



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS Y
MATERIALES**

**“EFECTO DE LA ADICION DE TUNGSTENO EN HIERRO BLANCO ALTO-
CROMO PARA MEJORAR SU RESISTENCIA AL DESGASTE”.**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

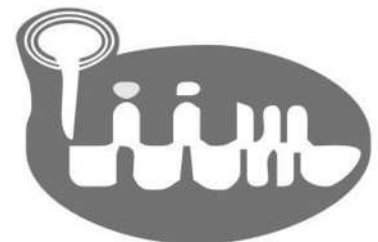
**MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA:

ING. EDUARDO CORTES CARRILLO

ASESOR:

DOCTOR OF PHILOSOPHY ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE



MORELIA, MICHOACÁN

ENERO DEL 2015

INDICE

Resumen	5
I. INTRODUCCION.....	7
Justificación	8
Objetivos.....	9
Objetivos particulares	9
Hipótesis.....	9
II REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 Hierros fundidos	10
2.1.1 Fundición gris	11
2.1.2 Fundición dúctil.....	12
2.1.3 Fundición blanca	13
2.1.4 Fundición maleable	13
2.1.5 Hierros fundidos aleados	14
2.2 Hierros blancos de alta aleación	15
2.2.1 Hierros resistentes a la corrosión.....	15
2.2.2 Hierros resistentes a temperaturas elevadas	15
2.2.3 Hierros blancos resistentes a la abrasión y al desgaste.....	16
2.3 Clasificación de los hierros blancos resistentes a la abrasión.	16
2.3.1 Hierros blancos perlíticos	17
2.3.2 Hierros aleados al cromo-níquel o Ni-Cr (M_3C)	17
2.3.3 Hierros aleados al cromo-níquel 4 (M_7C_3)	18
2.3.4 Hierros blancos especiales (M_xC)	18
2.3.5 Hierros blancos alto cromo (M_7C_3)	19
2.4 Hierros blancos alto cromo.....	19

2.4.1 Solidificación de los hierros blancos alto-cromo	20
2.4.2 Carburos eutécticos	21
2.4.3 Elementos de aleación	22
2.5. Tratamientos térmicos para hierros blancos	28
2.5.1 Desestabilización de la austenita	29
2.6 Comportamiento al desgaste.....	31
2.6.1 Mecanismos de desgaste.....	31
III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	33
3.1 Fabricación del material	33
3.2 Seccionamiento de barras.....	34
3.3 Tratamientos térmicos	34
3.4 Caracterización	35
3.4.1 Preparación metalográfica de las muestras.....	36
3.4.2 Cuantificación de los carburos eutécticos	36
3.4.3 Identificación y cuantificación de las otras fases presentes	37
3.5 Dureza y microdureza.....	37
3.6 Ensayo de desgaste	37
IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
4.1 Fabricación del material	39
4.2 Microestructura en condiciones de colada.....	39
4.3 Efecto del tungsteno	42
4.3.1 Efecto del tungsteno en el volumen de carburos eutécticos	52
4.3.2 Aumento en la dureza	55
4.4 Estructura después del tratamiento térmico.....	58
4.4.1 Austenita retenida después de T.T.....	62
4.4.2 Medición de dureza y microdureza después de T.T.	63

4.5 Comportamiento al desgaste abrasivo.....	65
V Conclusiones.....	71
Referencias	72

Resumen

El presente trabajo estudia el efecto de la adición de tungsteno en un hierro blanco alto cromo con diferentes porcentajes de tungsteno, así como el efecto del tungsteno sobre la precipitación de carburos secundarios. Para este estudio se utilizaron seis diferentes composiciones 0.0, 0.65, 1.4, 2, 4.2 y 10.33 % en peso de tungsteno. Se realizaron tratamientos térmicos a 850, 900 y 950 °C, para cada composición y se utilizaron tiempos de permanencia de 60 minutos para generar la precipitación de carburos secundarios. Por último se sometió cada probeta a pruebas de desgaste, dureza y microdureza, antes y después del tratamiento de desestabilización. La caracterización se realizó mediante microscopía óptica (MO), electrónica de barrido (MEB), análisis de imagen, microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y como difracción de rayos X (DRX). Se obtuvo un aumento en la dureza del material a medida que se incrementó el contenido de tungsteno logando la mayor dureza y resistencia al desgaste para la aleación con mayor contenido de tungsteno y tratado térmicamente a 850°C.

