 400, 600, 1000, 1500 y 2000. Luego fueron sometidas a un pulido fino utilizando un paño de nylon y pasta de diamante de 6 y 1 μm como abrasivo, lubricante y alcohol. Posteriormente, se atacaron con reactivo Villela (2.5 ml de HCl, 0.5 g de ácido pícrico y 50 ml de etanol) por un tiempo de 10 segundos con la finalidad de revelar la microestructura. Un segundo grupo de muestras fueron sometidas a un ataque profundo con una solución constituida por 8 g de cloruro de hierro (FeCl_3),

20 ml de ácido clorhídrico (HCl) en 930 ml de etanol por un tiempo de 7 horas para generar mayor contraste y cuantificar la fracción de volumen de carburos mediante análisis de imágenes.

3.7 Caracterización microestructural

La caracterización del material tanto en condiciones de colada, como de tratamiento térmico se realizó mediante microscopía óptica, microscopia electrónica de barrido (MEB), y la identificación de fases por medio de difracción de rayos-X (DRX). La microscopia óptica se realizó en un microscopio de la marca ZEISS modelo AXIO OBSERVER 7 con 50, 100, 200 y 500X de magnificación.

En el caso de la microscopia electrónica de barrido, esta se realizó en un microscopio de la marca JEOL modelo 7600 operado a 15 kV para observar las diferentes fases a mayor magnificación, además se realizaron mapeos y análisis químico puntual por medio de espectroscopia de energía dispersa (EDS). Asimismo, se hizo el análisis de carburos secundarios precipitados durante el tratamiento térmico de desestabilización.

También se realizaron ensayos de DRX a las muestras en condición de colada y tratadas térmicamente para identificar las fases presentes en la aleación de acuerdo con los picos característicos de difracción de cada una de las fases. Este ensayo se realizó para cada una de las muestras en un difractómetro de la marca Bruker® modelo D8 ADVANCE DAVINCI utilizando radiación Cu-K α en un rango de 2θ de 30 a 130°.

3.8 Cuantificación de carburos.

La cuantificación de carburos en el material en condiciones de colada se realizó mediante análisis de imágenes utilizando fotografías digitales obtenidas del microscopio óptico a 250X de las muestras sometidas a ataque profundo, utilizando el programa SigmaScan. Para el ataque profundo las muestras fueron preparadas metalográficamente hasta lograr un acabado espejo, posteriormente fueron sumergidas en una solución constituida por 8 g de cloruro de hierro (FeCl₃), 20 ml de ácido clorhídrico (HCl) en 930 ml de etanol durante un tiempo de 7 horas. Después de este tiempo se obtuvo una microestructura como se observa en la Figura 3.10 donde se identificó a los carburos

eutéticos de color blanco y la matriz de color negro debido a que la solución consume la matriz dejando expuestos a los carburos presentes en la muestra para su cuantificación y medición del porcentaje, utilizando el programa SigmaScan Pro.

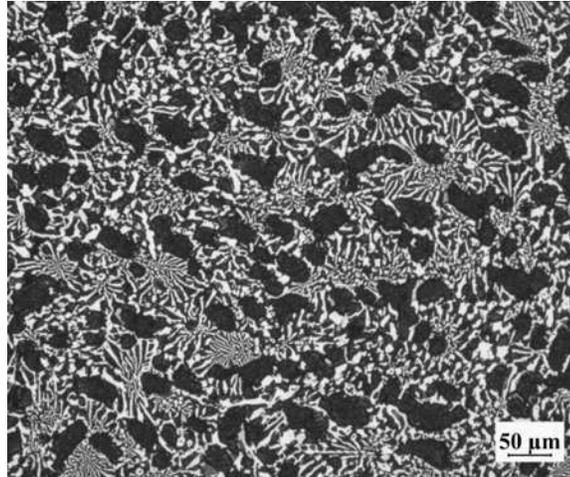


Figura 3.10 Imagen obtenida del microscopio óptico a 250X de la aleación base en condiciones de colada después del ataque profundo.

3.9 Ensayo de dureza.

Los ensayos de dureza se realizaron a las 16 aleaciones fabricadas tanto en condiciones de colada como las tratadas térmicamente. Todas las muestras fueron preparadas metalográficamente y atacadas con el reactivo Villela. Para la medición se usó un durómetro en la escala Rockwell C con 150 kg por un tiempo de 15 segundos bajo la norma ASTM E18 [48].

Por otra parte, se realizó la microdureza en la fase matriz, para lo cual se utilizó un microdurómetro en escala Vickers (HV100), con una carga aplicada de 100 gf por un tiempo de 10 s.

3.10 Ensayo de desgaste por deslizamiento.

Los ensayos de desgaste fueron realizados por deslizamiento en seco (sin lubricación) de acuerdo a la norma ASTM G77 [49]. Se utilizó una máquina para desgaste por deslizamiento en geometría pin-on-ring (Figura 3.11), utilizando como contracara un anillo de acero AISI M2 en condiciones de endurecido. El ensayo se realizó a las 16 aleaciones obtenidas de manera estática,

así como dinámica, tanto en condiciones de colada y de tratamiento térmico, utilizando cargas de 52 N y 103 N, el anillo se hizo girar a 200 rpm para generar una velocidad de deslizamiento de 0.6 m/s a una distancia de 1500 m.

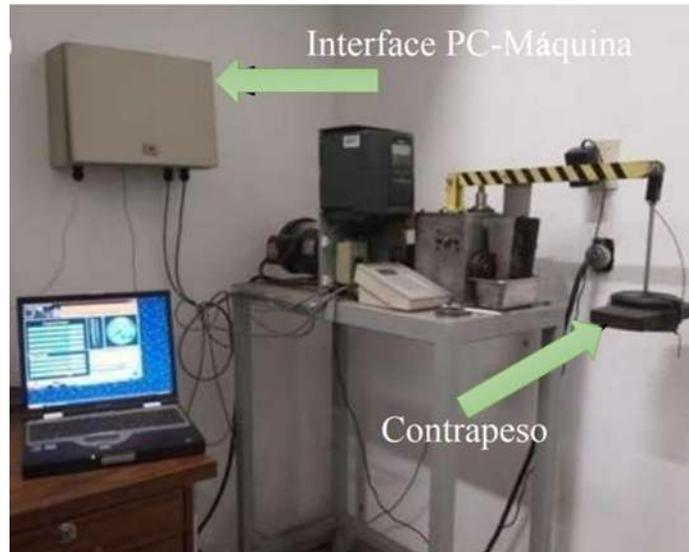


Figura 3.11 Máquina usada para la prueba de desgaste por deslizamiento.

3.11 Ensayos de perfilometría

La rugosidad se midió utilizando un perfilador óptico Nanovea antes de la prueba de desgaste, lo que aseguró que las diferentes muestras experimentaran las mismas condiciones iniciales antes de la prueba, lo que hizo que las mediciones posteriores fueran altamente confiables. Después del ensayo de desgaste, se midió el volumen del material perdido en mm^3 y los diferentes perfiles de rugosidad para su posterior análisis.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados. Fueron ensayados ocho HBACr, de los cuales cuatro fueron solidificados de manera estática y cuatro de forma dinámica, se obtuvieron un total de 16 aleaciones tanto en condiciones de colada y de tratamiento térmico. Además, se discute con resultados obtenidos por otros investigadores en aleaciones similares.

4.1 Composición química de las aleaciones.

De acuerdo al desarrollo experimental se realizó el análisis químico por espectroscopía de emisión de chispas a las 4 aleaciones. La composición química de las aleaciones experimentales se muestra en la Tabla 4.1. Como se puede observar en la tabla los contenidos de Si, Ni, Mo y C tienen muy poca variación, se puede apreciar una pequeña diferencia en el contenido de Cr de la aleación base y las que contienen niobio, esta diferencia no causó ningún efecto determinante, de tal manera que los cambios microestructurales se podrán atribuir a las adiciones de Nb y a la forma de solidificación en cada una de las aleaciones.

Tabla 4.1 Composición química de las aleaciones fabricadas (% en peso).

Aleaciones	Fe	Cr	Si	Ni	Mo	Nb	C
Base	Bal.	16.8	0.99	2.21	1.85	0	2.77
1	Bal.	16.29	1.01	2.13	1.77	1.22	2.86
2	Bal.	16.06	0.99	2.018	1.76	2.48	2.70
3.6	Bal.	16.06	0.94	2.13	1.77	3.68	2.60

4.2 Diagramas de equilibrio

En base a la composición se realizaron predicciones termodinámicas mediante el software JMatPro® 9.1.2. La Figura 4.1 muestra las predicciones del diagrama de equilibrio del hierro experimental sin Nb.

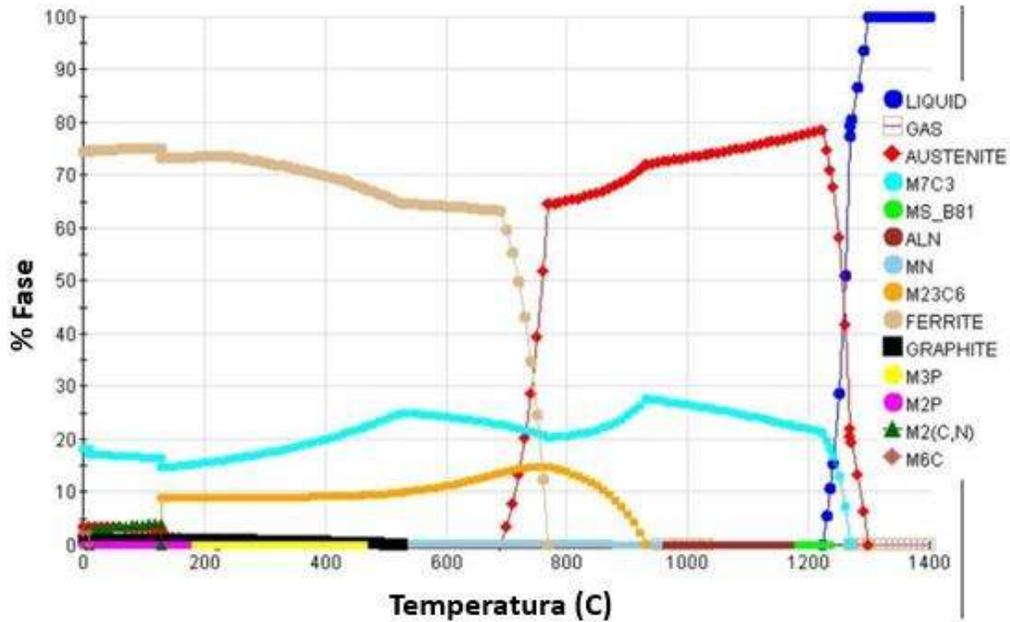


Figura 4.1 Diagrama de fases del hierro experimental sin contenido de Nb calculado mediante JMatPro® 9.1.2.

De acuerdo al diagrama, la secuencia de solidificación de la aleación base empieza con la nucleación de la austenita proeutéctica a una temperatura de 1300°C, mientras avanza la solidificación el frente de solidificación se enriquece en soluto y alcanza la temperatura eutéctica donde ocurre la formación de austenita/carburo M_7C_3 , debido al contenido de los elementos de aleación la fase austenita permanece “metaestable” hasta la temperatura ambiente. La estructura final consta de carburos del tipo M_7C_3 en una matriz austenítica con porcentajes de martensita.

La Figura 4.2 muestra las predicciones del diagrama de equilibrio del hierro experimental con 3.68% Nb. En el diagrama se puede observar que la solidificación empieza por la nucleación y crecimiento de los carburos NbC a temperaturas por encima de los 1400 °C, seguida por la formación de la austenita proeutéctica a 1300 °C, conforme va avanzando la solidificación, la temperatura disminuye hasta alcanzar los 1260 °C y todo el líquido restante alcanza la composición eutéctica y comienza la mezcla de austenita + carburo eutéctico, esta relación continua hasta la temperatura de 1150 °C cuando todo el líquido ha solidificado.

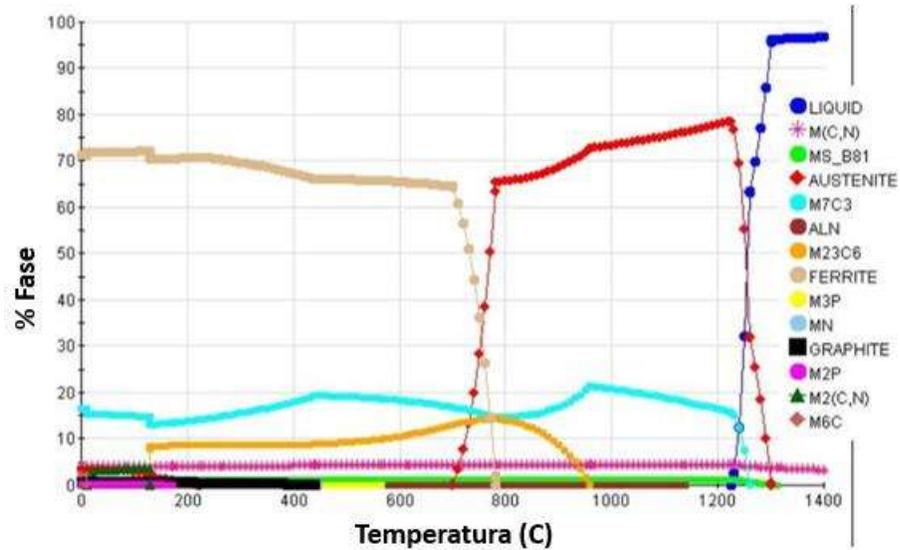


Figura 4.2 Diagrama de fases del hierro experimental con 3.68 % de Nb calculado mediante JMatPro® 9.1.2.

4.3 Microestructura en condiciones de colada.

La Figura 4.3 muestra la microestructura de las aleaciones en condiciones de colada solidificadas de manera estática. Las micrografías de la Figura 4.4 son de mayor magnificación de las mismas aleaciones. Se puede destacar la presencia de martensita, la cual rodea a los carburos eutécticos M_7C_3 . La presencia de martensita se da durante el enfriamiento de la austenita eutéctica, en este tiempo la austenita va reduciendo su contenido de carbono en la periferia de las dendritas, lo que produce la transformación de austenita a martensita [2, 5, 50].

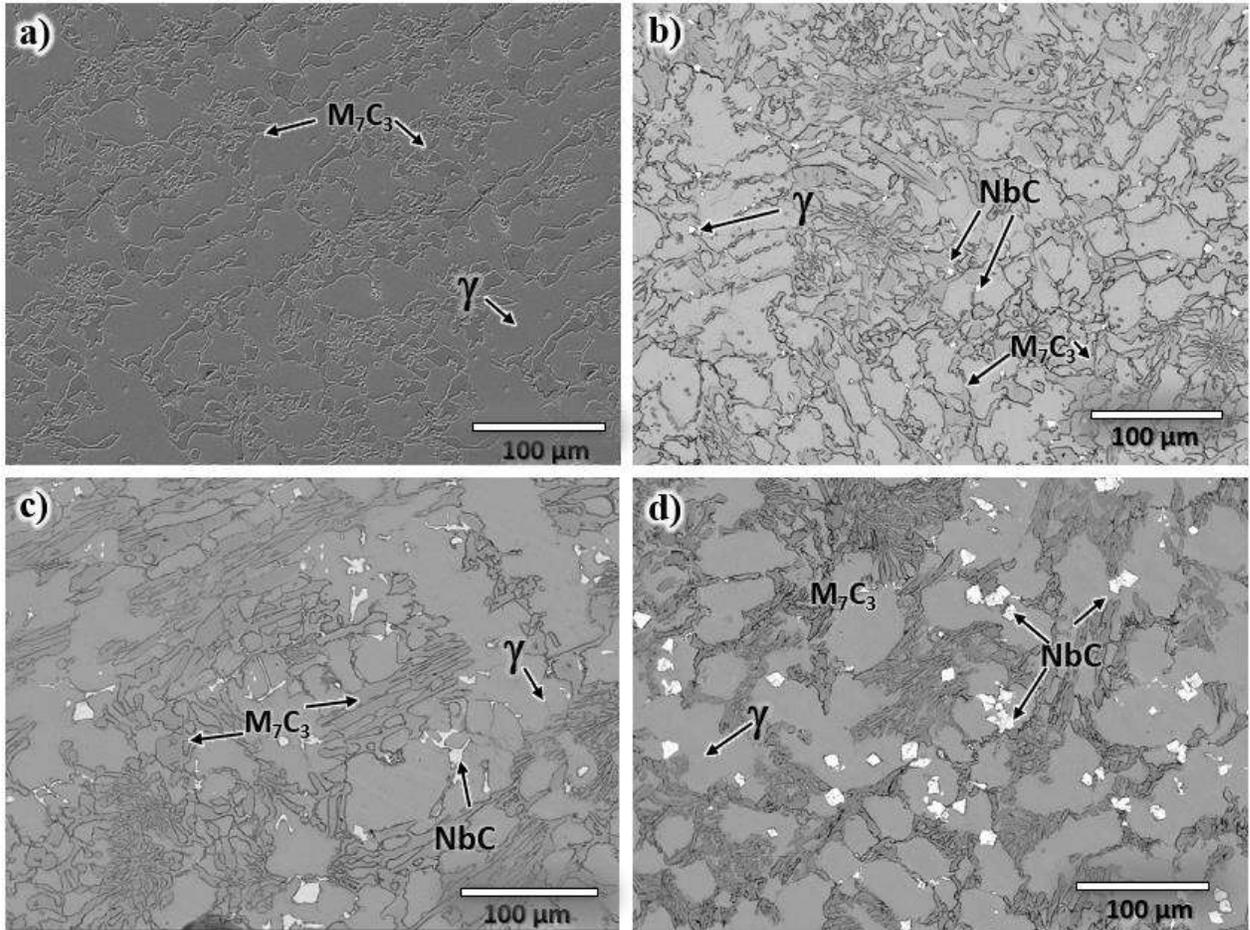


Figura 4.3 Microestructura de las aleaciones en condiciones de colada, solidificadas de manera estática; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.

La microestructura final del hierro en condiciones de colada consiste en carburos eutécticos del tipo M_7C_3 en una matriz de austenita con porcentajes de martensita y con la adición de Niobio se tiene la presencia de carburos primarios MC o NbC en forma de disco hexagonal o nodular como lo muestra la Figura 4.4 b), c) y d), estos resultados concuerdan con el estudio de Filiipovic en un HBACr con adiciones de niobio y vanadio [40].

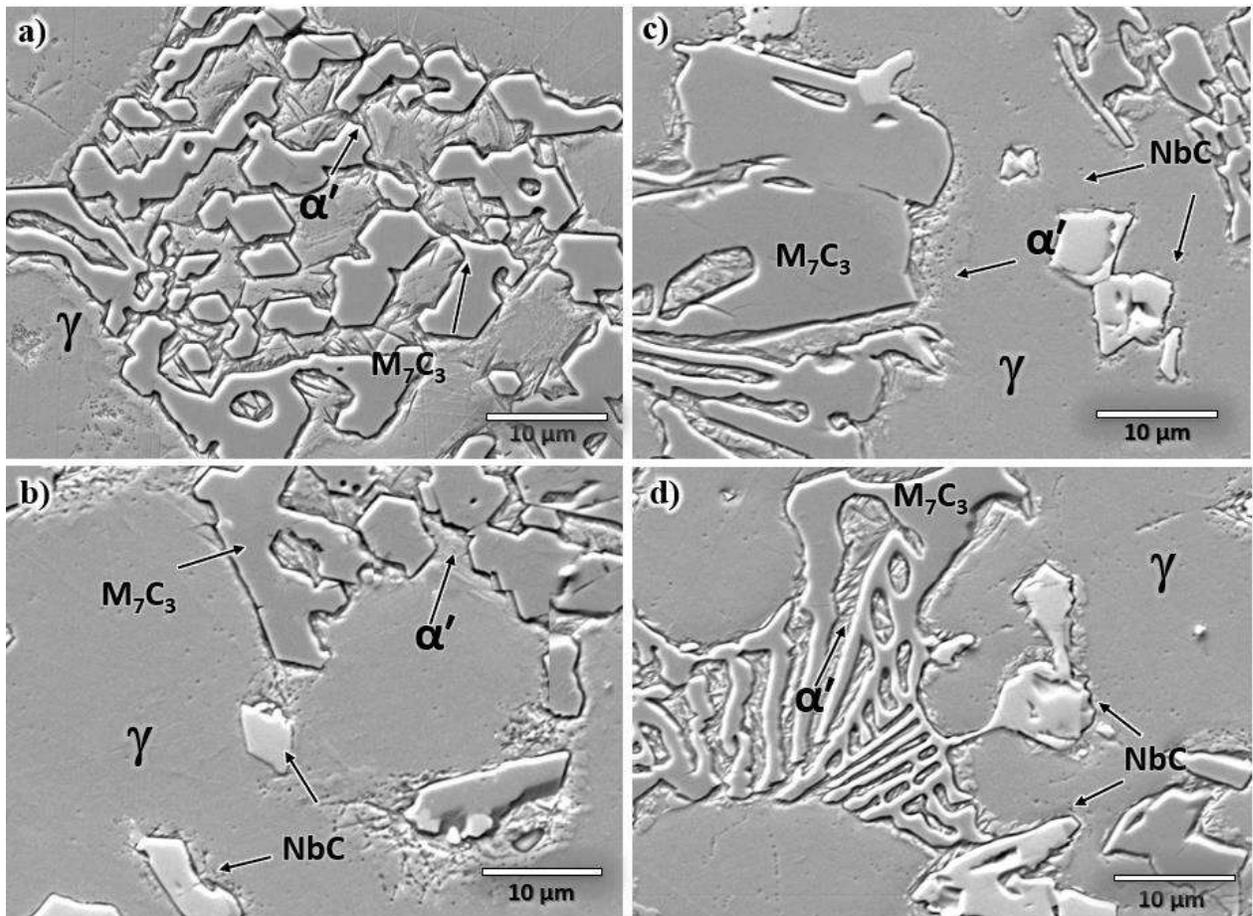


Figura 4.4 Microestructura de las aleaciones en condiciones de colada, solidificadas de manera estática a mayores magnificaciones; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.

En la Figura 4.5 se visualiza un mapeo de composición química de los elementos de la aleación, para observar la distribución de los mismos. Se puede notar que el hierro está distribuido en la matriz, por lo que se corrobora una matriz austenítica. Asimismo, el Cr se encuentra formando carburos eutécticos (M_7C_3) y el Mo está distribuido en toda la matriz de la aleación, además de formar carburos del tipo M_2C .

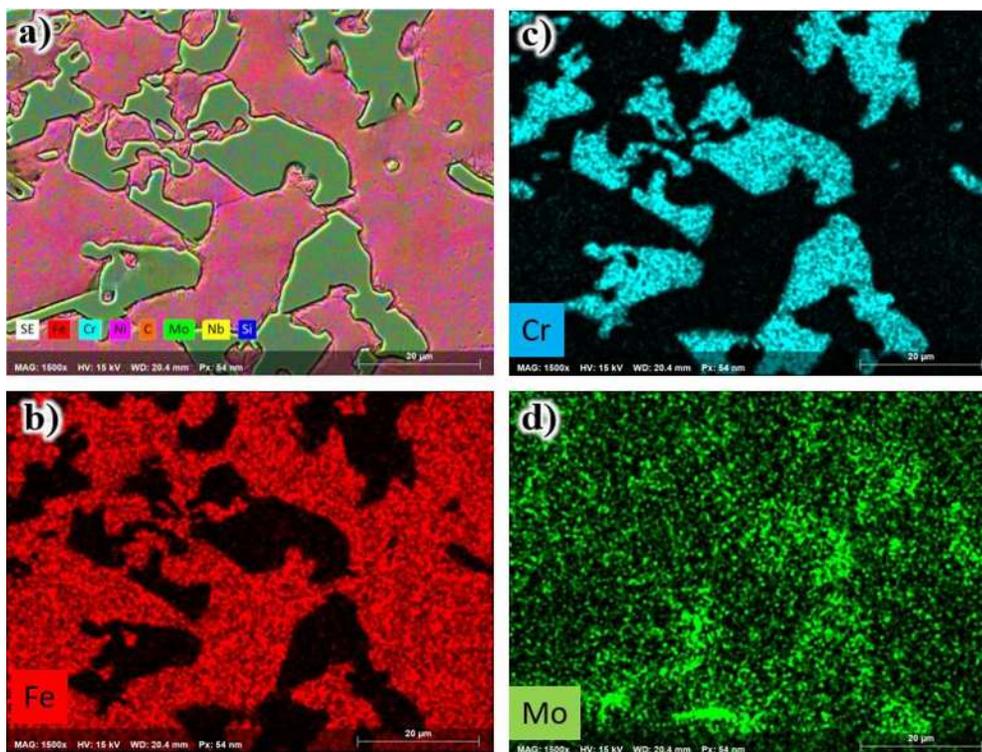


Figura 4.5 Mapeo de composición química de los elementos en estas dos aleaciones.