PALABRAS CLAVE: AUSTENITA EUTECTICO ABRACIÓN
DESETABILIZACIÓN Y PRECIPITACIÓN

Abstract

This paper studies the effect of the addition of tungsten in high chromium white iron with different percentages of tungsten and tungsten effect on the precipitation of secondary carbides. For this study, six different compositions were used 0.0%, 0.5%, 1%, 2%, 5% and 10.33% by weight of tungsten. Heat treatments were performed at 850, 900 and 950 ° C for each composition and exposure times were used from 60 minutes. Finally each specimen was subjected to wear testing, and microhardness hardness before and after treatment of destabilization. The characterization was performed using optical microscopy (OM), scanning electron (SEM) image analysis, microanalysis by energy dispersive spectroscopy (EDS) and as X-ray diffraction (XRD). As the tungsten content increases in the iron was obtained an improvement in the wear behavior, thus having the tungsten carbide precipitation reinforced soft austenite matrix, improving wear resistance.

KEYWORDS: AUSTENITE EUTECTIC ABRACIÓN DESETABILIZACIÓN AND PRECIPITATION

I. INTRODUCCION

Los hierros blancos alto-cromo son aleaciones ferrosas con contenidos de cromo entre 11 y 30% en peso, con 1.8 a 3.6% en peso de carbono, contienen algunos elementos de aleación como molibdeno, manganeso, silicio, níquel, tungsteno y cobre.

En la actualidad se han desarrollado hierros blancos con elementos formadores de carburos en diferentes proporciones, con el fin de obtener una microestructura compuesta de carburos dispersos en una matriz martensítica consecuencia de la transformación de austenita. Las fundiciones blancas alto-cromo han sido consideradas por mucho tiempo, como materia prima para combatir las condiciones de desgaste severo, debido a la excelente resistencia al desgaste, el precio relativamente bajo y su fácil producción [1]. Estos hierros contienen elementos formadores de carburos, tales como Cr, V, Mo y W, su contenido de carbono es mayor al 2% [2, 3].

La estructura de los hierros blancos alto cromo es generalmente constituida por carburos eutécticos (M_7C_3) y una matriz austenita. Algunos investigadores [4, 5] reportan que los carburos eutécticos son de gran dureza y proporcionan una buena resistencia a la abrasión. La estructura austenítica de colada generalmente es sometida a una descomposición por tratamiento térmico para formar una mezcla de martensita y austenita retenida, particularmente se puede conseguir el endurecimiento de la matriz debido a la precipitación de carburos secundarios [2, 5], lo que proporcionara un aumento en la resistencia a la abrasión de estas aleaciones.

Se ha demostrado desde hace tiempo que la resistencia al desgaste de las fundiciones blancas alto-cromo proviene de la interacción mutua entre matriz y carburos. En general, los carburos en la microestructura, dependiendo del tipo, tamaño y distribución, proporcionan la dureza que se requiere para aplicaciones sin degradación de la aleación. El tungsteno, es un fuerte formador de carburos, similar al vanadio, titanio, niobio y circonio; es conocido que estos pueden ayudar a mejorar la resistencia al desgaste en un hierro blanco alto cromo.

En la presente investigación se pretende mejorar la resistencia al desgaste de un hierro blanco alto cromo de composición (15% Cr, 3%C, 0.5% Ni, 0.5% Si, 2% Mo, 1% Mn) mediante la adición de tungsteno como elemento aleante. La adición de tungsteno en una fundición blanca alto-cromo conduce a la formación de carburos del tipo M_6C

(aparentemente solo para muy altos contenidos de tungsteno) que cristaliza como eutéctico disperso en la etapa final de solidificación [6]. Además, algunas investigaciones [1, 2, 6] muestran que la precipitación de carburos secundarios mediante el uso de tratamientos térmicos juegan un papel importante en la determinación de la resistencia al desgaste de estas aleaciones; pero no hay estudios referentes al efecto del tungsteno durante dicha precipitación. También es conocido que, el tungsteno aumenta la dureza de la matriz ya que se presenta parcialmente en solución sólida [7]. Esto podría contribuir a la precipitación secundaria, lo cual es motivo principal de la presente investigación.

Justificación

Este tipo de aleaciones son muy utilizadas en la fabricación de componentes de equipos de trituración, molienda, transporte, bombeo y almacenamiento de minerales en la industria de la minería y de la preparación mecánica de minerales. Es decir, en componentes donde el ambiente es demasiado agresivo desde el punto de vista de desgaste de materiales. Los componentes como martillos, bolas, recubrimientos internos de molinos de molienda, las propelas de bombas y sus carcasas, etc. son sometidos a desgaste abrasivo o bien a desgaste abrasivo combinado con impacto repetitivo. Bajo esas condiciones de desgaste severo, los componentes deben soportar el ambiente de trabajo con un periodo de vida útil económicamente aceptable. Por tal motivo, es necesario diseñar aleaciones que cumplan con estas características de resistencia al desgaste a precio accesible. Como se observará en las conclusiones del presente trabajo, el beneficio del tungsteno solo se ve reflejado en mejora de las propiedades de desgaste y dureza para altos contenidos de este elemento (10% aprox.); el costo de esta ferroaleación es muy alto por lo que no se podría justificar para una aplicación de piezas a nivel industrial. Sin embargo, desde el punto de vista científico, existe poca información acerca del efecto real del tungsteno en este tipo de hierros y la información es nula con respecto al efecto del mismo en la precipitación de carburos secundarios durante el tratamiento térmico de desestabilización que comúnmente se aplica a estos hierros.