Asimismo, por medio de EDS se realizó un análisis químico puntual en diferentes puntos dentro de las distintas fases de la estructura del hierro blanco alto cromo aleado con Niobio, como se observa en la micrografía de la Figura 4.6 obtenida por electrones retrodispersados.

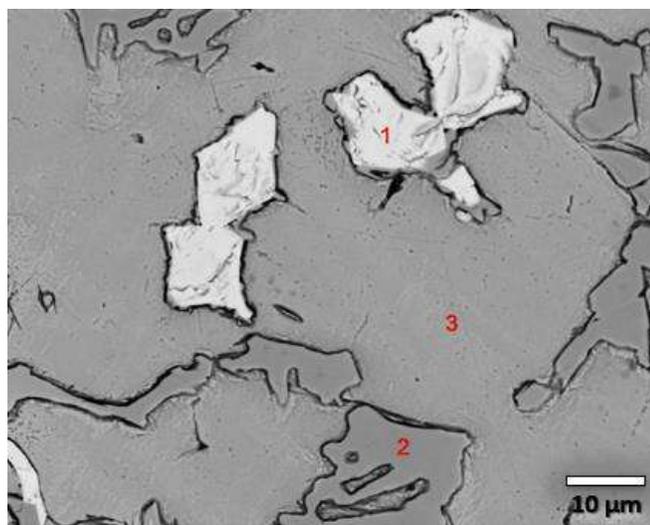


Figura 4.6 Micrografía obtenida por electrones retrodispersados del hierro 3.68% Nb.

Se identificó al carburo de Niobio con el número 1, el número 2 corresponde al carburo M_7C_3 y finalmente la fase matriz con el número 3.

El espectro de la Figura 4.7 tomada en el punto marcado con el número 1 de la micrografía 4.6, muestra a un carburo de color blanco, el cual presenta una alta intensidad en el pico de Nb, esto demuestra un elevado contenido de Nb en esta fase, el análisis puntual realizado en esta partícula señala que la relación atómica entre las fases metálicas (Nb, Fe, Cr) con el Carbono es 1:1, lo que significa que la formación del carburo es NbC, esto se comprueba con la identificación de la fase mediante DRX.

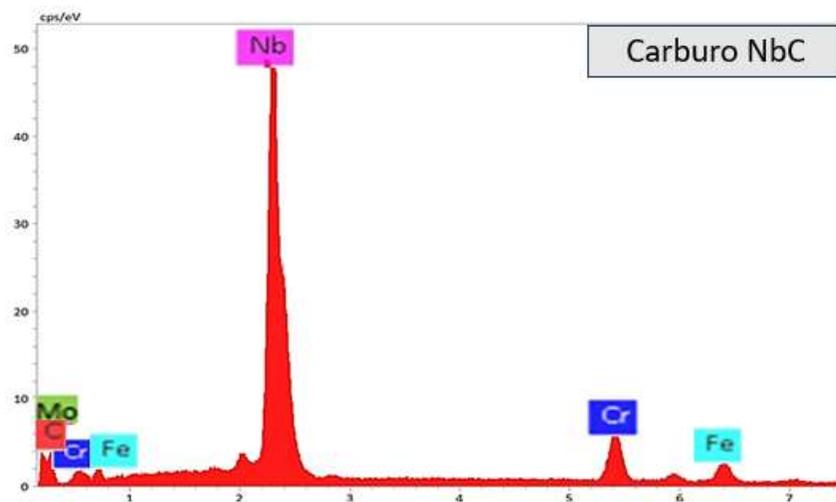


Figura 4.7 EDS del punto 1, correspondiente al carburo NbC de la Figura 4.6.

El espectro de la Figura 4.9 muestra los elementos en la matriz austenítica de la fundición con adiciones de Niobio. Se puede observar una fase rica de hierro y también otros elementos como lo son el Ni, Si, Cr, Mo. Por otra parte, el espectro del carburo eutéctico (M_7C_3) mostrado en la Figura 4.8 presenta el pico de mayor intensidad en el elemento Cr seguidas del Fe, C y Mo.

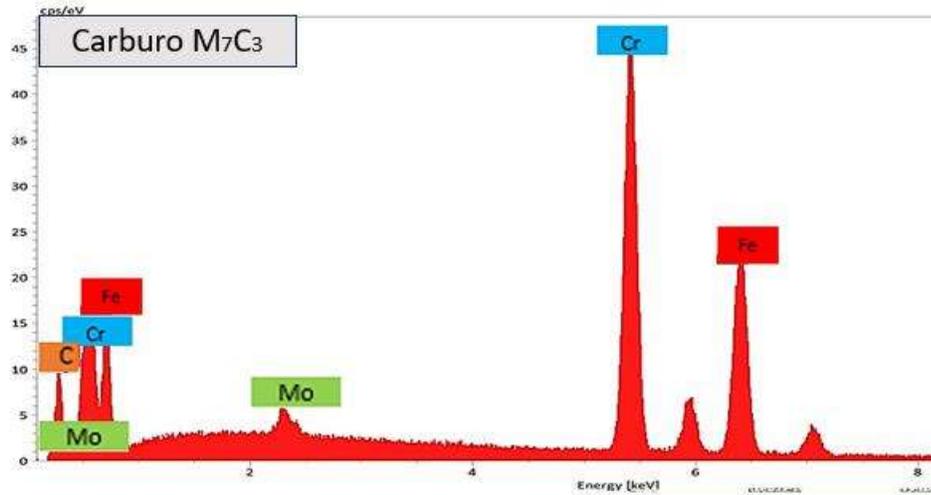


Figura 4.8 EDS del punto 2, correspondiente al carburo M_7C_3 de la Figura 4.6.

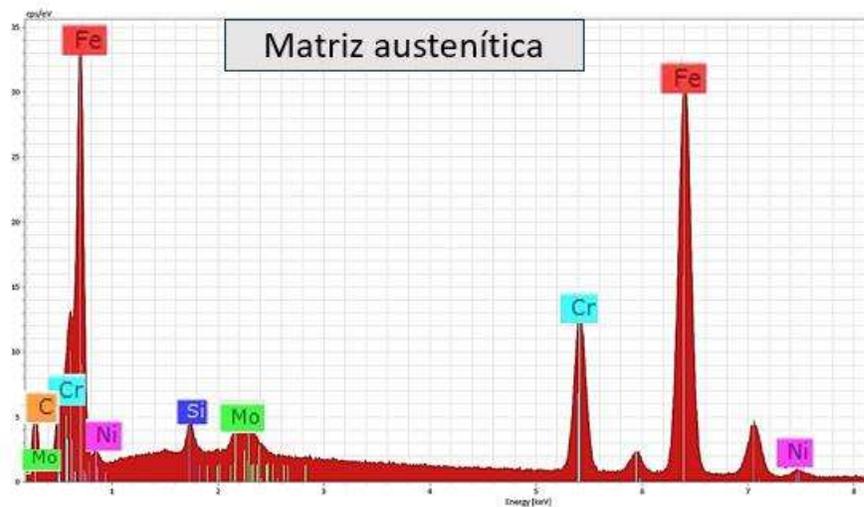


Figura 4.9 EDS del punto 3, correspondiente a la matriz austenítica de la Figura 4.6

Por último, las muestras fueron sometidas a ensayos de difracción de rayos-X (DRX), en donde de acuerdo a las intensidades y ángulos de difracción de cada uno de los picos característicos, se identificaron las diferentes fases presentes en las aleaciones.

El difractograma de la Figura 4.10 a) corresponde al hierro base, donde se identificaron los picos característicos de austenita, carburo M_7C_3 y carburo del tipo M_2C este carburo está compuesto por carbono (C) y por un elemento metálico (M), el cual en su mayoría se trata de molibdeno, como lo han reportado otros autores [9, 10, 51]. Estas fases se identificaron de acuerdo al código de las tarjetas de indexación las cuales se muestran en la tabla del difractograma.

La presencia de martensita es algo normal, la martensita es producto del empobrecimiento de carbono en la periferia de las dendritas de austenita durante el enfriamiento, lo que promueve la transformación de austenita a martensita, debido a que este empobrecimiento de carbono incrementa la temperatura M_s .

El único efecto causado por la adición de Nb fue generar picos característicos del carburo NbC como se observa en el difractograma de la Figura 4.10 b). Los difractogramas de la aleación base y la aleada, presentaron las mismas fases difiriendo solamente en las intensidades de los picos.

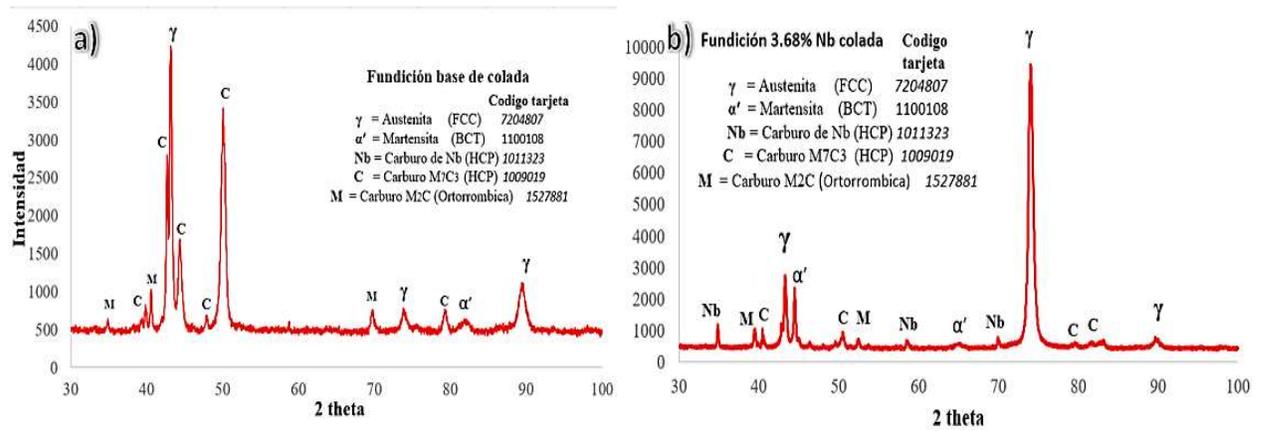


Figura 4.10 Difractograma del hierro en condiciones de colada; a) base sin Niobio y b) con 3.68 % Nb.

Las fases encontradas por medio de difracción de rayos-X confirman lo previamente observado en las micrográficas obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (Figura 4.3).

Así como se ha discutido la microestructura y las fases presentes de las aleaciones en condiciones de colada solidificada de manera estática, a continuación, se reportan los resultados de la microestructura de las aleaciones solidificadas de manera dinámica, donde se resaltan las diferencias significativas entre ambas aleaciones.

4.4 Diferencias microestructurales entre el hierro solidificado de forma estática con respecto al solidificado de manera dinámica.

En la Figura 4.11 se muestran las microestructuras de las aleaciones solidificadas de manera dinámica. Para la aleación base (Figura 4.11 a), se aprecia una matriz austenítica con porcentajes

de martensita, con carburos eutécticos más alargados en comparación con las aleaciones solidificadas de manera estática (Figura 4.2). En el caso de las aleaciones con 1.22, 2.48 y 3.68 % Nb (Figura 4.10 b, c y d) se logra observar carburos del tipo NbC ligeramente más pequeños, distribuidos y embebidos en una matriz austenítica con porcentajes de martensita.

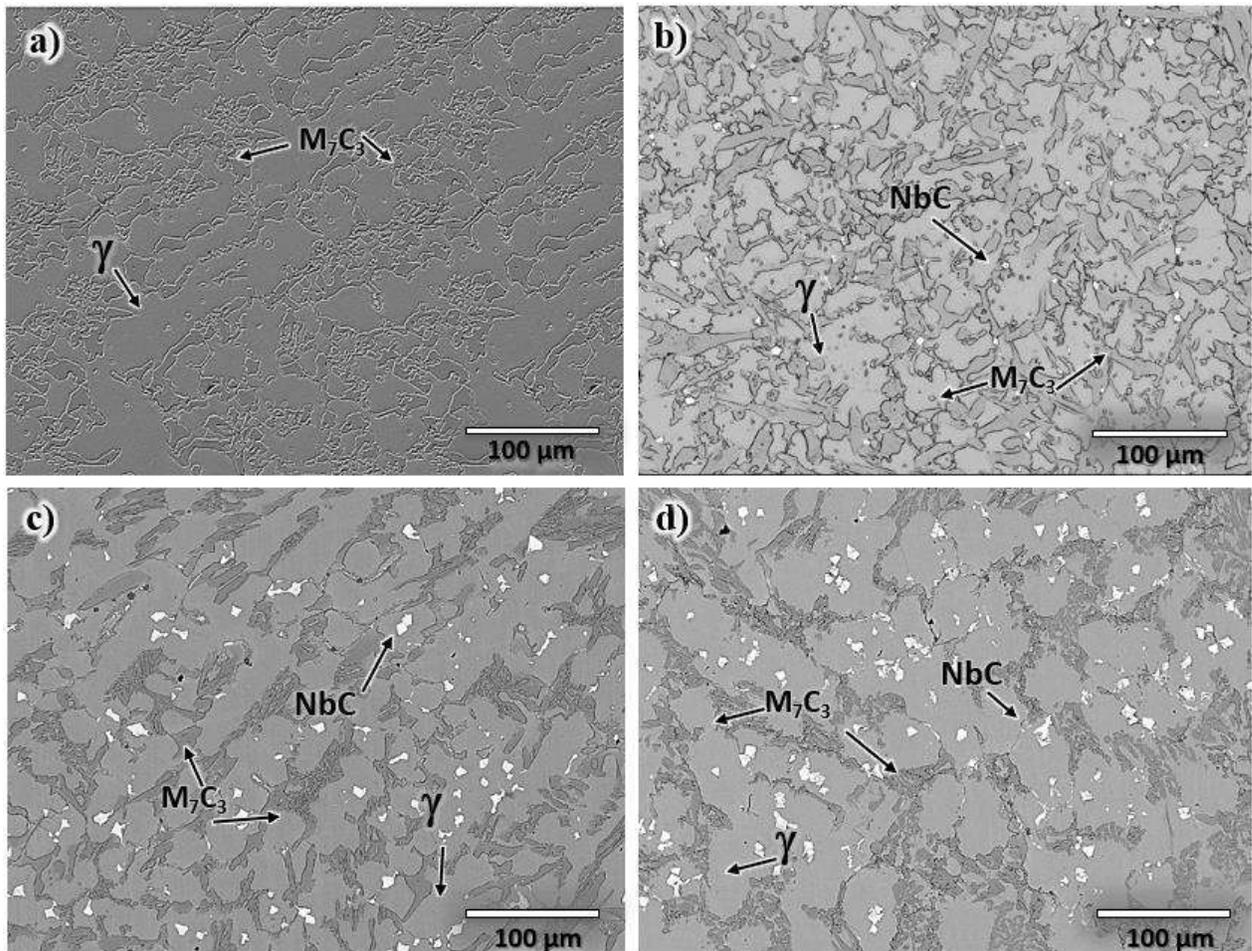


Figura 4.11 Microestructura de las aleaciones en condiciones de colada solidificadas de manera dinámica; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.

La solidificación del material base empieza la con nucleación de la austenita proeutéctica con el rechazo del soluto en el frente de solidificación. Por lo tanto, el frente de solidificación rico en soluto va eliminándose continuamente a causa de la mezcla mecánica que permite crecer a la austenita con menores concentraciones de C y Cr, enriqueciendo al líquido remanente de estos elementos, facilitando la transformación de la austenita durante el enfriamiento y produciendo una mayor fracción de volumen de la fase carburo comparadas con las aleaciones obtenidas de manera

estática. Para el caso de las aleaciones con adiciones de Nb la solidificación inicia con la formación de carburos primarios NbC, el líquido remanente modifica su composición local que rodea a los carburos primarios, por lo tanto, el líquido remanente empobrecido de Nb y el C se reemplazan constantemente, lo que permite que los carburos sigan creciendo hasta alcanzar la temperatura de solidificación.

La Figura 4.12 a) muestra una microestructura de colada de la aleación solidificada de manera dinámica y la Figura 4.12 b) la aleación solidificada de manera estática, las dos aleaciones con un contenido de 3.68 % Nb. Se puede apreciar diferencias significativas entre ambas micrografías.

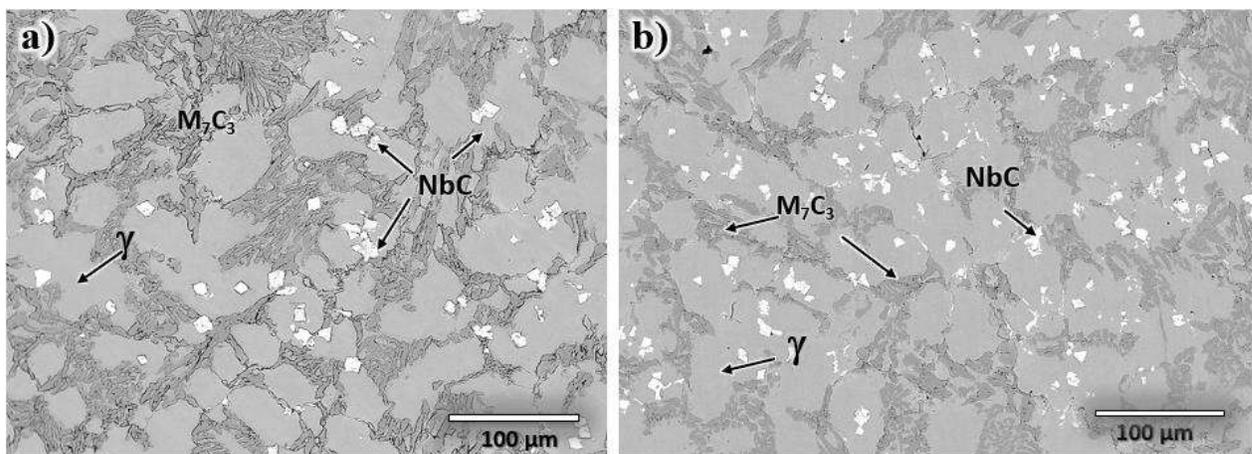


Figura 4.12 Microestructura de las aleaciones con 3.68 % Nb en condiciones de colada; **a)** solidificada estáticamente y **b)** solidificada dinámicamente.

Para el caso de la aleación solidificada de manera dinámica (Figura 4.12 b), se puede observar que su morfología es completamente diferente respecto a la aleación solidificada de manera estática (Figura 4.12 a). Debido a que el molde estuvo sujeto a movimientos giratorios en una y otra dirección durante la solidificación, la agitación tanto del líquido como del sólido formado, provocó cambios microestructurales durante la solidificación debido a la fragmentación de las dendritas. La microestructura obtenida no es completamente dendrítica, se distingue una estructura de carburos M_7C_3 más fina y menos interconectada. Se puede destacar que usando la solidificación dinámica los carburos de Nb se encuentran distribuidos por toda la matriz y son más pequeños con una morfología más irregular que en la aleación solidificada de manera estática.

Debido a que no hay diferencia en la composición química de las dos aleaciones, los cambios observados en la microestructura se deben a la solidificación dinámica. Anteriormente se mencionó que hay pocos estudios en la literatura sobre este tema en hierros blancos. Sin embargo, hay mucha información sobre aleaciones más ligeras como Al y Mg. Diversos autores [43, 45, 52, 53] han reportado que, cuando las aleaciones de Al son sometidas a un proceso de solidificación dinámica u oscilatorio, se interrumpe el crecimiento dendrítico y que la oscilación resulta en el refinamiento de la microestructura de las aleaciones. Appendino y col. [43] reportaron, por ejemplo, una clara fragmentación de las dendritas y posterior refinamiento de los granos; También concluyeron que cuanto mayor vibración, mayor refinamiento. Gencalp y Saklakoglu [45] demostraron que en estas condiciones aumenta la nucleación y el tamaño de grano es más fino en una aleación $AlSi_8Cu_3Fe$.

Por otra parte Sánchez- Cruz y Col. [46] estudiaron la solidificación dinámica en un hierro blanco con adiciones de vanadio, reportaron que la solidificación dinámica produjo una disminución del tamaño de los carburos y un aumento en su fracción volumétrica. Asimismo, se observaron carburos VC notablemente más pequeños, ligeramente alargados y aislados, incrustados en una matriz altamente martensítica, dando valores de dureza más altos en condiciones de colada.

Debido al refinamiento microestructural que se observó en las micrografías de las muestras solidificadas de manera dinámica, se realizaron mediciones de la fracción volumétrica de carburos de las aleaciones solidificadas estáticamente como dinámicamente para confirmar lo antes ya observado.

4.5 Cuantificación de la fracción volumétrica de carburos

Se obtuvieron distintas imágenes para determinar el tamaño de los carburos. La Figura 4.13 muestra una serie de imágenes obtenidas con la ayuda de un microscopio óptico. Se aprecia el alto contraste entre la fase carburo y la fase matriz, generado previamente por el ataque profundo durante 8 horas. Esto permitió determinar el volumen de carburos por medio del software Sigma Scan Pro.