Objetivos

Analizar el efecto de la adición de tungsteno (de 0 a 10%) en un hierro blanco alto-cromo de composición nominal según la norma ASTM A532 Clase II tipo B (15% Cr, 3% C, 0.5% Ni, 0.5% Si, 2% Mo, 1% Mn), y evaluar su resistencia al desgaste abrasivo.

Objetivos particulares

- Evaluar la distribución del tungsteno en la estructura del hierro blanco alto-cromo.
- Analizar el efecto del tungsteno en el aumento de la dureza del material.
- Analizar el efecto del tungsteno en la precipitación de carburos secundarios producto de tratamientos térmicos.
- Determinar el contenido de tungsteno que presenta mejor resistencia al desgaste.

Hipótesis.

Para mejorar la resistencia del hierro blanco alto cromo, se adicionan elementos formadores de carburos, por esta razón se presume que la presencia del tungsteno alterará el proceso de solidificación, modificando la matriz austenita y el eutéctico austenita/carburo para generar carburos de alta dureza. Como el tungsteno es un fuerte formador de carburos, se obtendrá una microestructura compuesta de carburos con una extrema dureza, dispersos en una matriz de austenita, la cual al someterla a un tratamiento térmico de desestabilización tendrá gran aumento en dureza como consecuencia de la transformación de la austenita en martensita. La matriz será reforzada con la precipitación de carburos secundarios de cromo, esto aumentara la dureza del material y la resistencia al desgaste abrasivo; se espera que el tungsteno disuelto en la matriz contribuya a la precipitación de carburos secundarios.

II REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hierros fundidos

Los hierros fundidos son una familia de aleaciones con una amplia variedad de propiedades. A diferencia de los aceros que generalmente van hasta el 2% de carbono, los hierros fundidos contienen normalmente del 2 al 6.67% de carbono y de 1 a 3% de silicio, pero como el alto contenido de carbono tiende a fragilizar el hierro fundido, las fundiciones más utilizadas se encuentran en el intervalo de 2 a 4% de carbono. También pueden estar presentes otros elementos aleantes para controlar o variar ciertas propiedades.

Los hierros fundidos son excelentes aleaciones, puesto que funden fácilmente y tienen una alta fluidez. Estos materiales poseen una buena resistencia y dureza, pueden alearse para producir buena resistencia al desgaste, abrasión y corrosión. Sin embargo, los hierros fundidos tienen baja resistencia al impacto y ductilidad y esto limita su utilidad para algunas aplicaciones [8].

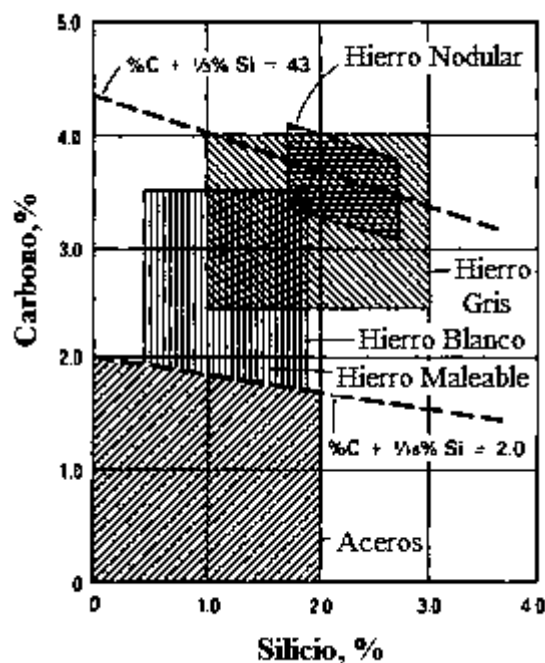


Figura 2. 1 Clasificación de hierros según su composición química [9].

Se pueden clasificar dependiendo de la distribución del carbono en sus microestructuras y composición química, ver figura 2.1.

- Fundición gris
- Fundición dúctil
- Fundición blanca
- Fundición maleable

La fundición aleada se puede considerar dentro de la clasificación anterior, pero algunos autores no la consideran debido a que su composición química se traslapan con los otros hierros y por ello la incluyen en la clasificación anterior.