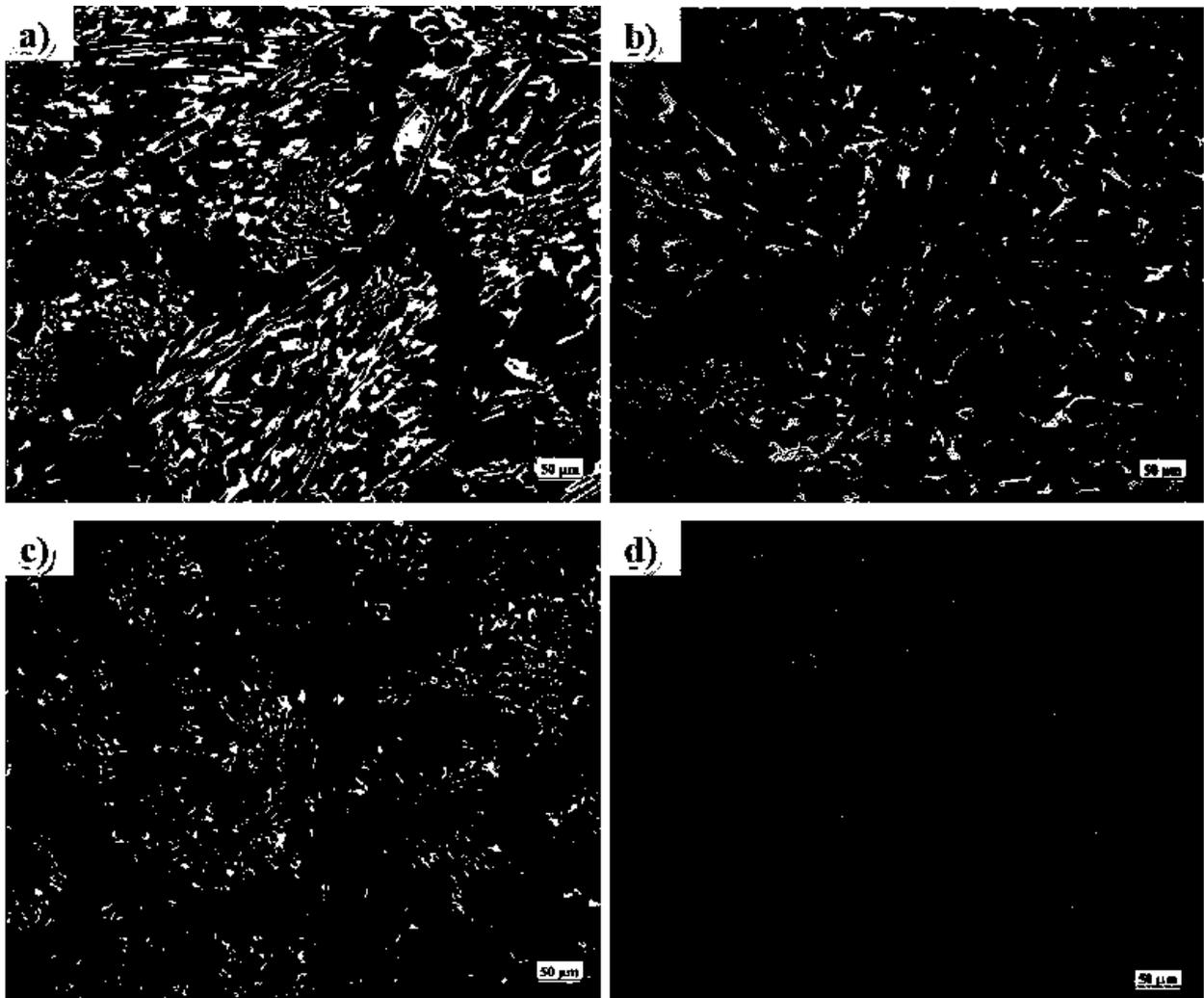


Figura 4.13 Imágenes obtenidas por el microscopio óptico de muestras sometidas a ataque profundo. a) Base, b) 1.22% Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb

Cabe señalar que la orientación de los carburos en la Figura 4.13 depende del corte en la muestra, si el corte es en la sección longitudinal se observarán carburos alargados, por otro lado, si el corte es en la sección transversal se observarán carburos muy finos en comparación con los ya mencionados, por lo tanto, se debe analizar un número de imágenes considerables para la obtención de resultados confiables. En la Figura 4.14 se muestran los resultados de la cuantificación de carburos. Se puede observar que cuando el contenido de Niobio en el hierro incrementa, los carburos de NbC también incrementan en volumen, por lo que los carburos eutécticos (M_7C_3) se presentan en menor proporción. Esto es porque los carburos primarios NbC al formarse consumen un alto contenido de carbono que en condiciones diferentes este carbono estaría disponible para formar el

carburo eutéctico. En general, un alto porcentaje de Niobio produce un alto volumen de carburos primarios del tipo NbC y un bajo contenido de carburos eutécticos [54]. Estos factores influyen en las propiedades finales de la aleación, por lo que, para mejor entendimiento, la cuantificación por separado de cada uno se muestra en la Figura 4.14 a). Se puede apreciar que cuando se incrementa el contenido de Niobio en el hierro el porcentaje de volumen de carburos M_7C_3 disminuye debido al aumento de los carburos primarios NbC.

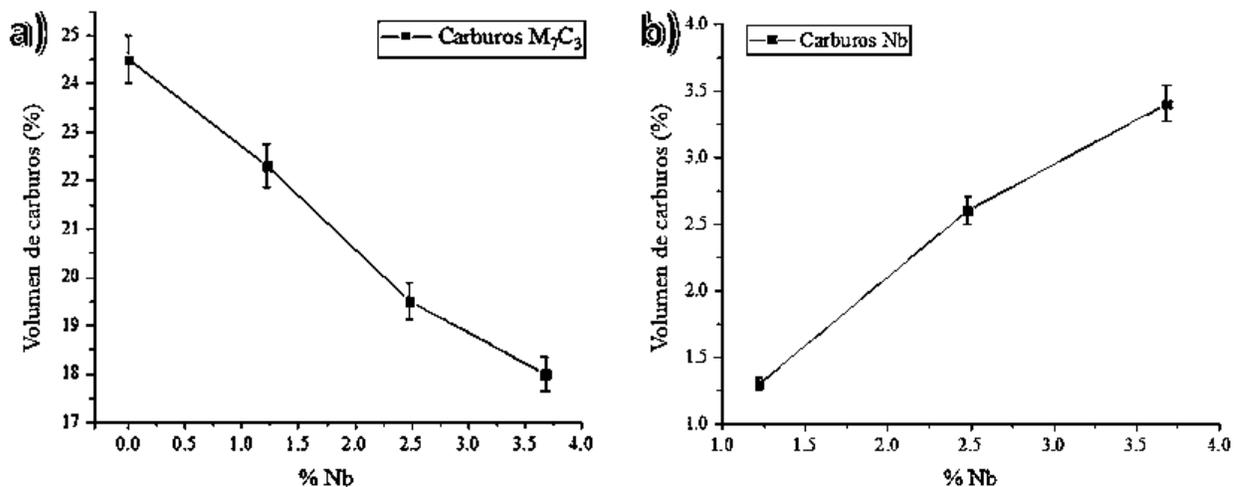


Figura 4.14 Volumen de carburos a) eutécticos M_7C_3 y b) carburos primarios NbC.

De la gráfica anterior, se observa que para la aleación base (sin Nb) la cantidad de carburo M_7C_3 es de 24.5 % y conforme se aumenta el contenido de Niobio la cantidad de carburos disminuye a 18 %. Por otro lado, el volumen de carburos de NbC para la aleación con 1.22 % Nb es de 1.6 %, mientras que para la aleación con 3.68 % Nb es de 3.5 %. Estos resultados se compararon con las predicciones de JMatPro® 9.1.2 de la Figura 4.15, donde se observan los diagramas del porcentaje de fases en función de la temperatura de la aleación de los hierros experimentales. Se debe de tener en cuenta que las cantidades calculadas y medidas de cada fase son cercanas, pero se notó una pequeña diferencia, ya que los hierros experimentales no solidifican en condiciones de equilibrio según lo predicho por el programa.

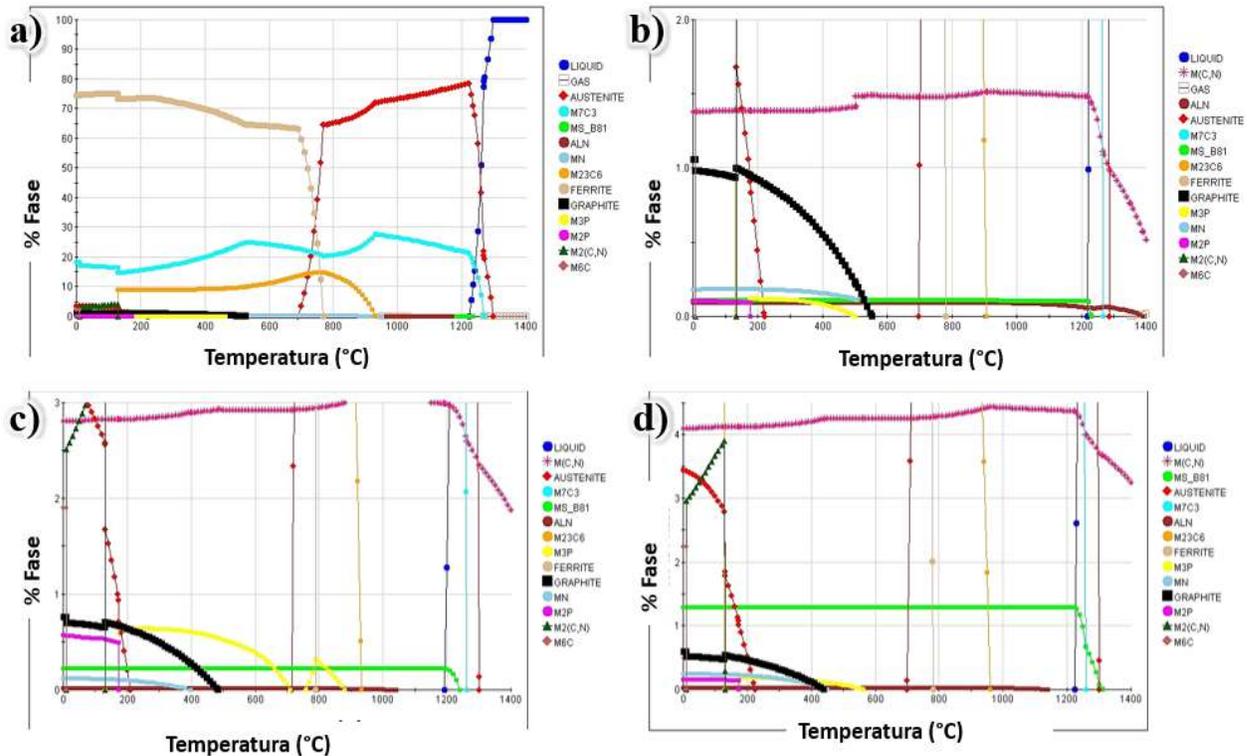


Figura 4.15 Porcentaje en peso de las fases presentes en función de la temperatura a) aleación base, b) 1.22% Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.

Se puede apreciar que la diferencia entre el diagrama de la aleación base (Figura 4.15 a) y los diagramas con adición de Nb (Figura 4.15 b, c) y d) es la formación de la fase M(C,N). Esto indica la posible formación de carbonitruros de niobio, y dado que la fusión de la aleación se llevó a cabo en un horno de inducción en atmosfera abierta, el metal disolvió una pequeña cantidad de nitrógeno, dando lugar a la posible formación de Nb(C,N), este fenómeno se ha reportado en aceros microaleados con Nb [55-57]. Sin embargo, al analizar el porcentaje de elementos en la fase M(C,N) (ver Figura 4.16) se puede observar que el porcentaje de nitrógeno es inferior a 1, mientras que el carbono y niobio se encuentran en 11% y 88%, respectivamente. Por lo tanto, dado que la cantidad de nitrógeno para formar nitruro de niobio a altas temperaturas es mínima, se puede deducir que la solidificación empieza con su formación. Sin embargo, al existir un alto contenido de carbono y niobio los nitruros sirven como centros de nucleación para la formación de los carburos del tipo MC, los cuales también se forman a altas temperaturas aun en el líquido, esto con

cuerda con estudios de Filipovic [40]. La formación de los carburos del tipo MC se confirma mediante los resultados de Difracción de Rayos-X.

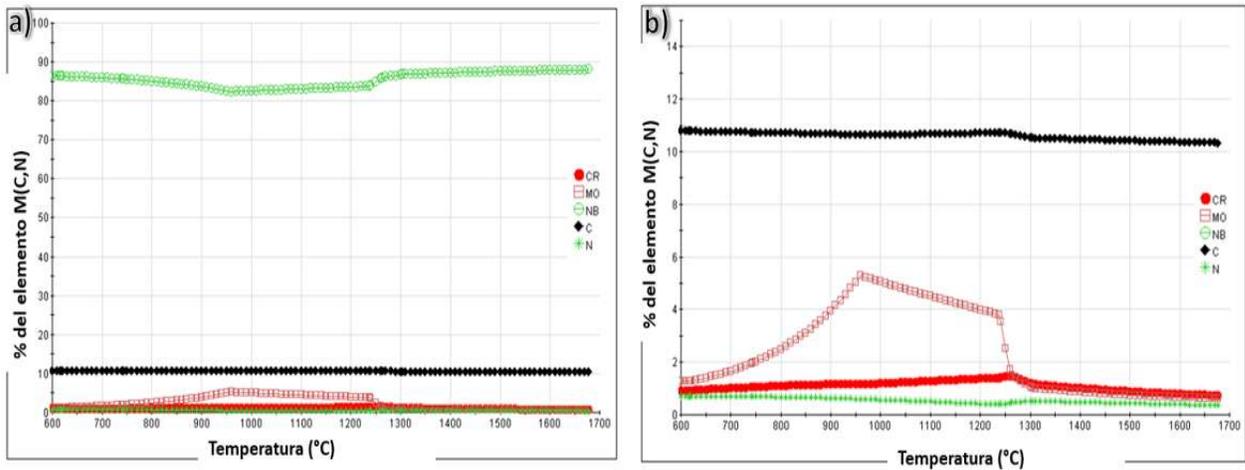


Figura 4.16 Porcentaje de elementos en la fase M(C,N) de la aleación con 3.68 % Nb; a) porcentaje de 0 a 100 y b) Porcentaje de 0 a 15 (mayor magnificación).

Asimismo, el diagrama de la Figura 4.15 muestra que al aumentar el contenido de Nb de 1.22 % a 3.8 % Nb el porcentaje en peso de los carburos NbC incrementa de 1.8 % a 4.1% respectivamente. Por otro lado, como era de esperarse el tamaño del carburo incrementa al aumentar el contenido de Niobio en las muestras solidificadas de manera estática y dinámica, esto puede observarse en el gráfico de la Figura 4.17.

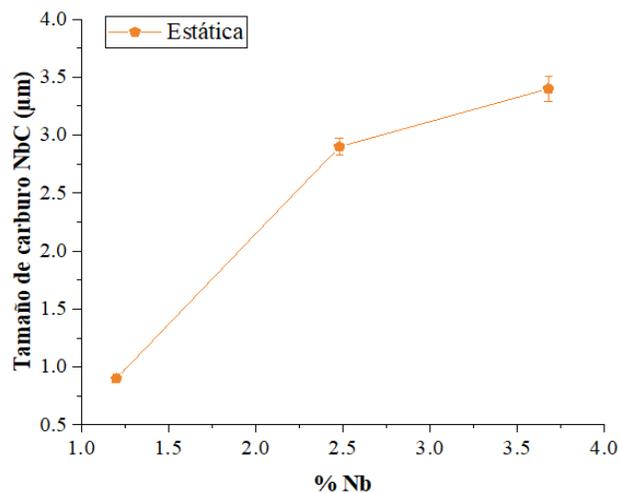


Figura 4.17 Tamaño de carburo en función del contenido de Niobio.

De la gráfica de la Figura 4.17 se puede observar que al incrementar el contenido de Niobio el crecimiento de las partículas de NbC es evidente, en ambas condiciones, solidificadas dinámicamente y estáticamente por ejemplo, para la aleación 1.22 % Nb los carburos presentan un tamaño promedio de 0.9 μm , la aleación 2.48 Nb presentó un tamaño promedio de carburos de 2.9 μm y para la aleación 3.68 Nb el tamaño promedio de carburos fue de 3.4 μm , este efecto también fue observado por otros autores [58].

Por otra parte, el comportamiento de la fracción volumétrica de carburos en las aleaciones solidificadas de forma estática y dinámica se muestra en la Figura 4.18.

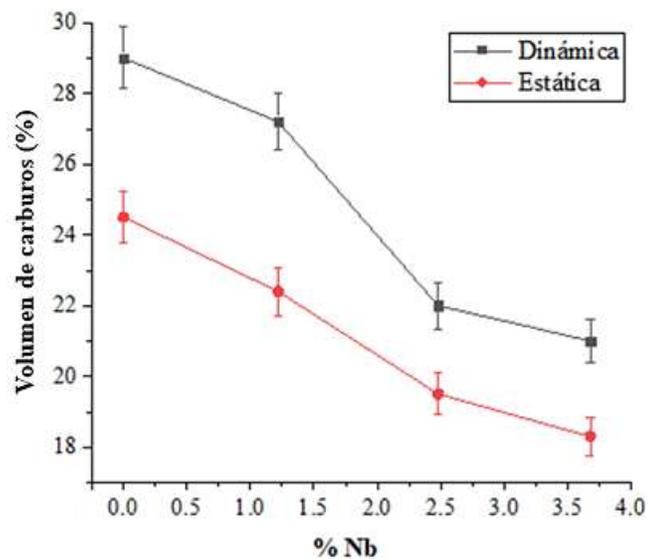


Figura 4.18 Comparación del volumen de carburos de carburos de las aleaciones solidificadas dinámicamente con respecto a las aleaciones solidificadas de manera estática.

En la Figura 4.18 se puede observar que las aleaciones solidificadas de manera dinámica mostraron mayores volúmenes de carburos que las aleaciones solidificadas de forma estática. En el caso del hierro base la fracción volumétrica de carburos se incrementa de 24.5 a 29 %, la aleación 1.22 Nb incrementa de 22.4 % a 27.7 %, mientras que para la aleación 2.48 Nb pasa de 19.8 a 22.3 % y para la aleación 3.68 Nb incrementa de 18.4 a 21.2 %. Este comportamiento es causado por la vibración mecánica al que fue sometido el molde durante la solidificación. Durante la solidificación estática los carburos NbC dejan de crecer hasta el punto en que la concentración de la región local de niobio y carbono disminuye en la periferia dando lugar a la nucleación eutéctica austenita/carburo, por lo

que el crecimiento del carburo primario se ve suspendido. Sin embargo, por medio de la solidificación dinámica, el entorno local de los carburos primarios se ve alterado por la mezcla constante de líquido fundido, lo que cambia la composición local del líquido. Como resultado, se reemplaza el líquido empobrecido de Carbono y Niobio, lo que permite que los carburos continúen creciendo. La austenita proeutéctica se forma a partir del líquido remanente y conforme el carburo NbC consume una cantidad significativa de carbono, el líquido restante se empobrece en carbono, produciendo la formación de austenita con un porcentaje de carbono más bajo, reduciendo su estabilidad y su transformación a martensita durante el enfriamiento [46].

Además de las diferencias descritas anteriormente, se observó que la solidificación dinámica hizo que la fase carburo M_7C_3 sufriera un refinamiento significativo, lo que produjo una distribución más uniforme y con ello la formación de una microestructura más homogénea, menos carburos eutécticos interconectados, lo que asegura mejores propiedades mecánicas. El tamaño promedio de la fase de carburos se muestra en la Figura 4.19 en función del contenido de Nb, donde se puede observar este efecto.

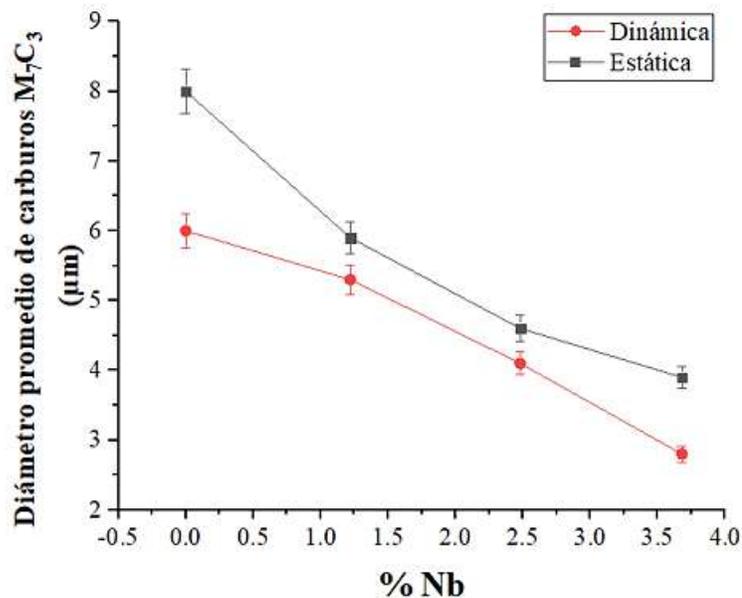


Figura 4.19 Diámetro promedio de carburos M_7C_3 en función del porcentaje de Nb, solidificados estática y dinámicamente.

Por otro lado, el efecto de refinamiento de carburos eutécticos debido a las adiciones de Nb en condiciones estáticas, ha sido reportado por diversos autores [5, 40, 59, 60]. Estos investigadores atribuyeron este efecto a que los carburos NbC son los primeros en solidificar en el líquido fundido. Las partículas de carburos NbC pueden actuar como sustratos para la nucleación heterogénea de las dendritas de austenita proeutécticas, lo que resulta en un refinamiento significativo en la microestructura. En el caso de la solidificación dinámica, además de lo anteriormente mencionado, algunos investigadores atribuyen el refinamiento a los movimientos repetitivos durante la solidificación, donde los brazos dendríticos primarios se rompen y causan un mayor efecto en la velocidad de nucleación, mientras que otros autores lo atribuyen a la fusión en el cuello de las dendritas causada por agitación y al menor tiempo de solidificación, pero el mecanismo de la solidificación dinámica aún está en discusión.

Una vez estudiadas las aleaciones en condiciones de colada se les aplicó un tratamiento térmico de desestabilización a las piezas fundidas con la intención de disminuir el porcentaje de austenita en las aleaciones y estudiar los cambios microestructurales generados.

4.6 Microestructura después del tratamiento térmico de desestabilización.

La aplicación de un tratamiento térmico de desestabilización en los hierros provoca ciertos cambios en la microestructura, los cuales afectan solo a la matriz; los carburos M_7C_3 y los carburos NbC no presentan ningún cambio [2]. La función del tratamiento térmico de desestabilización es disminuir el contenido de carbono y cromo en la matriz con la precipitación de carburos secundarios de tamaño nanométrico. Con la disminución de carbono y cromo incrementa la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s) por lo que un enfriamiento al aire generara la transformación de la mayor parte de austenita en martensita [61].

La Figura 4.19 muestra el porcentaje de elementos en la austenita a distintas temperaturas obtenido por el programa JMatPro® 9.1.2. De acuerdo a los diagramas, el porcentaje de carbono disuelto en la austenita disminuye al incrementar el contenido de Niobio en la aleación. La Figura 4.20 a) muestra a la aleación base con un contenido de C en la austenita a 900°C de 0.4 % y para la aleación 3.68Nb (Figura 4.20 b) el contenido de C en la austenita disminuye a 0.29 a la misma temperatura.

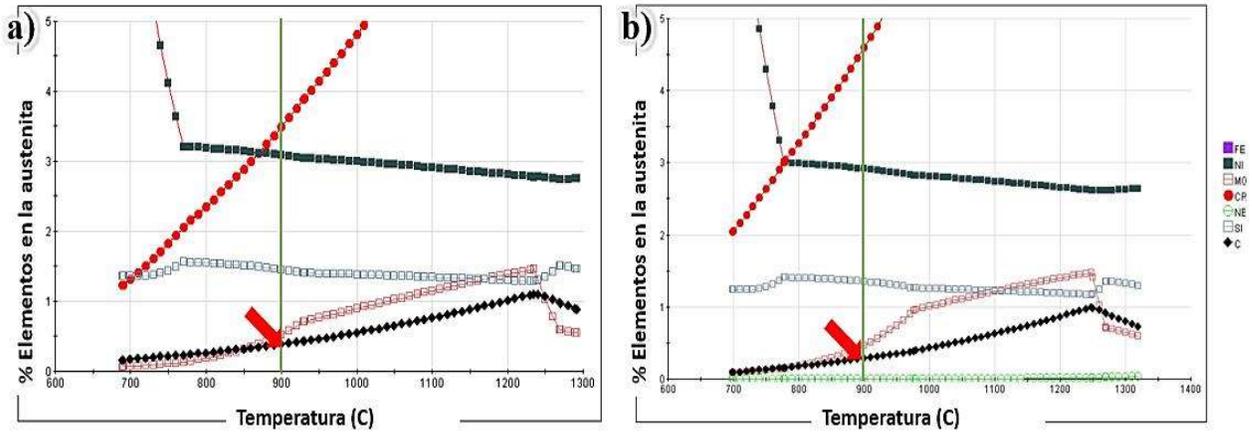


Figura 4.20 Porcentaje de elementos en la austenita a distintas temperaturas, a) aleación base y b) aleación 3.68Nb

La reducción del carbono en la austenita que se observa en la Figura 4.20, aumenta la temperatura M_s , lo cual se confirma con los diagramas en la Figura 4.20, donde se muestran los diagramas TTT obtenidos con el programa JMatPro® 9.1.2 para los hierros experimentales. Los diagramas se calcularon con la temperatura de austenización a 900°C para las 3 diferentes aleaciones. Como se observa en los diagramas la temperatura M_s aumenta al disminuir el porcentaje de C disuelto en la austenita.

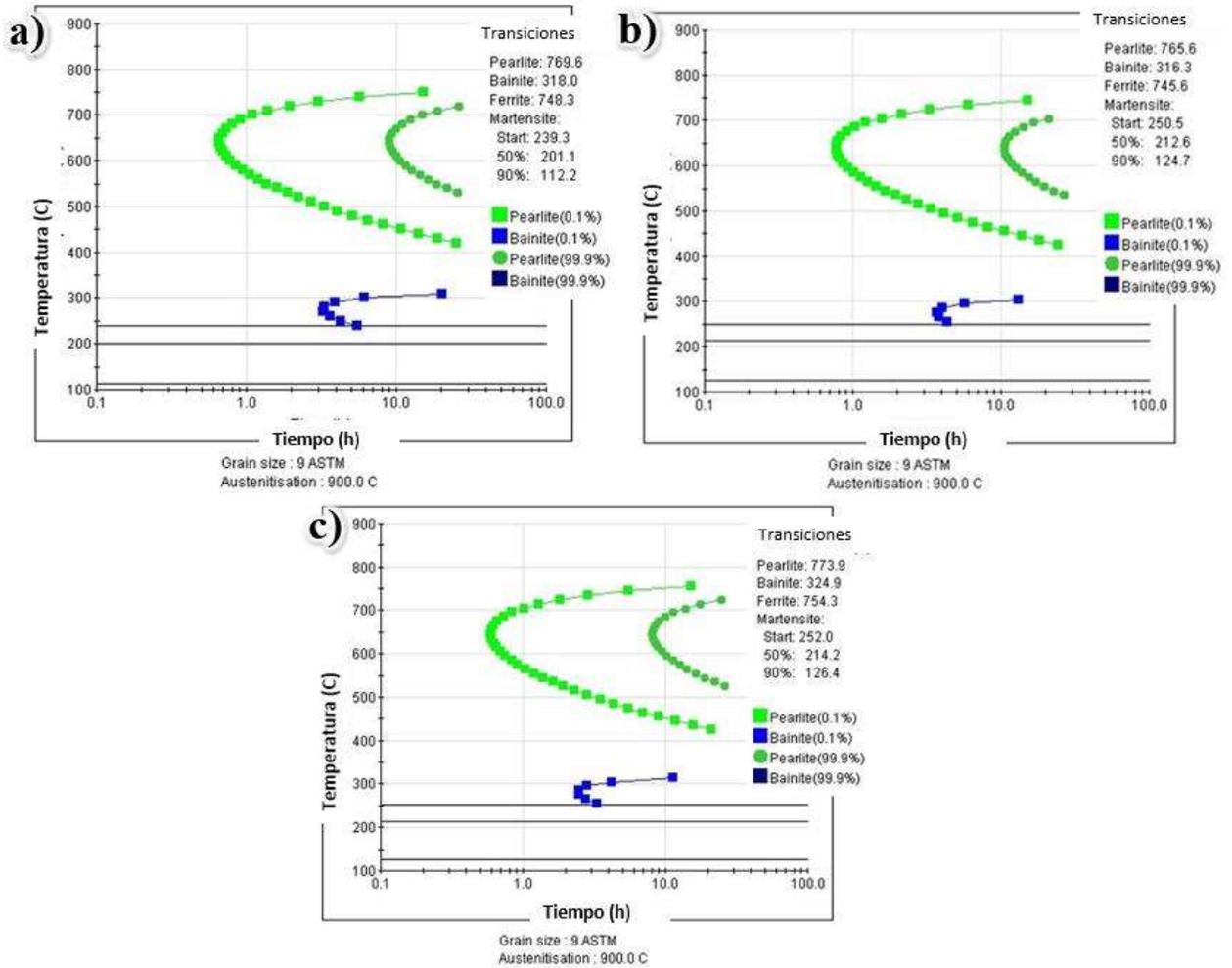


Figura 4.21 Diagramas TTT de las aleaciones experimentales: **a)** aleación 1.22Nb, **b)** 2.48Nb y **c)** aleación 3.68Nb.

De acuerdo a la Figura 4.21, la aleación 3.68Nb presentó menor cantidad de carbono disuelto en la matriz debido a la formación de carburos M_7C_3 y NbC durante la solidificación, se observa que M_s inicia a una temperatura de 252 °C, mientras que en la aleación 1.22Nb inicia a 239°C. En base a los diagramas de la Figura 4.21 y 4.20, el porcentaje de transformación martensítica de los hierros experimentales incrementará con el aumento del contenido de Niobio, lo cual será discutido más adelante.

Otro efecto que interviene en la transformación martensítica es causado por el tratamiento térmico de desestabilización de la austenita, en donde existe la precipitación de carburos secundarios en la

matriz austenítica. Los carburos secundarios precipitan durante el tratamiento térmico provocando una reducción del carbono, para que durante el enfriamiento la matriz de austenita transforme a martensita.

Después de la aplicación del tratamiento térmico de desestabilización a las muestras, se puede observar el cambio microestructural, el cual consta de una matriz compuesta de martensita, austenita retenida y carburos secundarios ($\gamma+\alpha'+CS$), este cambio se ha reportado por diversos autores [33, 51, 62].

La Figura 4.22 muestra los cambios microestructurales después del tratamiento térmico de desestabilización.

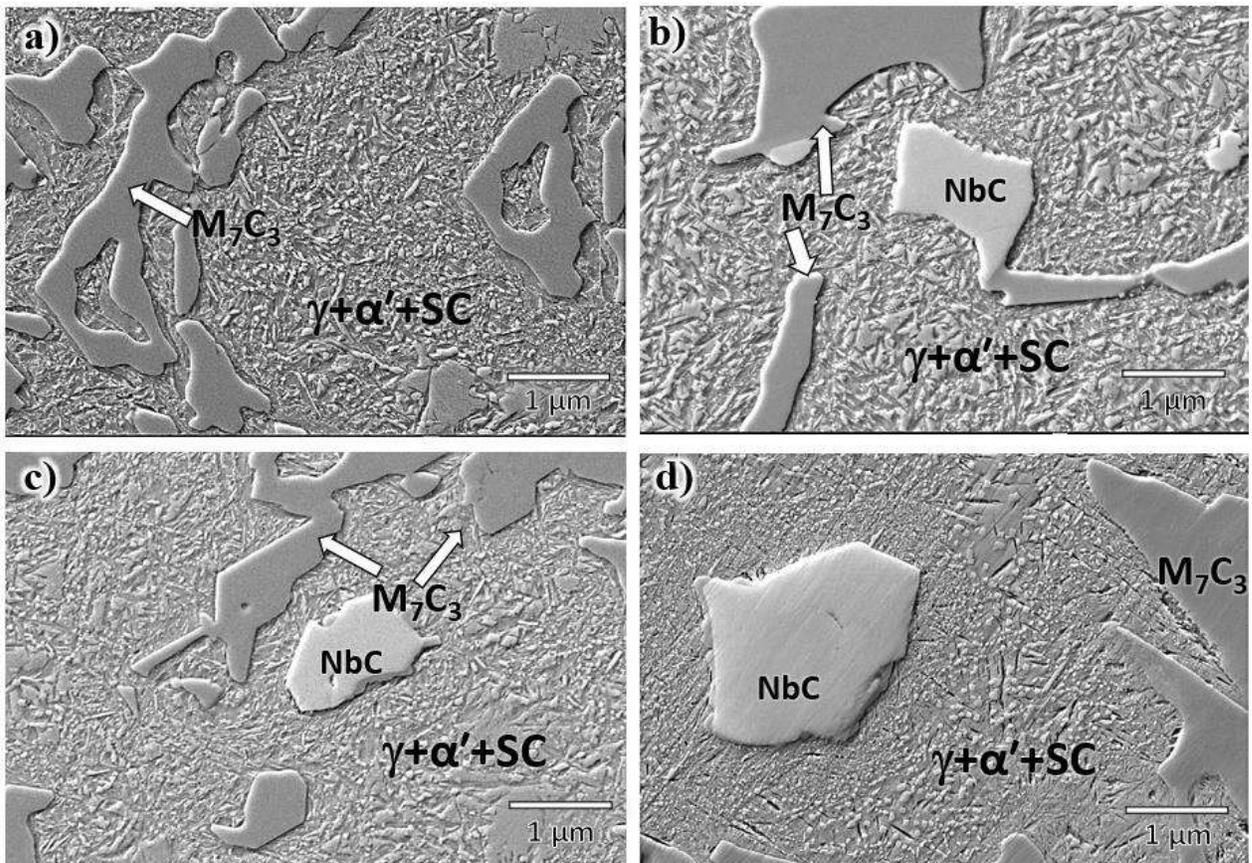


Figura 4.22 Micrográficas del MEB de las 4 muestras después del tratamiento térmico de desestabilización a 900°C; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.

A partir de las micrografías de la Figura 4.22 se puede observar que para el caso de la aleación base sin contenido de Niobio, hay una mayor precipitación de carburos secundarios de cromo del tipo M_7C_3 , debido a que esta aleación tiene un rango de solidificación más amplio, la cual comienza con la formación de austenita proeutéctica, la austenita queda sobresaturada principalmente de carbono y cromo, lo que ayuda a la precipitación de carburos de cromo durante el tratamiento térmico de desestabilización. En general, se puede observar que existe un mayor número de carburos precipitados y más finos cuando los hierros contienen menor contenido de Niobio, como se puede observar en la Figura 4.23 a mayores magnificaciones, mientras que cuanto mayor sea el contenido de Nb los precipitados son en menor cantidad y más grandes. Este efecto es causado porque la aleación base tiene una mayor cantidad disponible de carbono para la precipitación de los carburos secundarios en comparación con la aleación 3.68% Nb donde gran parte del carbono ya fue consumido formando carburos primarios del tipo NbC, como se ha mencionado anteriormente, dejando a la austenita empobrecida de carbono, por lo que durante el tratamiento térmico esta tendrá una menor capacidad para una precipitación secundaria.

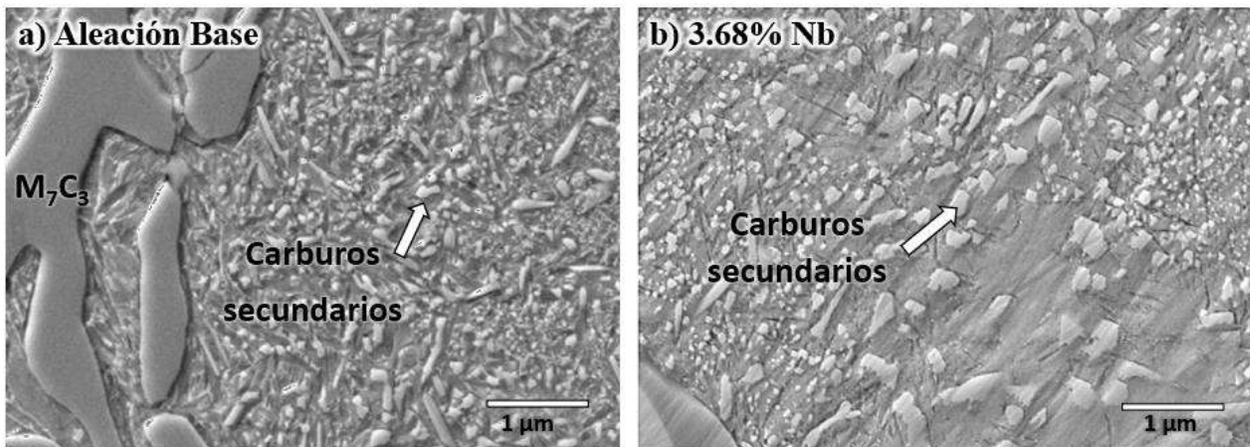


Figura 4.23 Precipitación secundaria después del tratamiento térmico; a) Aleación base y b) 3.68% Nb

Por otra parte, la Figura 4.24 corresponde a las aleaciones solidificadas de manera dinámica después del tratamiento térmico.

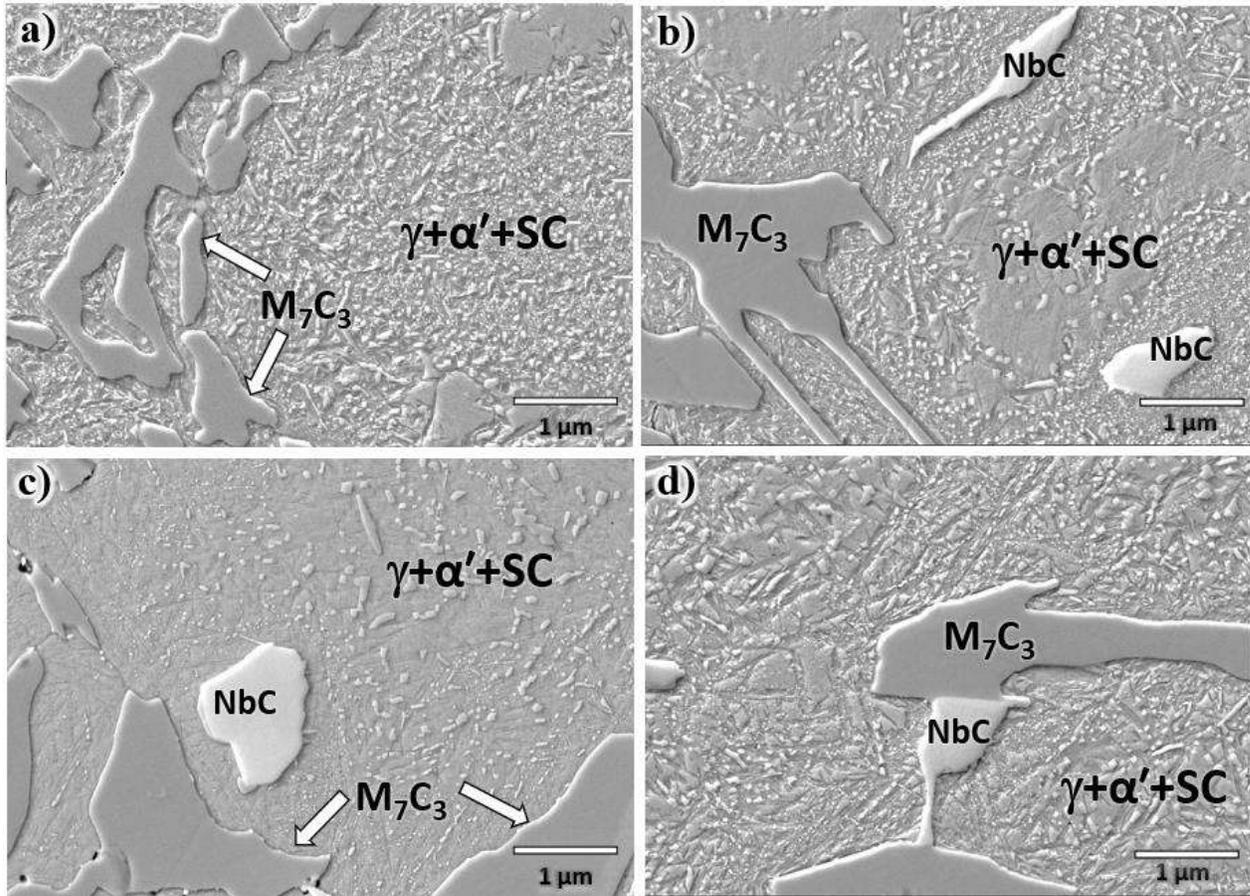


Figura 4.24 Microestructuras de las aleaciones después del tratamiento térmico solidificadas de manera dinámica; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb

Para este caso, las microestructuras están conformadas de las mismas fases que las aleaciones solidificadas de manera estática. Se puede observar que los carburos secundarios empiezan a precipitar cerca de la interfase carburo/matriz a causa de la microsegregación de Cr y C en la periferia de las dendritas y en el interior de la matriz los precipitados encontrados están en menor proporción, como se ha reportado por Lothongkum y col. [63]. Además, Efremenko [64] coincide en que los precipitados de menor tamaño se encuentran en la interfase y conforme precipitan hacia al interior de las dendritas aumentan de tamaño.

Por otro lado, las aleaciones solidificadas de manera estática y dinámica con un contenido de 3.68 % Nb consumieron la mayor parte de carbono formando carburos primarios del tipo NbC, por lo que cuando se aplicó el tratamiento térmico hubo una reducción de carburos secundarios, causado por el empobrecimiento de carbono disuelto en la austenita.

En la Figura 4.25 se muestran los difractogramas de las aleaciones a las cuales se les aplico el ensayo de difracción de rayos-X después del tratamiento térmico para corroborar las fases observadas por MEB (Figura 4.20).

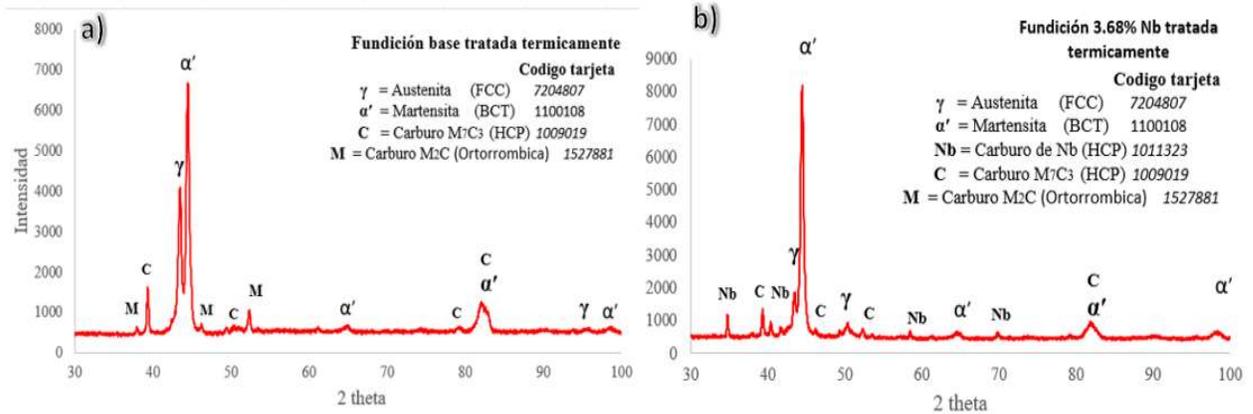


Figura 4.25 Difractogramas de las aleaciones: **a)** Base y **b)** aleación con 3.68% Nb

Los difractogramas muestran los mismos picos de la fase matriz (austenita/martensita, carburo M_7C_3 y carburo del tipo M_2C este carburo se trata de molibdeno, tanto en la aleación base como la aleación con 3.68% Nb la única diferencia con respecto a las aleaciones en condiciones de colada fue la intensidad de los picos, en general la intensidad de los picos en la austenita disminuyeron y la intensidad de los picos de la martensita incrementaron, como se puede observar en microscopia electrónica de barrido (Figura 4.15), donde claramente hubo transformación parcial de austenita a martensita, este efecto ha sido estudiado en HBACr por diversos investigadores [33, 65, 66] los cuales reportan el cambio microestructural después del tratamiento térmico de desestabilización.

Se realizó un mapeo químico elemental por EDS a los precipitados a mayor magnificación como se muestra en la Figura 4.26.

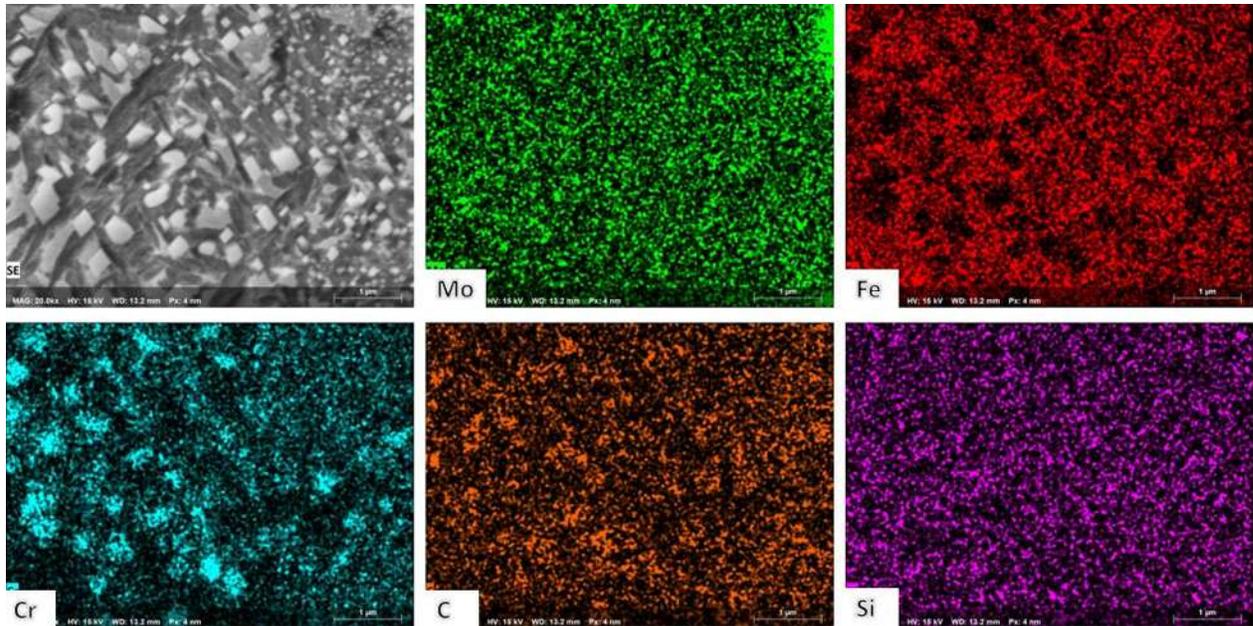


Figura 4.26 Mapeo químico elemental por EDS de la aleación con 3.68 % Nb tratada térmicamente.

En la Figura 4.26 se observa que los precipitados tienen un alto contraste en el elemento Cr, lo que confirmaría que los carburos corresponden al tipo M_7C_3 como lo ha reportado Dogan [10] en aleaciones con contenidos de Cr menor al 25 %, los precipitados se presentan en forma de placas aglomeradas y barras.

Después de analizar las microestructuras de las diferentes aleaciones, se realizaron pruebas de dureza tanto en condiciones de colada como a las que se les aplicó el tratamiento térmico de desestabilización, los resultados se muestran a continuación.

4.7 Dureza del hierro experimental en condiciones de colada y después del tratamiento térmico.

4.7.1 Dureza general

Los resultados obtenidos del ensayo de dureza general en función del contenido de Niobio que corresponde a condiciones de colada se muestran en la Figura 4.27 con una escalada en Rockwell C y una carga aplicada de 150 kg. Se hicieron 10 indentaciones en diferentes partes de la muestra obteniendo un promedio de dureza y de esta forma conseguir la desviación estándar de las muestras analizadas.

Los valores muestran que la dureza aumenta con el contenido de Niobio, el aumento de la dureza se debe al refinamiento de la microestructura, así como una cantidad significativa de carburos NbC con una alta dureza distribuidos en el material. Distintas fuentes han demostrado que aumentar la fracción de volumen de carburos del tipo NbC mediante la adición de niobio ayuda a mejorar la dureza ya que contribuye reforzando a la matriz [20, 40, 58, 60]. De acuerdo a Filipovic y He-Xing [40, 60] el carburo de niobio del tipo NbC alcanza valores de dureza de 2400 HV, que es muy superior al carburo M_7C_3 (1600 HV).

En general, la dureza de las aleaciones experimentales se les atribuye a los carburos eutécticos (M_7C_3) y carburos primarios del tipo NbC, asimismo al tipo de matriz. Las aleaciones experimentales en condiciones de colada presentaron cierta cantidad de martensita, la cual se puede observar en la Figura 4.3, debido al consumo de C para formar de carburos NbC y M_7C_3 , lo que también afecta positivamente a la dureza de las aleaciones.

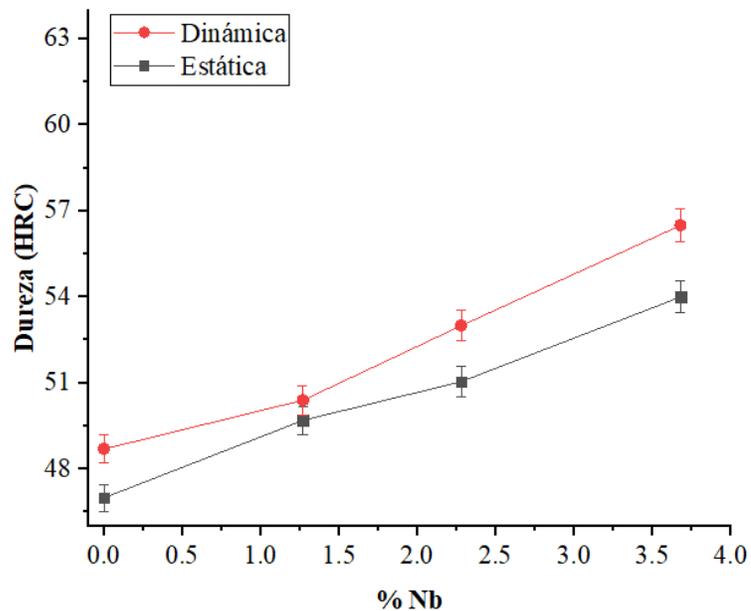


Figura 4.27 Dureza en condiciones de colada de las aleaciones en función del contenido de Nb

En el caso de las aleaciones solidificadas de manera dinámica, se aprecia un incremento considerable de la dureza en comparación con las aleaciones solidificadas estáticamente.

Esto se debe a la modificación de la microestructura debido a la vibración mecánica, donde se ve reflejado un refinamiento de las dendritas y los carburos. De forma general, comparando el volumen de carburos de la gráfica en la Figura 4.17 se observa que existe un mayor volumen de carburos en las aleaciones solidificadas de manera dinámica y con un mayor volumen de carburos en la microestructura se obtienen mayores resultados de dureza.

La gráfica de Figura 4.28 muestra los valores de dureza de las aleaciones después del tratamiento de desestabilización de la austenita en función al contenido de Nb. El comportamiento de la dureza de las aleaciones tratadas térmicamente es el mismo que muestran las aleaciones en condición de colada tanto solidificadas de manera estática como dinámicamente, donde se observó la misma tendencia cuando el contenido de Nb incrementa tiende a incrementar la dureza. Este comportamiento se debe a la transformación parcial de austenita a martensita.

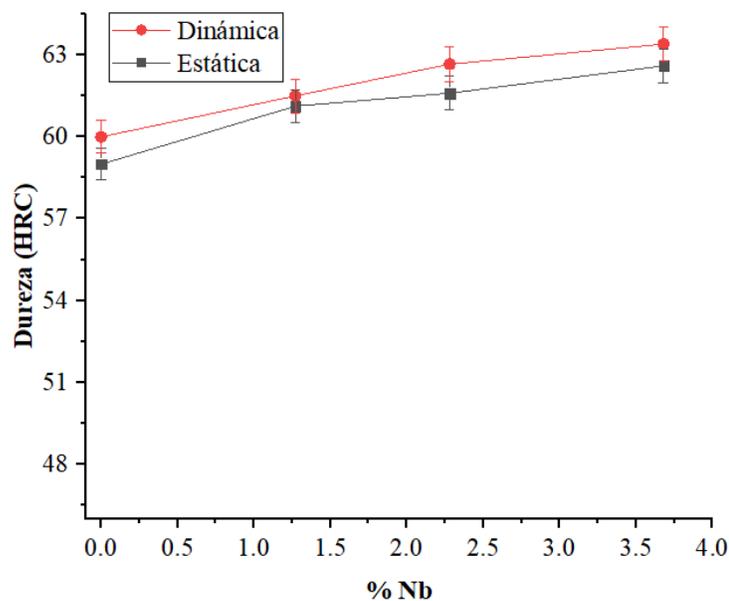


Figura 4.28 Dureza después del tratamiento térmico de las aleaciones en función del contenido de Nb.

Se puede observar como las cuatro aleaciones incrementan su dureza después de ser tratadas térmicamente, tal y como sucedió en las aleaciones en condición de colada con el incremento de Nb. En la gráfica de la Figura 4.28 se observa que la muestra solidificada de manera dinámica con 3.68 % Nb es la que presenta una mayor dureza dando un valor de 63.4 HRC. Esta diferencia en

dureza se debe a la precipitación secundaria de los carburos de cromo, así como un incremento en la fracción de volumen de carburos de Nb.

4.7.2 Microdureza

Los resultados de los ensayos de microdureza de las aleaciones en condiciones de colada y tratadas térmicamente obtenidas en la fase matriz se muestran en la Figura 4.29.

El perfil de la microdureza de la matriz presentó un comportamiento similar a la dureza general, se observa que la dureza incrementa con el contenido de Nb, pero para la aleación con 3.68 Nb la dureza de la matriz decae mientras que en la dureza general hay un incremento, esto se debe a que el Nb se encuentra en mayor proporción incrementando los carburos de Nb como se puede observar en la Figura 4.14, los cuales le otorgan a la aleación un valor mayor de dureza, sin embargo estos carburos empobrecen de carbono a la matriz disminuyendo su dureza.

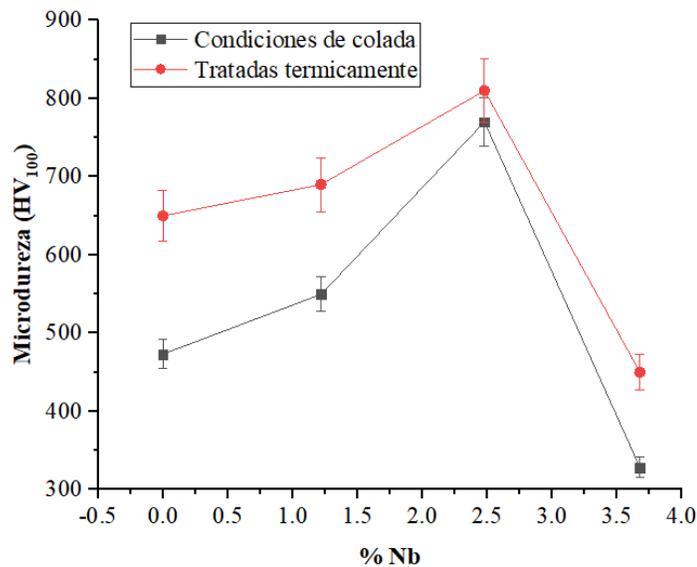


Figura 4.29 Gráfica de Microdureza obtenida en la matriz de las aleaciones en condiciones de colada y tratadas térmicamente.

La gráfica anterior muestra que la dureza en la matriz incrementó en todas las aleaciones después del tratamiento térmico de desestabilización aplicado. Para el caso de las aleaciones con 1.28 Nb y 2.48 Nb, la dureza de la matriz incrementó a causa de la precipitación de los carburos secundarios, además de desestabilizar a la austenita de la matriz y producir un incremento de la fase martensita, como ya se ha reportado anteriormente [67].

La reducción de la dureza en la matriz para la aleación 3.68 Nb tanto en condiciones de colada como tratada térmicamente se debe a la formación de martensita con bajo contenido de carbono y/o ferrita en la matriz, teniendo presente que estas aleaciones contienen Nb, el cual es un elemento altamente formador de carburos, el cual para formar los carburos primarios (NbC) consume una cantidad considerable de carbono, por lo que disminuye el contenido de este elemento en la matriz como se observó en la Figura 4.20, este efecto se ha reportado por Karantzalis [29] y Maratray [39], quienes coinciden en que la dureza disminuye con un menor contenido de carbono en la matriz.

Los valores de dureza y microdureza obtenidos se relacionaron con el comportamiento al desgaste por deslizamiento de las aleaciones, recordando que uno de los objetivos del estudio es mejorar la resistencia al desgaste del HBACr mediante la modificación microestructural con la adición de elementos formadores de carburos como es el Nb y por medio de la solidificación dinámica; los resultados se muestran en la siguiente sección.

4.8 Resistencia al desgaste por deslizamiento en seco del hierro experimental

El comportamiento al desgaste de los HBACr depende del tipo de microestructura en la matriz, el tamaño y la distribución de los carburos, por lo que se esperaría que al aumentar el porcentaje de carburos se obtendrá una mayor resistencia al desgaste. Sin embargo, otros factores que influyen en gran medida en el comportamiento real son el mecanismo de desgaste que se presenta y el sistema tribológico.

4.8.1 Coeficiente de fricción

El coeficiente de fricción fue medido durante los ensayos de desgaste para cada una de las muestras con cargas de 52 N y 103 N. En la Figura 4.30 se muestra el coeficiente de fricción de las muestras en condición de colada.

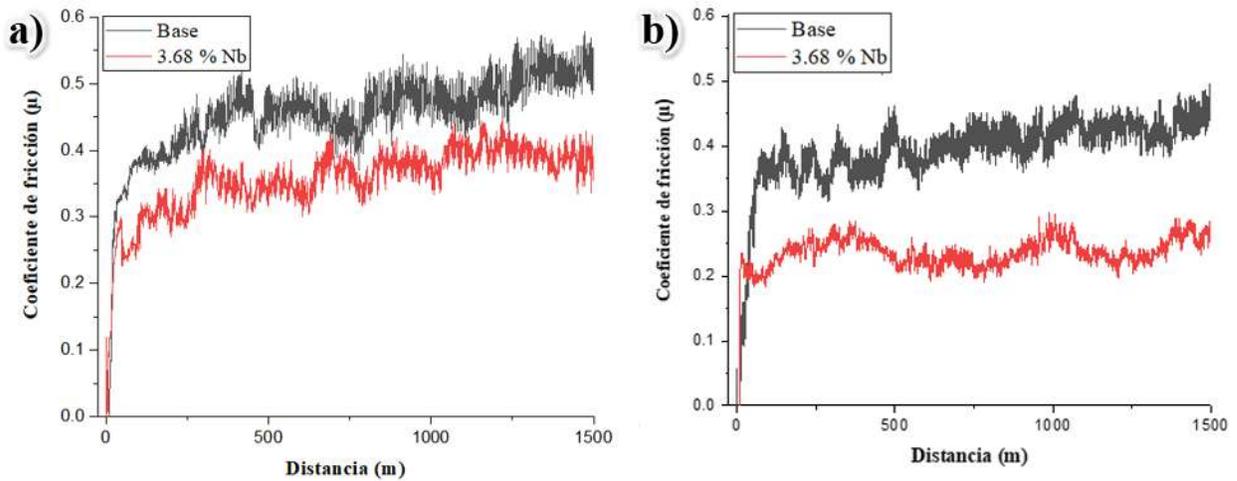


Figura 4.30 Coeficiente de fricción de las aleaciones experimentales en condición de colada con una carga de 52 N, **a)** muestras solidificadas de manera estática y **b)** muestras solidificadas de manera dinámica.

De la Figura 4.30 a) la muestra base solidificada estáticamente posee un coeficiente de fricción de 0.48 y la muestra con mayor contenido de niobio presenta un coeficiente de fricción de 0.38, estos valores no presentan mucha variación, por otro lado, las muestras solidificadas dinámicamente (Figura 4.30b) la variación del coeficiente de fricción promedio es más notable para cada una de las aleaciones en condiciones de colada (Figura 4.31 a). Por ejemplo, se puede notar que la muestra con 3.68% Nb presenta un menor coeficiente de fricción que la muestra base.

La Figura 4.31 muestran los coeficientes de fricción en condiciones de colada y tratadas térmicamente con cargas de 52 N y 103 N, Figura 4.30a las aleaciones solidificadas de manera estática y Figura 4.31b las aleaciones solidificadas de manera dinámica. De estos valores, se observa que el coeficiente de fricción es ligeramente mayor en las muestras en condiciones de colada en comparación con las muestras tratadas térmicamente tanto para las muestras solidificadas de manera estática como las aleaciones solidificadas de manera dinámica, sin embargo, este efecto es más visible en las aleaciones solidificadas de manera dinámica. Además, se puede observar que las aleaciones solidificadas de manera estática y dinámica con 2.48 % Nb presentan los valores de coeficiente de fricción más bajos tanto en condiciones de colada como tratadas térmicamente. Con respecto a la carga, el mayor coeficiente de fricción se presentó en los ensayos con 52 N y valores menores con la carga de 103 N tanto en condiciones de colada como tratadas térmicamente.

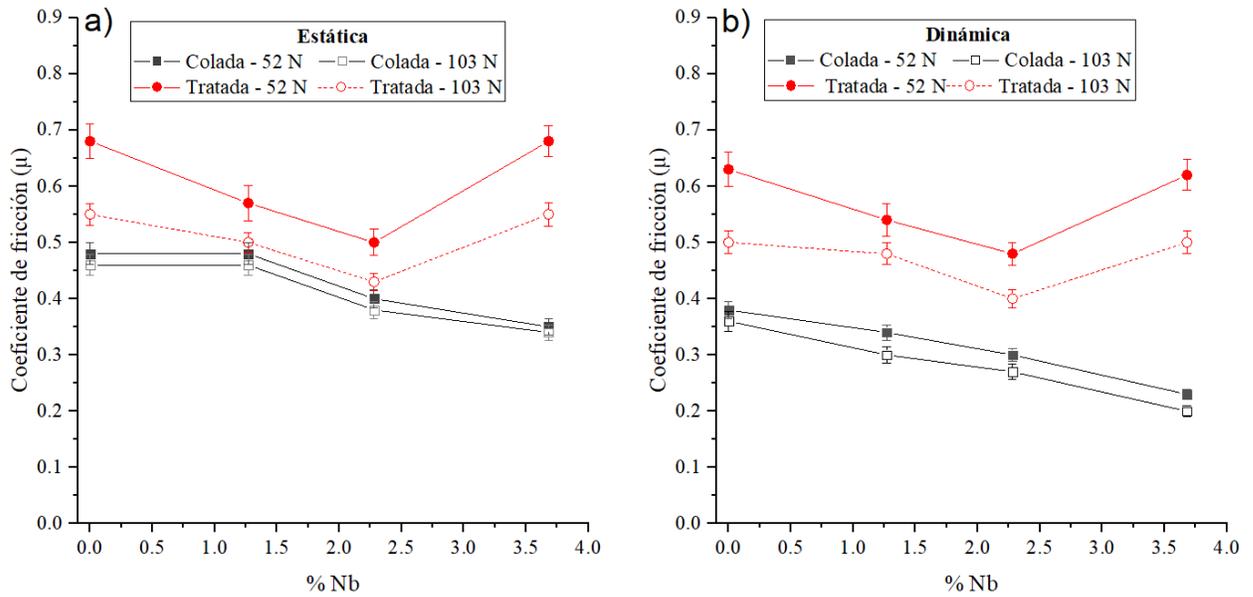


Figura 4.31 Coeficientes de fricción de las aleaciones en condiciones de colada y tratadas térmicamente con cargas de 52 N y 100 N, **a)** solidificadas de manera estática y **b)** solidificadas de manera dinámica.

Los valores de coeficiente de fricción dan una perspectiva del comportamiento al desgaste, ya que esta variable depende del mecanismo de desgaste durante los ensayos, un menor coeficiente de fricción dará como resultado una menor tasa de desgaste.

4.8.1 Mecanismo de desgaste

Distintos investigadores [19, 38, 68] han estudiado el mecanismo de desgaste en hierros blancos alto cromo ensayados en condición de deslizamiento en seco y concuerdan con que el mecanismo de desgaste que se presenta es el de oxidación por reacción triboquímica. En la Figura 4.32a se muestra la superficie desgastada en condición de colada y en la Figura 4.32 b) la superficie desgastada de la muestra tratada térmicamente, se puede observar que existe una capa de óxido en la superficie donde fue aplicado el ensayo de desgaste.

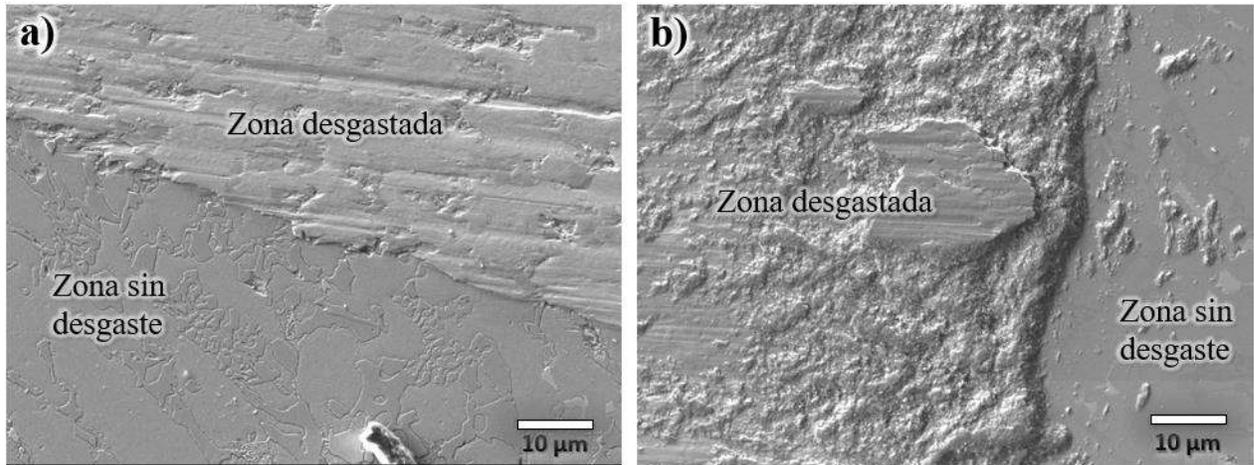


Figura 4.32 Superficie desgastada y no desgastada de las muestras ensayadas en condiciones de deslizamiento en seco, a) en condiciones de colada y b) tratada térmicamente.

De la Figura 4.32 se observa claramente la división entre la zona desgastada y la zona libre de desgaste, se aprecia que la zona de la muestra que estuvo en contacto con la contracara del anillo de acero está cubierta por una capa de óxido.

De acuerdo con Bedolla-Jacuinde y col. [69] estudiaron un hierro blanco con alto contenido de Cromo aleado con Si en condiciones de desgaste por deslizamiento sin lubricación y reportaron la presencia de óxidos Fe_2O_3 al utilizar cargas de 91 N. Por otra parte, Wan y col. [70] mediante análisis de EDS detectaron la presencia de una capa de óxido en un hierro blanco con alto contenido de cromo, la cual fue formada en la superficie desgastada de la muestra. Rainforth y col. [71] trabajaron con un hierro blanco alto cromo y también reportaron la formación de una capa de óxido en la superficie desgastada, e identificaron que los óxidos son del tipo Fe_2O_3 y Fe_3O_4 .

Diversos investigadores [19, 38, 68, 71] concuerdan en que bajo condiciones de deslizamiento en seco los hierros blancos alto cromo el principal mecanismo de desgaste es por oxidación, principalmente óxidos del tipo Fe_2O_3 como es el caso de las aleaciones estudiadas. El EDS (Figura 4.33 b) realizado a la zona de la superficie desgastada de la Figura 4.33 a) muestra altos porcentajes de oxígeno y hierro, lo cual indica la formación de óxidos del tipo Fe_2O_3 y Fe_3O_4 como se ha reportado [5, 19, 38, 71]. Además, en la Figura 4.33 a) se observan surcos de abrasión generados bien por carburos desprendidos o por partículas de óxido.

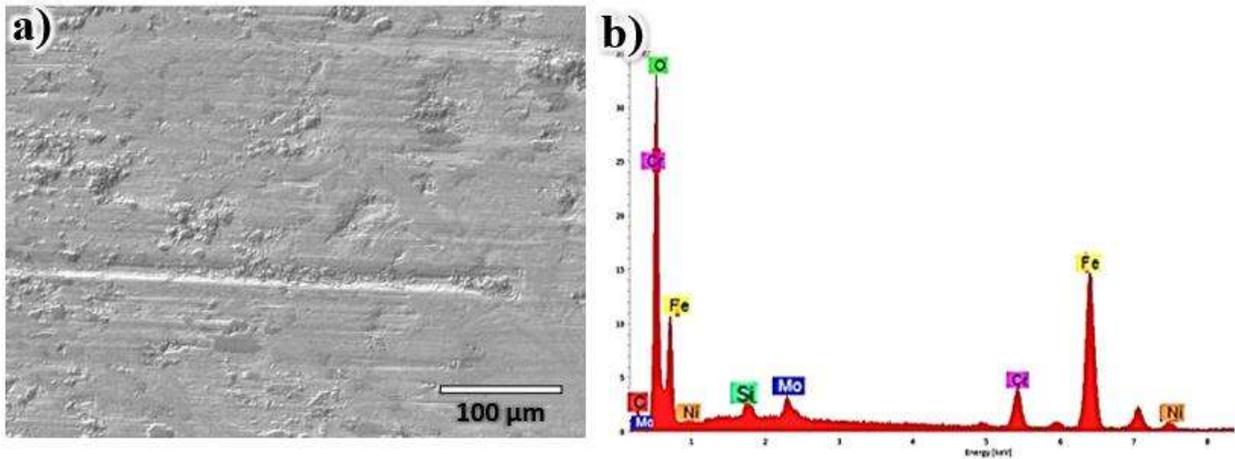


Figura 4.33 Micrografía de la superficie desgastada, a) Aleación base sin Nb y b) EDS de la superficie de óxido.

De la misma manera, en el análisis químico puntual de la Figura 4.33 b) se puede observar la presencia de elementos como lo son el Cr, C, Ni, Mo que pertenecen a los elementos que conforman la aleación estudiada pero la presencia de C y Cr indican desprendimiento de carburos M_7C_3 durante el ensayo de desgaste, como se observa en la Figura 4.34.

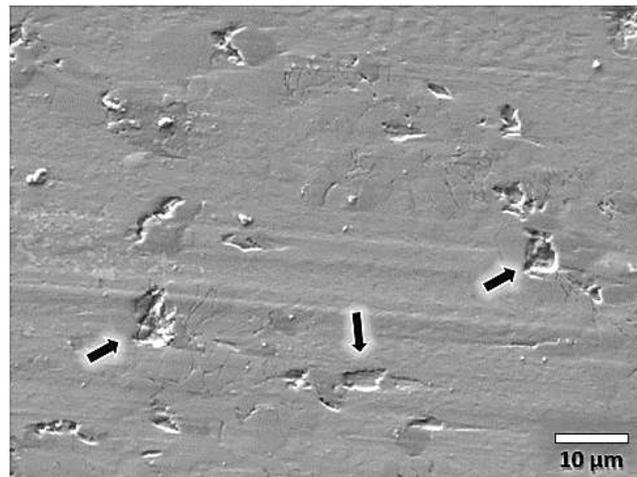


Figura 4.34 Micrografía de la aleación base sin Nb, desprendimiento de carburos.

La Figura 4.35 muestra micrografías de la superficie desgastada de las aleaciones tratadas térmicamente solidificadas de manera dinámica; en la zona desgastada de la aleación con 2.48 % Nb (Figura 4.35 c) se observa la presencia de una capa de óxido de mayor espesor, esta capa de

óxido se va engrosando en función del tiempo durante el ensayo de deslizamiento hasta ser desprendida y dejar una superficie más lisa como se puede observar en la Figura 4.35 d) provocando un mayor coeficiente de fricción y una alta tasa de desgaste, esto también se ha reportado por Sachin Tejyan y col. [72], en una aleación de aluminio 6061.

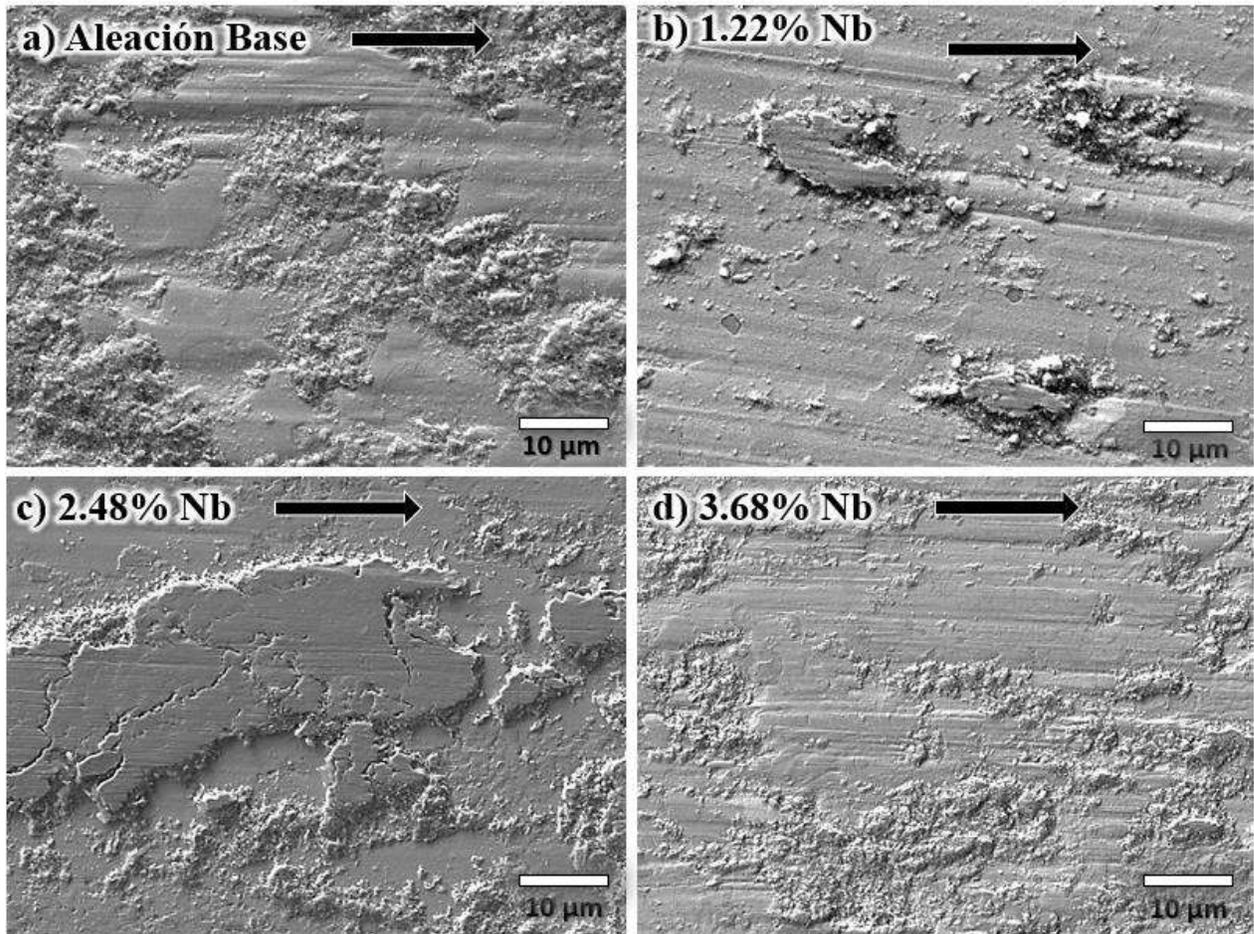


Figura 4.35 Micrografías de la superficie desgastada de las aleaciones tratadas térmicamente solidificadas de manera dinámica; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb (La flecha indica la dirección del desgaste).

Por otra parte, en la Figura 4.36 a) se aprecia residuos acumulados en la periferia de la superficie desgastada, donde se acumulan de manera regular fragmentos de desgaste. En este caso en particular se evidencia claramente la presencia de estos fragmentos que forman una capa de óxido desprendida de la superficie de ensayo, así como el respectivo EDS (Figura 4.36 b) para confirmar el alto contenido de oxígeno y hierro en los fragmentos.

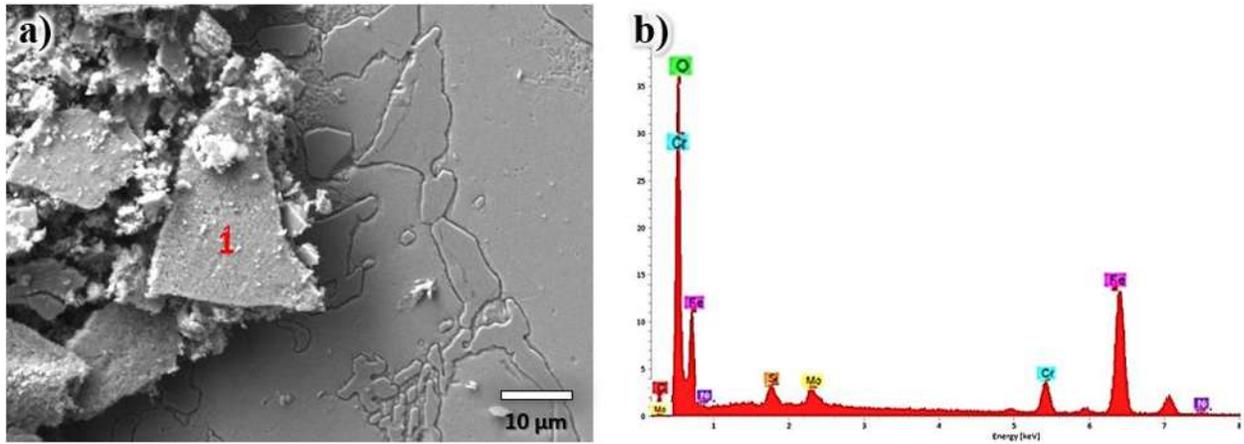


Figura 4.36 Producto del ensayo de desgaste bajo deslizamiento, a) Aleación base sin Nb y b) EDS de la superficie de óxido.

Como se observa en la Figura 4.36 a) los residuos de desgaste son partículas finas y fragmentos de la capa de óxido, los cuales fueron desprendidos por efecto del deslizamiento. El análisis de EDS aplicado en la superficie desgastada mostró una alta intensidad del oxígeno, con lo que se confirma la formación de óxidos ya antes mencionados. Cabe destacar que, dado que el mecanismo de desgaste es el mismo para todas las aleaciones experimentales tanto en condiciones de colada y tratadas térmicamente, la apariencia de los residuos de desgaste es la misma para todas las aleaciones. Asimismo, las partículas encontradas en los residuos de desgaste se tratan de fragmentos microscópicos desprendidos de la capa de óxido, estos residuos se pueden observar en la Figura 4.37 para la muestra en condición, de colada y en la Figura 4.38 los residuos de la muestra después de tratamiento térmico.

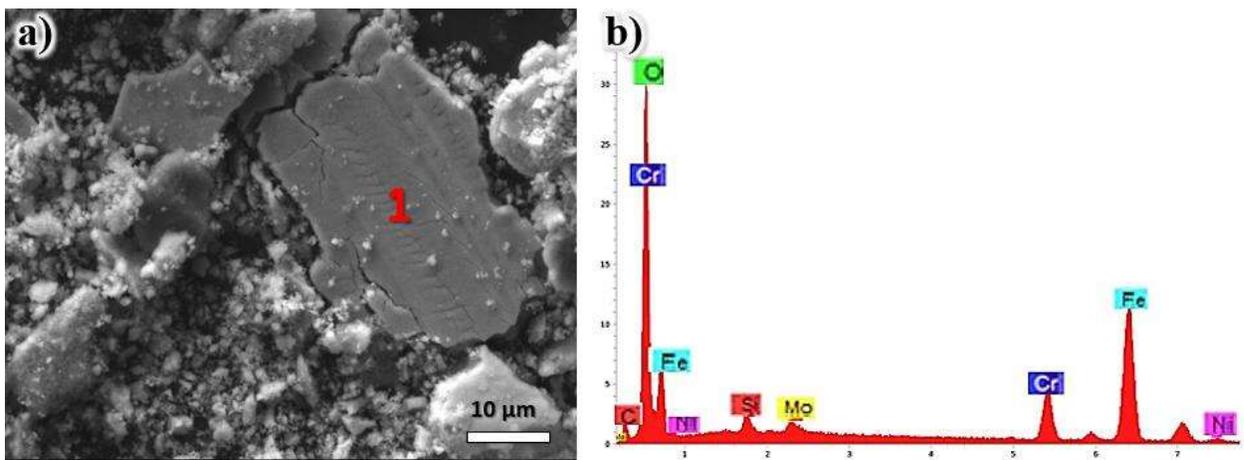


Figura 4.37 Residuos de desgaste de la aleación en condición de colada, a) micrográfica de los residuos y b) análisis de EDS.

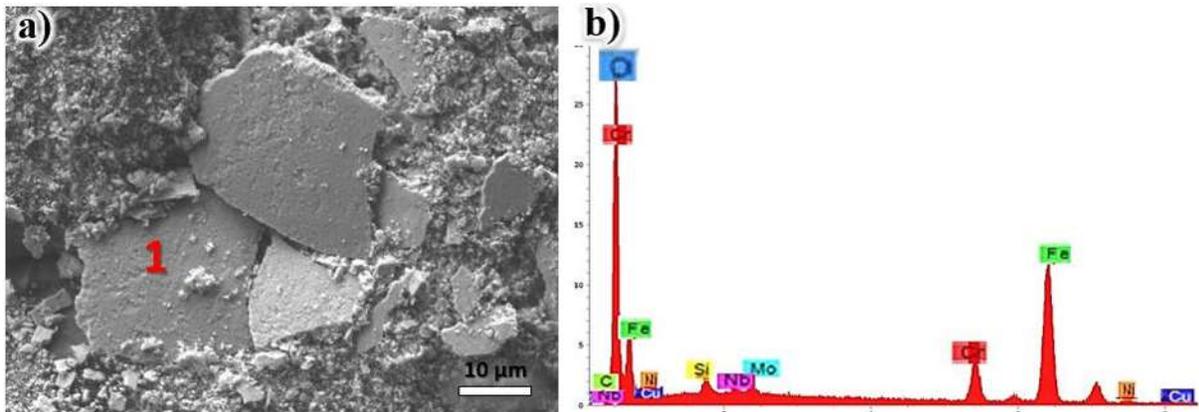


Figura 4.38 Residuos de desgaste de la aleación tratadas térmicamente, a) micrográfica de los residuos y b) análisis de EDS del punto 1.

En las Figuras 4.37 b) y 4.38 b) se observa un alto contenido de oxígeno, lo que sugiere la formación de una mezcla de óxidos, principalmente el óxido de Fe_2O_3 . La presencia de una capa de óxido sobre la superficie ensayada evita el contacto metal-metal y modifica el coeficiente de fricción, haciendo que el coeficiente de fricción disminuya a medida que la capa de óxido se vuelve más gruesa [73].

4.8.2 Ensayos de desgaste por deslizamiento en seco

Como se mencionó en el desarrollo experimental, se midió el volumen perdido del material durante los ensayos de desgaste. La Figura 4.39 muestra la comparativa de la huella obtenida por perfilometría óptica, así como el volumen perdido en mm^3 de las muestras solidificadas de manera estática en condiciones de colada con una carga de 52 N.

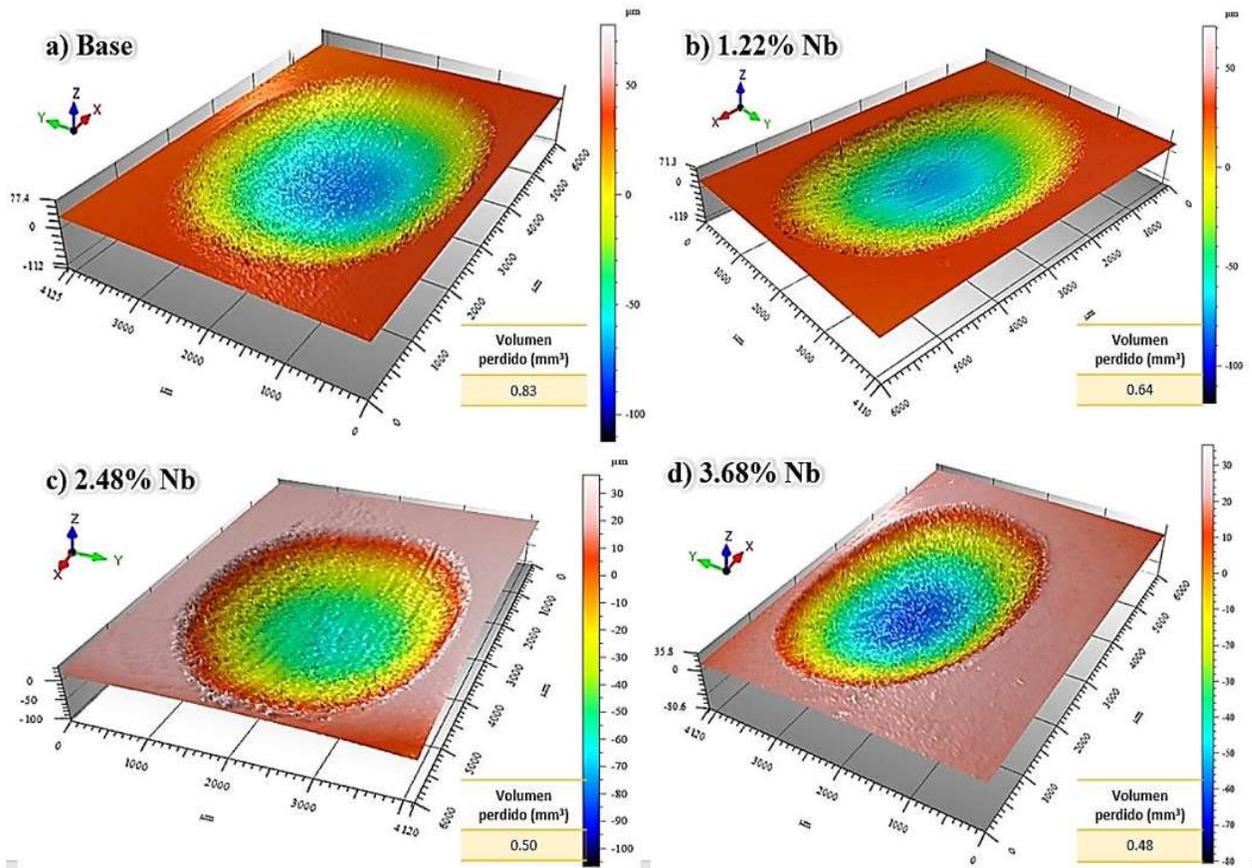


Figura 4.39 Resultados de perfilometría óptica con una carga de 52 N de las muestras solidificadas de manera estática en condiciones de colada; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.

De la Figura 4.39 se puede observar que la muestra que presentó mejor comportamiento al desgaste por deslizamiento fue la muestra con mayor porcentaje de Nb, esto se puede observar perfectamente en la profundidad y tamaño de la huella la cual es más pequeña, al contrario, la huella de desgaste más profunda se presentó en la aleación sin Nb. De acuerdo a la profundidad y el tamaño de las huellas se midió el volumen perdido para cada una de las muestras con las diferentes cargas. La Figura 4.40 muestra la tasa de desgaste de las aleaciones solidificadas de manera estática en condiciones de colada y tratadas térmicamente en función del contenido de Niobio.

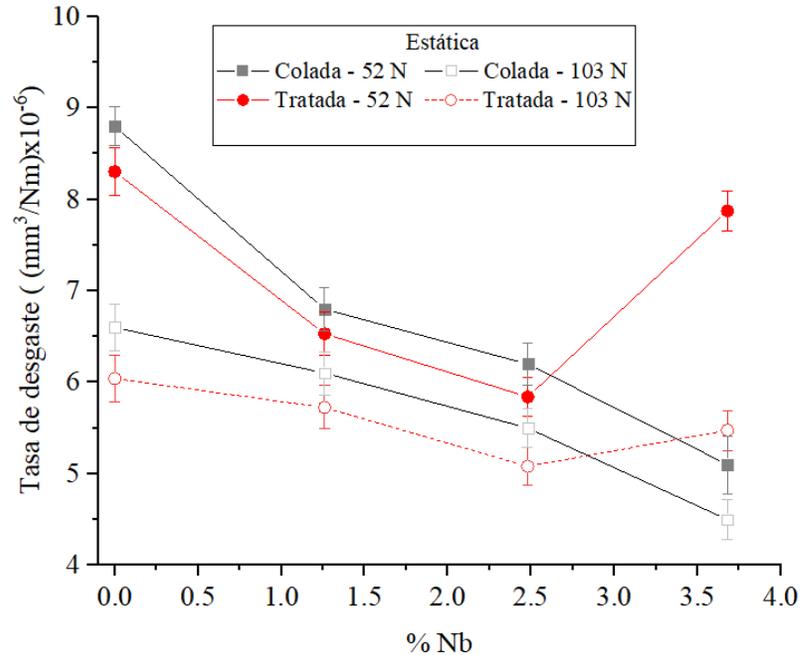


Figura 4.40 Tasa de desgaste de las aleaciones solidificadas estáticamente.

De manera general, en la gráfica de la Figura 4.40 se puede observar que las muestras en condiciones de colada, la tasa de desgaste disminuye con el contenido de Nb esto se ve reflejado en ambas cargas (52 N y 103 N), sin embargo, existe una menor tasa de desgaste con cargas de 103 N lo que se le pudiera atribuir la formación de una capa protectora de óxido. Es bien conocido que el incremento de la carga, genera un incremento localizado de la temperatura. Este efecto térmico incrementará la cinética de formación de la capa de óxido (Fe_2O_3), que a su vez, esta fungirá como capa protectora del metal base y generará una disminución en la fricción del sistema, generando menores tasas de desgaste [74]. En efecto se puede observar el impacto del Nb ya que la muestra que presentó menor tasa de desgaste en condiciones de colada fue la aleación con 3.68 % Nb.

Por otro lado, las muestras tratadas térmicamente presentan la misma tendencia que las muestras en condiciones de colada en cuanto a la tasa de desgaste en función en el contenido de Nb, sin embargo, se puede observar que para la muestra tratada térmicamente con 3.68 % de Nb hubo un incremento en la tasa de desgaste y que la aleación que presentó una mejor resistencia al desgaste fue la muestra con 2.48 % Nb.

Por otro lado, la Figura 4.41 muestra las huellas de las aleaciones solidificadas dinámicamente, así el volumen perdido en mm^3 con cargas de 52 N.

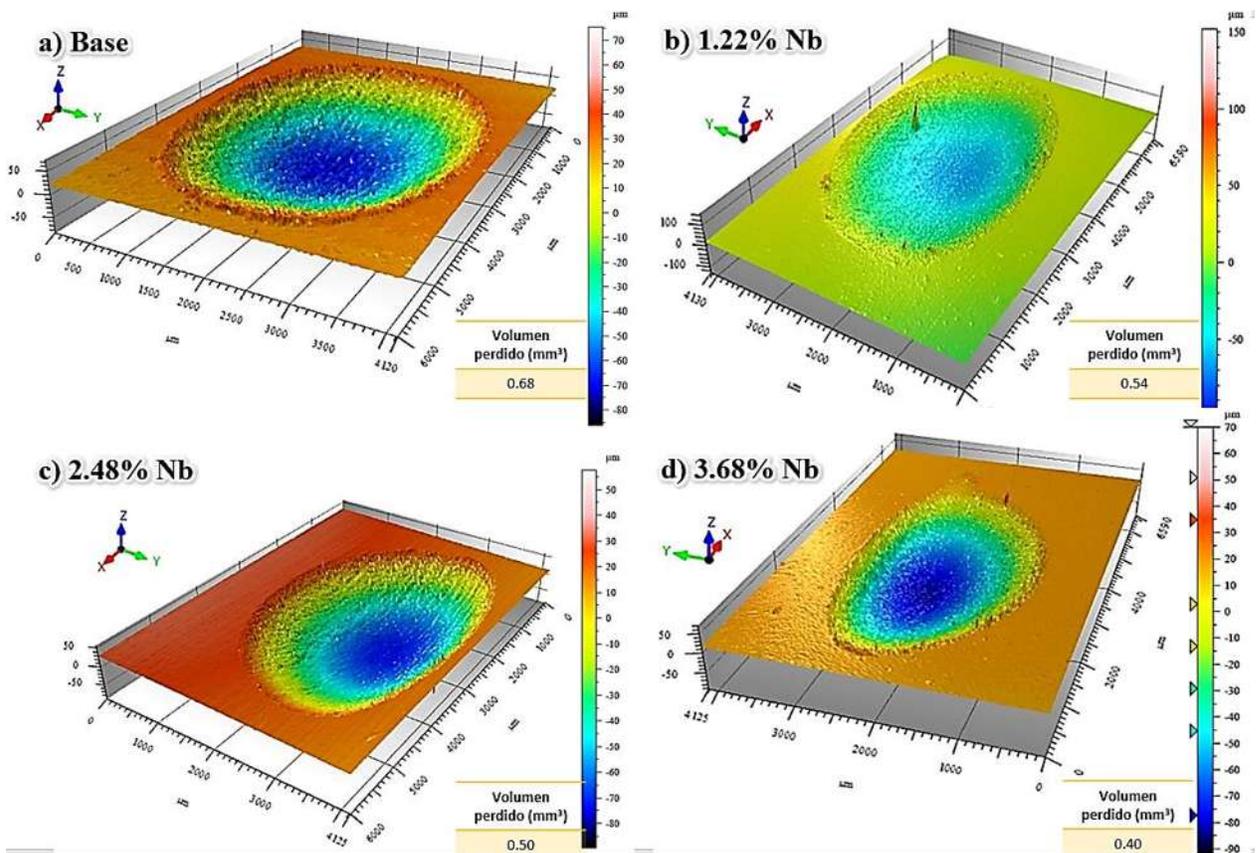


Figura 4.41 Resultados de perfilometría óptica con una carga de 52 N de las muestras en condiciones de colada solidificadas de manera dinámica; a) aleación base, b) 1.22 % Nb, c) 2.48% Nb y d) 3.68% Nb.

Las aleaciones solidificadas de manera dinámica en condiciones de colada presentaron un comportamiento frente al desgaste similar a las muestras solidificadas estáticamente, sin embargo, la pérdida de volumen es menor; por ejemplo, bajo una carga de 52 N la muestra con 3.68 % Nb presentó una pérdida de volumen de 0.40 mm^3 mientras que la muestra sin contenido de Nb tuvo una pérdida de volumen de 0.68 mm^3 . En la Figura 4.42 se muestra la tasa de desgaste de las aleaciones solidificadas de manera dinámica en condiciones de colada y tratadas térmicamente en función en el contenido de Nb.

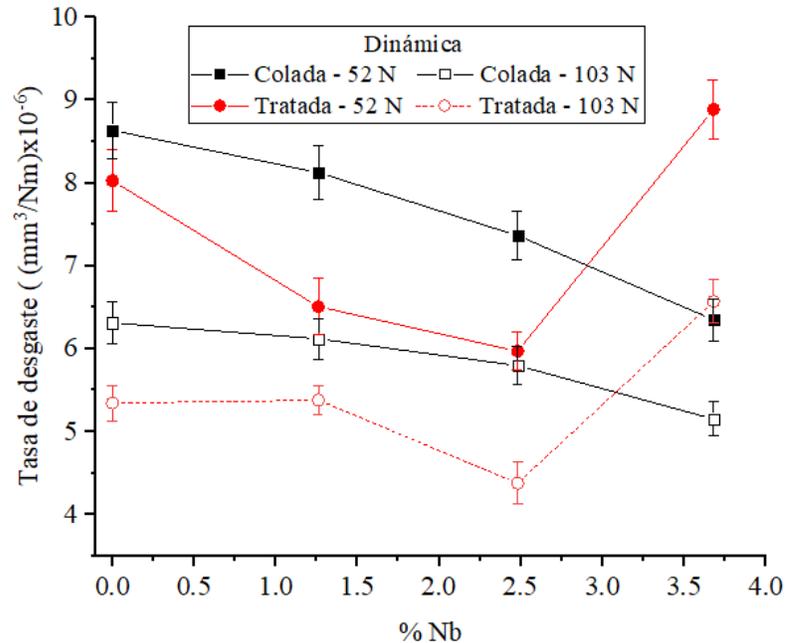


Figura 4.42 Tasa de desgaste de las aleaciones solidificadas dinámicamente.

Comparando las aleaciones solidificadas de manera estática y las aleaciones solidificadas de manera dinámica de las Figuras 4.40 y 4.42, respectivamente, se observa una tendencia a disminuir al aumentar el contenido de Nb en condiciones de colada con cargas de 52 y 103 N. De la misma manera se observa que la aleación base, 1.46 y 2.48 % Nb en condiciones de tratamiento térmico presentan los valores más bajos en la tasa de desgaste los cuales se encuentran por debajo de 8.3×10^{-6} mm/Nm utilizando una carga de 52 N y 5.4×10^{-6} mm/Nm con una carga de 103 N, mientras que las aleaciones en condiciones de colada la tasa de desgaste se encuentra en un rango de 8.8×10^{-6} a 5.5×10^{-6} mm/Nm. Lo anterior se asocia a la transformación de la matriz que proporciona un mayor fortalecimiento y mayor dureza en las aleaciones tratadas térmicamente en comparación con las de condición de colada [75]. Sin embargo, este comportamiento no fue el mismo en las aleaciones con contenidos de 3.68 % Nb que fueron sometidas al tratamiento térmico de desestabilización, debido a que, después del tratamiento térmico la matriz queda tan empobrecida en carbono que se transforma a martensita con bajo contenido de carbono y/o ferrita; la cual es muy detrimento para la resistencia al desgaste.

En la Figura 4.43 a) se presentan huellas de desgaste de la aleación 2.48 % Nb en condiciones de colada y 4.43 b) tratadas térmicamente solidificadas de manera dinámica, se puede observar que el volumen de desgaste es más profundo en la aleación en condiciones de colada, lo cual corrobora que la aleación tratada térmicamente presenta una huella más pequeña, y por lo tanto, la tasa de desgaste es menor.

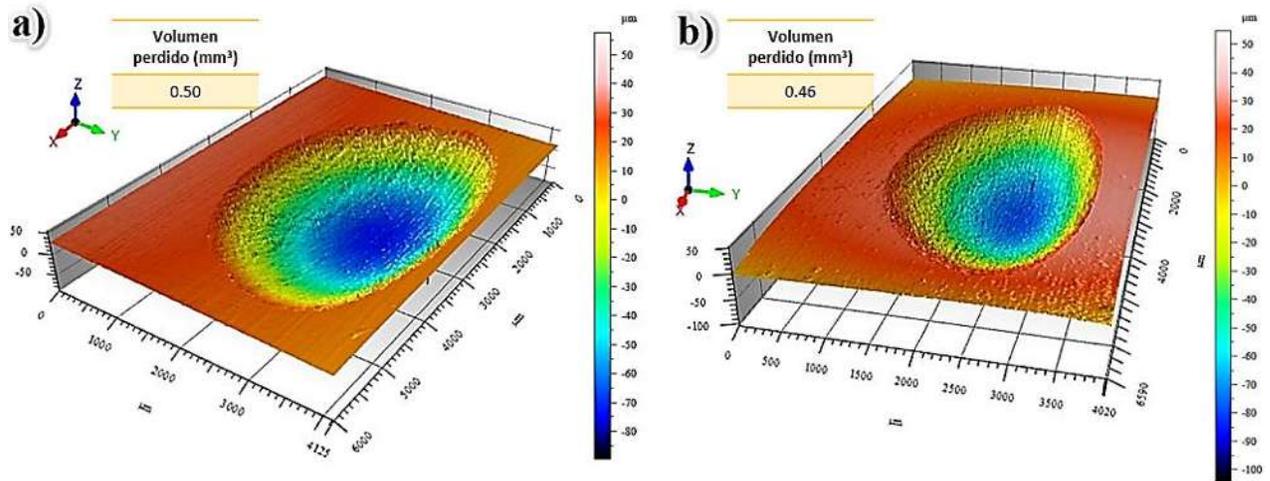


Figura 4.43 Resultados de perfilometría óptica que permiten observar la profundidad de la huella de desgaste en la aleación 2.48 % Nb solidificadas de manera dinámica, **a)** condiciones de colada y **b)** con tratamiento térmico.

De acuerdo a las Figuras 4.40 y 4.42 la aleación con 2.48 % Nb en condiciones de colada como tratada térmicamente presentan los valores de las tasas más bajas de desgaste, lo cual se relaciona con un coeficiente de fricción más bajo como se observa en la Figura 4.31, lo que genera menor contacto entre metal-metal, que conduce a una menor pérdida de volumen, este menor contacto metal-metal se debe al desarrollo de una capa de óxido más gruesa como ya se había mencionado anteriormente.

Algunos autores han reportado y explicado la importancia que tiene la matriz sobre la resistencia al desgaste [2, 5, 11], debido a que la matriz protege la fase carburo contra la fractura durante el deslizamiento, para el caso de la aleación con 3.68 % Nb la capa de óxido resultó más protectora gracias a la buena resistencia de la matriz. Como se ha mencionado anteriormente los carburos duros en los hierros blancos alto cromo proporcionan una alta resistencia al desgaste, sin embargo, la matriz también es un factor importante. Por ejemplo, si se tiene una matriz lo suficientemente

resistente para soportar las fuerzas tangenciales esta generará un buen soporte contra la fractura a la fase carburo y la capa de óxido pasará más tiempo adherida al sustrato aumentando su espesor debido al mayor tiempo de deslizamiento, asimismo, se tendrá una superficie más lisa con un coeficiente de fricción constante y el valor de la tasa de desgaste disminuye. Por otro lado, si la fase matriz es suave y dúctil se deforma plásticamente más rápido y los carburos tienden a agrietarse provocando su desprendimiento de la superficie dejando expuesta a la matriz y aumentando el espesor de la capa de óxido, el cual es más fácil desprenderse. Al desprenderse la capa de óxido del sustrato queda expuesta la superficie. Si la capa de óxido se desprende del sustrato, deja expuesta a la superficie, lo que promueve la formación de una nueva capa de óxido. Esta nueva capa de óxido es delgada y se separa fácilmente del sustrato, provocando el incremento del coeficiente de fricción, lo que conlleva a una alta tasa de desgaste [76]. La Figura 4.44 muestra micrografías del perfil de la huella de desgaste de las aleaciones en condición de colada.

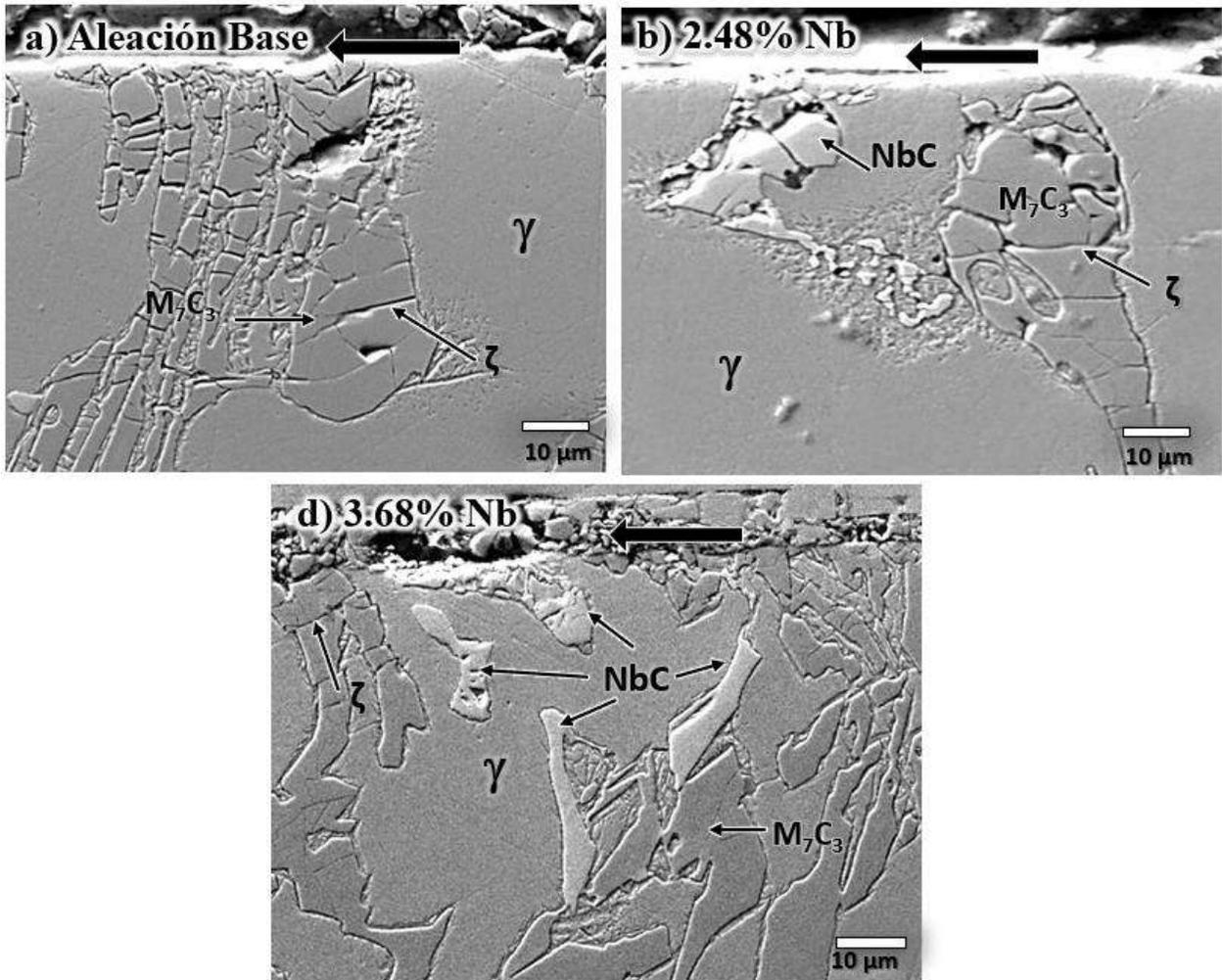


Figura 4.44 Perfil de la huella de desgaste con una carga de 103 N, en condición de colada; a) aleación base, b) 2.48% Nb y c) 3.68% Nb.

De la Figura 4.44 se puede observar el grado de agrietamiento por debajo de la superficie desgastada. La flecha indica la dirección de deslizamiento y el agrietamiento del carburo está indicado por el símbolo ζ .

Algunos autores [68, 73, 75, 77] coinciden en que el agrietamiento de los carburos debajo de la superficie desgastada son la causa de desestabilización de la superficie durante las pruebas de desgaste. Por tal motivo y por la alta dureza que presentan los carburos, estos son los responsables de la resistencia al desgaste de los HBACr.

Asimismo, en la Figura 4.44 se observan las fracturas que sufren los carburos (ζ) debajo de la superficie desgastada posterior al ensayo de desgaste. La naturaleza dura y quebradiza de estos carburos los hace propensos a fracturarse durante las pruebas de desgaste por deslizamiento, lo que desestabiliza la superficie de la aleación y hace que la capa de óxido se separe, lo que causa el agrietamiento del carburo, esto se ha reportado para un HBACr con adiciones de Si por Bedolla-Jacuinde y col. [19].

De acuerdo con diversos autores [5, 12, 20, 40], los carburos del tipo NbC ayudan a reforzar la matriz reduciendo el grado de deformación, por lo que al incrementar el contenido de Nb en las aleaciones la deformación disminuye en gran porcentaje como se puede observar en la Figura 4.44 donde hay mayor grado de agrietamiento en los carburos de la aleación sin contenido de Nb y esta disminuye a medida que se incrementa el contenido de Nb logrando un menor agrietamiento en la aleación con 3.68 % Nb. Esta diferencia también se le atribuye a que las adiciones de Nb logran un efecto de refinamiento en los carburos eutécticos y menos interconectados como se ha mencionado anteriormente.

Por otro lado, la Figura 4.45 muestra micrografías del perfil de la huella de desgaste de las aleaciones tratadas térmicamente. Se puede observar que la aleación con 2.48 % Nb presentó menor agrietamiento en los carburos, lo cual concuerda con los resultados de perfilometría (Figura 4.41 y 4.42).

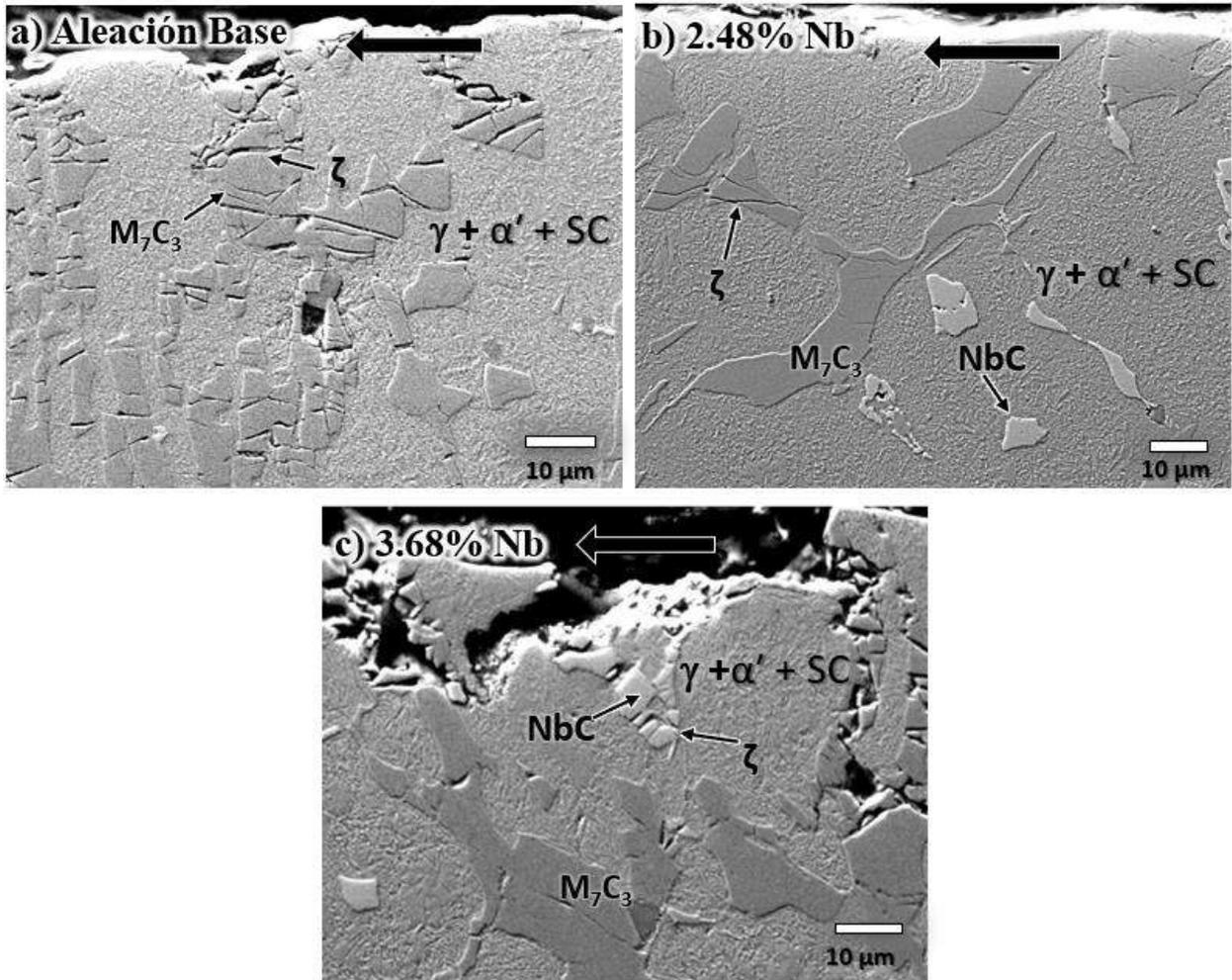


Figura 4.45 Perfil de la huella de desgaste con una carga de 103 N. Tratadas térmicamente; a) aleación base, b) 2.48% Nb y c) 3.68% Nb.

Los resultados de perfilometría indican que después del tratamiento térmico la muestra que presenta una mejor resistencia al desgaste es la aleación con 2.48 % Nb, lo que se le atribuye a una buena precipitación de carburos secundarios después del tratamiento térmico de desestabilización, ya que hay suficiente carbono disuelto en la austenita para la precipitación de los carburos secundarios (Figura 4.24). De acuerdo a lo anterior, los carburos secundarios se encuentran bien distribuidos en la matriz, esta fracción de volumen de carburos son suficientes para endurecer a la matriz, lo que proporciona un buen soporte a los carburos, esto se ve reflejado en una mejor resistencia al desgaste. Fulcher y col. [75] reportan que la función de la matriz debe ser proteger a los carburos contra la flexión debido a las tensiones absorbidas durante las pruebas de desgaste.

Por otra parte, la aleación 3.68 % Nb presenta mayor volumen de carburos NbC como se observa en la Figura 4.14, por lo que se esperaría que su resistencia al desgaste fuera superior al de las otras aleaciones. Sin embargo, esta condición solo se cumple en condiciones de colada mientras que después del tratamiento térmico se presenta mayor tasa de desgaste como se puede observar en la Figura 4.41 y 4.42. Aunque los carburos NbC presentes en la aleación con 3.68 % Nb se encuentran en mayor proporción, la matriz no proporciona suficiente soporte para los carburos eutécticos durante las pruebas de desgaste. Debido a la formación de los carburos NbC, el contenido de carbono disuelto en la matriz es muy poco lo cual no proporciona una adecuada precipitación secundaria después de aplicar el tratamiento térmico de desestabilización [51].

De manera comparativa, la Figura 4.46 muestra el perfil de la huella de desgaste de la aleación con 3.68 % Nb en condiciones de colada y tratada térmicamente, donde se puede observar que la aleación tratada térmicamente presenta mayor daño debajo de la superficie ensayada.

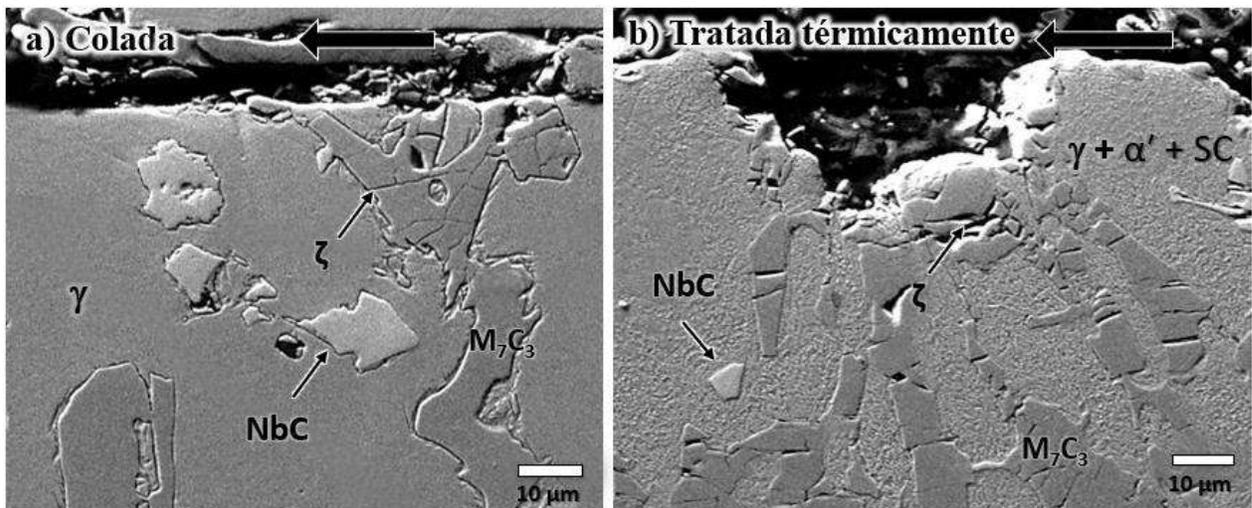


Figura 4.46 Perfil de la huella de desgaste de la aleación 3.68 % Nb; **a)** en condición de colada y **b)** tratada térmicamente.

Como se mencionó anteriormente, la aleación con 3.68 % Nb tratada térmicamente presenta mayor tasa de desgaste y la micrografía de la Figura 4.46b lo corrobora, se observa que hay mayor agrietamiento incluso desprendimiento de los carburos debido a que existe una menor adherencia de la fase carburo en la matriz perlítica, los carburos al ser desprendidos funcionan como partículas

abrasivas dentro del ensayo de desgaste y al tener una matriz suave es más fácil penetrarla y ocasionar mayor pérdida de volumen en el material.

De acuerdo a Torrance y col. [78] uno de los factores que determinan la tasa de desgaste a parte de las propiedades de la aleación es la fragmentación de los carburos, por lo que en la Figura 4.47 y 4.48 se muestra la relación de la tasa de desgaste y la dureza de la aleación en diferentes condiciones, solidificadas de manera estática y dinámica relativamente.

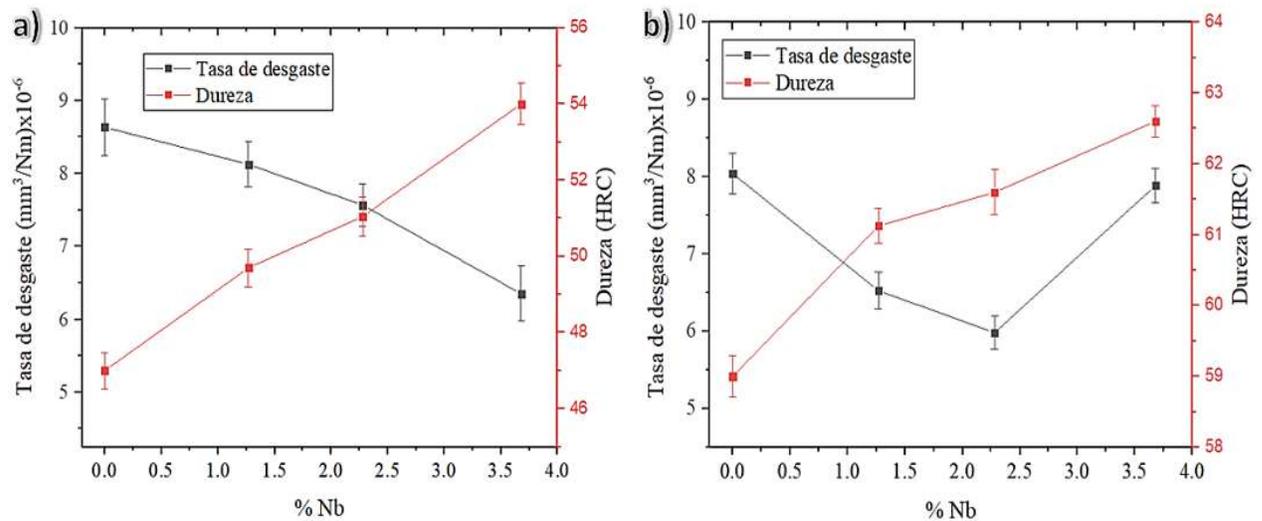


Figura 4.47 Gráfica de la relación en la tasa de desgaste y la dureza de las muestras solidificadas de manera estática con una carga de 103 N, **a)** condición de colada y **b)** tratada térmicamente.

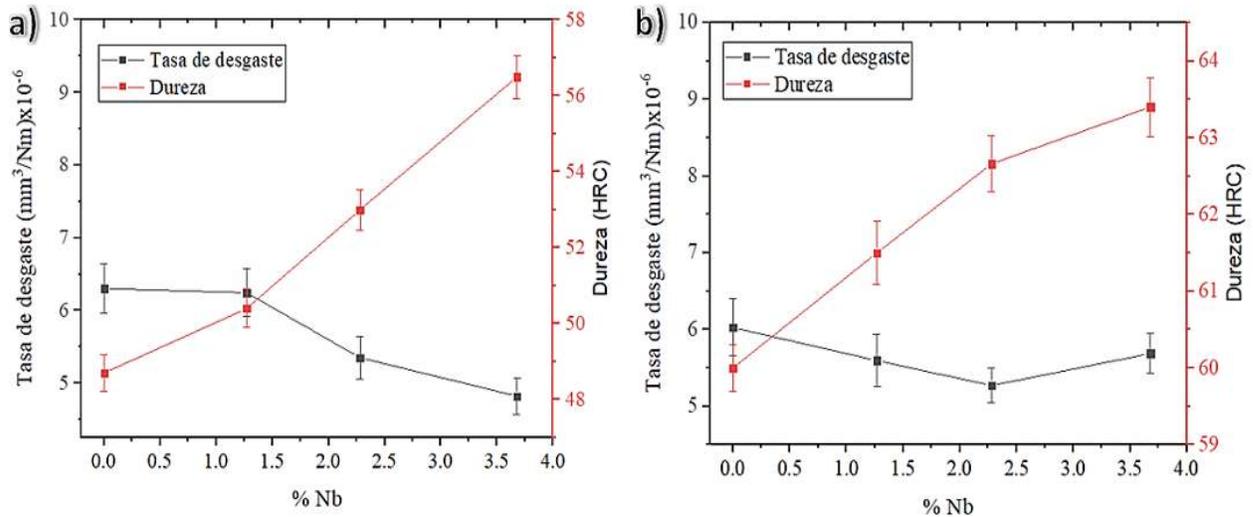


Figura 4.48 Gráfica de la relación en la tasa de desgaste y la dureza de las muestras solidificadas de manera dinámica con una carga de 103 N, a) condición de colada y b) tratada térmicamente

Los resultados obtenidos por perfilometría se relacionan con la dureza y coeficiente de fricción indicando que un material con un menor coeficiente de fricción y mayor dureza presentan mayor resistencia al desgaste [19], como se puede observar en la Figura 4.47a y 4.48a. Sin embargo, este criterio no se cumple para la aleación 3.68 % Nb tratado térmicamente (Figura 4.47b y 4.48b), dado que se observa como al incrementar la dureza, la resistencia al desgaste disminuye. Cabe mencionar que este suceso solo ocurrió en condiciones de tratamiento térmico y para las aleaciones solidificadas de manera estática y dinámicamente. Por lo tanto, como se puede observar en este caso particular, no hay garantía de que las aleaciones de alta dureza proporcionen una mayor resistencia al desgaste porque la dureza no afecta el comportamiento de desgaste, sino que este comportamiento es causado por la protección mecánica que proporciona la matriz al carburo y como se mencionó anteriormente, justamente en esta aleación hubo un empobrecimiento de carbono en la matriz transformando a la fase ferrita, como bien se sabe la ferrita es muy detrimento para la resistencia al desgaste.

Como se puede observar en las gráficas 4.47 y 4.48 el comportamiento en ambas condiciones es similar, sin embargo, la tasa de desgaste es menor en las muestras solidificadas dinámicamente debido al refinamiento provocado en la microestructura.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES.

1. Las adiciones de Nb aumentaron la fase NbC, ya que el Nb es un elemento altamente formador de carburo. Esto generó que la fracción de volumen de los carburos eutécticos (M_7C_3) se redujera del 25 % para la aleación sin Nb al 18 % para el hierro con 3.68 % Nb, debido al consumo del carbono para la formación de partículas de NbC.
2. La adición de niobio resulta en un refinamiento microestructural de un 30 % mayor, por lo que se puede asumir que las partículas de NbC formadas tempranamente actúan como centros de nucleación para la austenita proeutéctica.
3. En los hierros solidificados de manera estática, se observaron carburos NbC notablemente más grandes y carburos eutécticos (M_7C_3) más interconectados embebidos en una matriz austenítica. Se observó la transformación de martensita de forma preferencial en la periferia del carburo eutéctico, debido al empobrecimiento de carbono en esa zona.
4. La solidificación dinámica produjo una disminución considerable del tamaño de las partículas de carburo M_7C_3 y aumento su fracción de volumétrica de 24.5 a 29 % para la aleación base mientras que para la aleación con 3.68% Nb incrementó de 18.4 a 21.2 %, resultado de los movimientos giratorios provocados.
5. Las adiciones de Nb provocaron un aumento de la dureza debido al refuerzo de la matriz con partículas duras de NbC, sin embargo, en las aleaciones solidificadas de manera dinámica hubo un incremento en la dureza de 48.8 a 56.4 HRC en comparación con las aleaciones solidificadas estáticamente las cuales tuvieron valores de 47 a 53.8 HRC. Esto se debe a la modificación de la microestructura debido a la vibración mecánica, donde se ve reflejado un refinamiento de las dendritas y los carburos.
6. Después del tratamiento térmico de desestabilización, se produjo la precipitación de carburos secundarios dentro de la matriz. La matriz se transformó parcialmente en martensita durante el enfriamiento posterior. La presencia de martensita y carburos secundarios aumentó la dureza general de los hierros de un 60 a un 63 HRC a medida que incrementaba el contenido de Nb.
7. La presencia de carburos duros en la aleación y un refinamiento en la microestructura da como resultado un incremento del 35 % en la resistencia al desgaste por deslizamiento, particularmente en condiciones de colada.

8. En condiciones de tratamiento térmico, las muestras presentaron una tasa de desgaste un 10 % menor que las muestras en condición de colada, sin embargo, la aleación con 3.68 % Nb presentó un incremento del 6 % en la tasa de desgaste. Debido a que después del tratamiento térmico la matriz queda tan empobrecida en carbono que se transforma a ferrita; la cual es muy detrimente para la resistencia al desgaste.

Cumplimiento de metas

La mayoría de las metas propuestas se cumplieron satisfactoriamente a excepción de la siguiente:

- Lograr un incremento en la resistencia al desgaste del hierro, por lo menos en un 30% por efecto de la adición de niobio, la aplicación del tratamiento térmico y el proceso de solidificación dinámica.

Esta meta no se cumplió para la aleación con 3.68 % Nb debido a que después del tratamiento térmico de desestabilización la matriz queda empobrecida en carbono y transforma a ferrita, se sabe que esta fase no presenta buena resistencia al desgaste, por lo que la aleación con 3.68 % Nb presentó mayor tasa de desgas

Recomendaciones para trabajo futuro.

Dado el efecto observado por la presencia de niobio y la formación de ese tipo de carburos, sería muy interesante realizar estudios de solidificación centrífuga en este tipo de hierros. Como los carburos de niobio son los primeros en solidificar (al igual que otro tipo de carburos primarios) es muy probable que, mediante una solidificación centrífuga, las partículas primarias en el líquido se puedan segregar hacia una superficie debido a las fuerzas centrifugas. Bajo estas condiciones se puede generar una superficie con un muy alto contenido de carburos duros con una muy alta resistencia al desgaste y el interior con una microestructura más tenaz.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Laird G, Gundlach R B and Röhrig K K. *Abrasion-resistant cast iron handbook. Introduction to AR Cast Irons*. 2000.
- [2] Tabrett C P, Sare I R and Ghomashchi M R. *Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys*. **International Materials Reviews**. 41, 2, 1996.
- [3] Filipović M M. *Iron-chromium-carbon-vanadium white cast irons: Microstructure and properties*. **Hemijska Industrija**. 68, 4, 2014.
- [4] Kesri R and Durand-Charre M. *Phase equilibria, solidification and solid-state transformations of white cast irons containing niobium*. **Journal of Materials Science**. 22, 8, 1987.
- [5] Bedolla-Jacuinde A. *Microstructure of vanadium-, niobium-and titanium-alloyed high-chromium white cast irons*. **International Journal of Cast Metals Research**. 13, 6, 2001.
- [6] Doğan Ö N, Hawk J A and Tylczak J H. *Wear of cast chromium steels with TiC reinforcement*. **Wear**. 250, 1, 2001.
- [7] Guo H M, Zhang A S, Yang X J, Yan M M and Ding Y. *Microstructure Formation and Mechanical Properties of AZ31 Magnesium Alloy Solidified with a Novel Mechanical Vibration Technique*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 45, 1, 2014.
- [8] Elliott R. *Eutectic solidification*. **Materials Science and Engineering**. 65, 1, 1984.
- [9] Laird G and Powell G L. *Solidification and solid-state transformation mechanisms in Si alloyed high-chromium white cast irons*. **Metallurgical Transactions A**. 24, 4, 1993.
- [10] Doğan Ö N, Hawk J A and Laird G. *Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 28, 6, 1997.
- [11] Filipovic M, Kamberovic Z, Korac M and Gavrilovski M. *Correlation of microstructure with the wear resistance and fracture toughness of white cast iron alloys*. **Metals and Materials International**. 19, 3, 2013.
- [12] Filipovic M, Kamberovic Z, Korac M and Gavrilovski M. *Microstructure and mechanical properties of Fe–Cr–C–Nb white cast irons*. **Materials & Design**. 47, 2013.
- [13] A532m A A. *Standard Specification for Abrasion-Resistant Cast Irons*. 2010.
- [14] Bedolla-Jacuinde A, Rainforth M W and Mejía I. *The Role of Silicon in the Solidification of High-Cr Cast Irons*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 44, 2, 2013.
- [15] Flórez B O E, Higuera C O F and Castaño V R A. *Comportamiento microestructural de una fundición blanca al alto rom sometida a ciclos de tratamientos térmico*. **Scientia Et Technica**. XVI, 45, 2010.
- [16] Scandian C, Boher C, De Mello J D B and Rézai-Aria F. *Effect of molybdenum and chromium contents in sliding wear of high-chromium white cast iron: The relationship between microstructure and wear*. **Wear**. 267, 1, 2009.
- [17] Abramov V O, Abramov O V, Bulgakov V N and Sommer F. *Solidification of aluminium alloys under ultrasonic irradiation using water-cooled resonator*. **Materials Letters**. 37, 1998.
- [18] Handbook A. *Metallography and Microstructures*. Edited by GF Vander Voort, ASM **International**. 9, 2004.
- [19] Bedolla-Jacuinde A and Rainforth W. *The wear behaviour of high-chromium white cast irons as a function of silicon and Mischmetal content*. **Wear**. 250, 2001.

- [20] Bedolla-Jacuinde A, Guerra F, Mejia I and Vera U. *Niobium Additions to a 15%Cr–3%C White Iron and Its Effects on the Microstructure and on Abrasive Wear Behavior*. **Metals**. 9, 12, 2019.
- [21] Chicco B and Thorpe W R. *A further determination of the austenite solidus of the Fe-C system*. **Metallurgical Transactions A**. 14, 1, 1983.
- [22] Bedolla-Jacuinde A, Hernández B and Béjar-Gómez L. *SEM study on the M7C3 carbide nucleation during eutectic solidification of high-chromium white irons*. **International Journal of Materials Research**. 96, 12, 2005.
- [23] Wang J, Xiong J, Fan H, Yang H-S, Liu H-H and Shen B-L. *Effects of high temperature and cryogenic treatment on the microstructure and abrasion resistance of a high chromium cast iron*. **Journal of Materials Processing Technology**. 209, 7, 2009.
- [24] Karantzalis A E, Lekatou A, Kapoglou A, Mavros H and Dracopoulos V. *Phase Transformations and Microstructural Observations During Subcritical Heat Treatments of a High-Chromium Cast Iron*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 21, 6, 2012.
- [25] Abu-Dheir N, Khraisheh M, Saito K and Male A. *Silicon morphology modification in the eutectic Al–Si alloy using mechanical mold vibration*. **Materials Science and Engineering: A**. 393, 1, 2005.
- [26] Pillai R M, Biju Kumar K S and Pai B C. *A simple inexpensive technique for enhancing density and mechanical properties of Al • Si alloys*. **Journal of Materials Processing Technology**. 146, 3, 2004.
- [27] Zhiguo Z, Chengkai Y, Peng Z and Wei L. *Microstructure and wear resistance of high chromium cast iron containing niobium*. **China Foundry**. 11, 3, 2014.
- [28] Chirita G, Stefanescu I, Soares D and Silva F S. *Influence of vibration on the solidification behaviour and tensile properties of an Al–18wt%Si alloy*. **Materials & Design**. 30, 5, 2009.
- [29] Karantzalis A E, Lekatou A and Diavati E. *Effect of destabilization heat treatments on the microstructure of high-chromium cast iron: a microscopy examination approach*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 18, 8, 2009.
- [30] Powell G L F and Laird G. *Structure, nucleation, growth and morphology of secondary carbides in high chromium and Cr-Ni white cast irons*. **Journal of Materials Science**. 27, 1, 1992.
- [31] Dupin P, Saverna J and Schissler J M. *A Structural Study of Chromium White Cast Irons.(Retroactive Coverage)*. **Transactions of the American Foundrymen's Society**. 90, 1982.
- [32] Skoblo T, Vishnyakova E, Mozharova N, Dubrov V and Bondin R. *Increasing the quality of rolling rolls of high-chromium cast iron by high-temperature heat treatment*. **Metal Science and Heat Treatment**. 32, 10, 1990.
- [33] Gasan H and Erturk F. *Effects of a destabilization heat treatment on the microstructure and abrasive wear behavior of high-chromium white cast iron investigated using different characterization techniques*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 44, 11, 2013.
- [34] Maratray F. *Choice of appropriate compositions for chromium-molybdenum white irons*. **AFS Trans**. 79, 1971.
- [35] Bonny K, De Baets P, Ost W, Huang S, Vleugels J, Van Der Biest O, Liu W and Lauwers B. *Influence of Surface Finishing Operations on the Reciprocating Sliding Friction and*

- Wear Response of WC Based Cemented Carbides. Advanced Tribology.* Berlin, Heidelberg. Luo J, Meng Y, Shao Tand Zhao Q. 435-436. 2010.
- [36] Hutchings I and Shipway P. *Tribology: friction and wear of engineering materials.* Butterworth-heinemann. 2017.
- [37] Bhansali K J and Miller A E. *The role of stacking fault energy on galling and wear behavior. Wear.* 75, 2, 1982.
- [38] Correa R, Bedolla-Jacuinde A, Zuno-Silva J, Cardoso E and Mejía I. *Effect of boron on the sliding wear of directionally solidified high-chromium white irons. Wear.* 267, 1, 2009.
- [39] Maratray F and Poulalion A. *Austenite Retention in High-Chromium White Irons.(Retroactive Coverage). Transactions of the American Foundrymen's Society.* 90, 1982.
- [40] Filipovic M, Kamberovic Z, Korac M and Jordovic B. *Effect of Niobium and Vanadium Additions on the As-Cast Microstructure and Properties of Hypoeutectic Fe–Cr–C Alloy. ISIJ International.* 53, 12, 2013.
- [41] Jiang W, Fan Z, Chen X, Wang B and Wu H. *Combined effects of mechanical vibration and wall thickness on microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloy produced by expendable pattern shell casting. Materials Science and Engineering: A.* 619, 2014.
- [42] Chen J, Chen X and Luo Z. *Effect of mechanical vibration on microstructure and properties of cast AZ91D alloy. Results in Physics.* 11, 2018.
- [43] Appendino P, Crivellone G, Mus C and Spriano S. *Dynamic solidification of sand-cast aluminium alloys. Metallurgical Science and Tecnology.* 20, 1, 2002.
- [44] Pîrvulescu C and Bratu C. *Mechanic vibrations generation system and effect on the casting alloys solidification process.* 72, 2010.
- [45] Gencalp S and Saklakoglu N. *Effects of Low-Frequency Mechanical Vibration and Casting Temperatures on Microstructure of Semisolid AlSi8Cu3Fe Alloy. Arabian Journal for Science and Engineering.* 37, 8, 2012.
- [46] Sánchez-Cruz A, Bedolla-Jacuinde A, Guerra F V and Mejía I. *Microstructural modification of a static and dynamically solidified high chromium white cast iron alloyed with vanadium. Results in Materials.* 7, 2020.
- [47] Nofal A, Reda R, Ibrahim K M and Hussein A. *Structural Refinement of 15%Cr-2%Mo White Irons. Key Engineering Materials.* 457, 2011.
- [48] De M D P. *Conocimiento general de las normas astm para los ensayos de dureza rockwell. Manual de Mecánica de Sólidos.*
- [49] Blau P J and Budinski K G. *Development and use of ASTM standards for wear testing. Wear.* 225, 1999.
- [50] Powell G and Laird G. *Structure, nucleation, growth and morphology of secondary carbides in high chromium and Cr-Ni white cast irons. Journal of MaterialsScience.* 27, 1992.
- [51] Bedolla-Jacuinde A, Arias L and Hernández B. *Kinetics of secondary carbides precipitation in a high-chromium white iron. Journal of Materials Engineering and Performance.* 12, 4, 2003.
- [52] Olufemi A F and Ademola I S. *Effects of Melt Vibration During Solidification on the Mechanical Property of Mg-Al-Zn Alloy.* 2012.

- [53] Cardoso-Legorreta E, Arenas Flores A and García F L. *Effect of mechanical vibration during the solidification process of an aluminium alloy A356*. **Advanced Materials Research**. 14-18, 2014.
- [54] Albertin E, Ambrozio Filho F, Fuoco R, Goldenstein H and Sinatora A. *Ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste abrasivo*. **Anais**. 1985.
- [55] Sun L-Y, Liu X, Xu X, Lei S-W, Li H-G and Zhai Q-J. *Review on niobium application in microalloyed steel*. **Journal of Iron and Steel Research International**. 29, 10, 2022.
- [56] Topçu O and Übeyli M. *On the microstructural and mechanical characterizations of a low carbon and micro-alloyed steel*. **Materials & Design**. 30, 8, 2009.
- [57] Gu Y, Qiao G-Y, Wu D-Y, Liao B and Xiao F-R. *Precipitation kinetics of Nb carbonitride in austenite and acicular ferrite and its effect on hardness of high-Nb steel*. **Materials Chemistry and Physics**. 183, 2016.
- [58] Fiset M, Peev K and Radulovic M. *The influence of niobium on fracture toughness and abrasion resistance in high-chromium white cast irons*. **Journal of Materials Science Letters**. 12, 1993.
- [59] Oliveira C G and Pinheiro I P. *Effect of Niobium on the Microstructure of High Chromium White Cast Iron*. **MRS Online Proceedings Library**. 1816, 1, 2016.
- [60] He-Xing C, Zhe-Chuan C, Jin-Cai L and Huai-Tao L. *Effect of niobium on wear resistance of 15% Cr white cast iron*. **Wear**. 166, 2, 1993.
- [61] Wang J, Zuo R L, Sun Z P, Li C, Liu H H, Yang H S, Shen B L and Huang S J. *Influence of secondary carbides precipitation and transformation on hardening behavior of a 15 Cr–1 Mo–1.5 V white iron*. **Materials Characterization**. 55, 3, 2005.
- [62] Guitar M A, Suárez S, Prat O, Duarte Guigou M, Gari V, Pereira G and Mücklich F. *High Chromium Cast Irons: Destabilized-Subcritical Secondary Carbide Precipitation and Its Effect on Hardness and Wear Properties*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 27, 8, 2018.
- [63] Lothongkum G, S R and Wangyao P. *Effect of heat treatment conditions on dynamic parameters of secondary carbide precipitation in centrifugally cast iron-base superalloy*. **Acta Metallurgica Slovaca**. 11, 2005.
- [64] Efremenko V G, Chabak Y G and Brykov M N. *Kinetic Parameters of Secondary Carbide Precipitation in High-Cr White Iron Alloyed by Mn-Ni-Mo-V Complex*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 22, 5, 2013.
- [65] Kim C K, Lee S and Jung J-Y. *Effects of heat treatment on wear resistance and fracture toughness of duo-cast materials composed of high-chromium white cast iron and low-chromium steel*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 37, 3, 2006.
- [66] Abdel-Aziz K, El-Shennawy M and Omar A A. *Microstructural characteristics and mechanical properties of heat treated high-Cr white cast iron alloys*. **Int. J. Appl. Eng. Res**. 12, 2017.
- [67] Guerra F V, Bedolla-Jacuinde A, Mejía I, Zuno-Silva J and Cardoso-Legorreta E. *Effect of Copper Additions on Secondary Carbide Precipitation in High Chromium with Cast Iron*. Pérez Campos R, Contreras Cuevas A and Esparza Muñoz R A. **Characterization of Metals and Alloys**. 61-81. 2017.
- [68] Bedolla-Jacuinde A, Correa R, Quezada J G and Maldonado C. *Effect of titanium on the as-cast microstructure of a 16% chromium white iron*. **Materials Science and Engineering: A**. 398, 1-2, 2005.

- [69] Jacuinde A B and Rainforth W M. *The wear behaviour of high-chromium white cast irons as a function of silicon and Mischmetal content*. **Wear**. 250, 2001.
- [70] Wang H and Yu S. *Influence of heat treatment on microstructure and sliding wear resistance of high chromium cast iron electrosag hardfacing layer*. **Surface and Coatings Technology**. 319, 2017.
- [71] Rainforth W M, Leonard A J, Perrin C, Bedolla-Jacuinde A, Wang Y, Jones H and Luo Q. *High resolution observations of friction-induced oxide and its interaction with the worn surface*. **Tribology International**. 35, 11, 2002.
- [72] Tejyan S, Lal C, Ror C K and Singh V. *Influence of marble waste reinforcement on mechanical properties and sliding wear behavior of an aluminium alloy metal matrix composite*. **Journal of Engineering Research**. 2023.
- [73] Bedolla-Jacuinde A, Guerra F V, Mejía I, Zuno-Silva J and Rainforth M. *Abrasive wear of V–Nb–Ti alloyed high-chromium white irons*. **Wear**. 332-333, 2015.
- [74] Zhang Q, Jiang Z Y, Wei D B, Zhu H T, Chen Z X, Han J T and Xie G L. *Interface adhesion during sliding wear in cast iron after hot deformation*. **Wear**. 301, 1, 2013.
- [75] Fulcher J, Kosel T and Fiore N. *The effect of carbide volume fraction on the low stress abrasion resistance of high Cr-Mo white cast irons*. **Wear**. 84, 3, 1983.
- [76] Fernández I and Belzunce F J. *Wear and oxidation behaviour of high-chromium white cast irons*. **Materials Characterization**. 59, 6, 2008.
- [77] Radulovic M, Fiset M, Peev K and Tomovic M. *The influence of vanadium on fracture toughness and abrasion resistance in high chromium white cast irons*. **Journal of Materials Science**. 29, 1994.
- [78] Torrance A A. *The correlation of abrasive wear tests*. **Wear**. 63, 2, 1980.