2.1.1 Fundición gris

Los contenidos de carbono y silicio de la fundición gris varían entre 2.5 a 4.0 y de 1.0 a 3.0%, respectivamente. En la mayoría de las fundiciones grises el grafito aparece en forma de escamas o laminas, dentro de una matriz ferrita o perlita. Estas aleaciones solidifican formando primero austenita primaria. El proceso de grafitización es ayudado por el alto contenido de carbono, la alta temperatura y los elementos de grafitización, sobre todo el silicio. El nombre de la fundición gris se debe al color de la superficie de la fractura, el cual procede de la presencia de estas escamas[10].

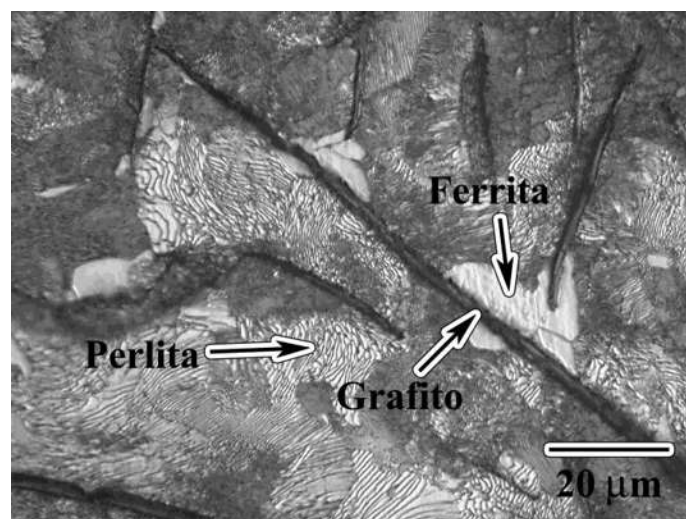


Figura 2. 2 Microestructura de un hierro gris. Hojuelas gráficas en una matriz perlítica con una pequeña cantidad de ferrita (área blancas) atacada químicamente con nital al 2% [11].

La resistencia del hierro gris depende casi por completo de la matriz en que se encuentra incrustado el grafito, la cual se determina por las condiciones de la cementita eutectoide. Si la composición y rapidez de enfriamiento son tales que la cementita eutectoide también grafitiza, la matriz será completamente ferrítica, por otro lado si la grafitización de la cementita eutectoide se evita, la matriz será completamente perlítica.

Mecánicamente las fundiciones grises son frágiles y tienen poca resistencia a la tracción, pero tienen propiedades útiles como la efectividad en el amortiguamiento de energía vibracional y son de un bajo costo, en la figura 2.2 se muestra la microestructura típica de un hierro gris.

2.1.2 Fundición dúctil

Este hierro también conocido como hierro nodular, hierro de grafito esferoidal, es un hierro fundido en el que el grafito, está presente en pequeñas bolas o esferoides. El contenido total de carbono en el hierro nodular es el mismo que el del hierro gris. Las partículas esferoidales de grafito se forman durante la solidificación debido a la presencia de pequeñas cantidades de ciertos elementos como magnesio o cerio, que se adicionan en la cuchara antes del vaciado [10].

La matriz que rodea las esferas de grafito es ferrita o perlita. En estado de colada la matriz es una mezcla ferrita/perlita, pero si se da un calentamiento a 700°C durante varias horas transforma a ferrita. La fundición dúctil es más resistente y dúctil que la fundición gris.

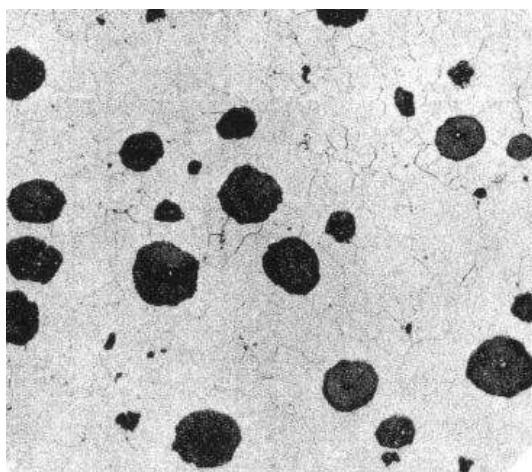


Figura 2. 3 Microestructura típica de una fundición nodular. Muestra esferoides de grafito en una matriz ferrítica. Atacado químicamente con nital al 2% vista a 125X [10].

2.1.3 Fundición blanca

La fundición blanca se forma cuando la mayor parte del carbono se encuentra en forma de carburo y no en forma de grafito. Como el hierro fundido blanco contiene cantidades de cementita relativamente grandes como una red interdendrítica continua, hace a este hierro duro y resistente al desgaste, pero extremadamente frágil y difícil de maquinarse. Los hierros blancos tienen pocas aplicaciones debido a que son muy frágiles y su poca maquinabilidad; más bien se utilizan en casos en que la resistencia al desgaste es lo más importante y el servicio no requiere ductilidad. Una gran cantidad de hierros blancos se utilizan como material de inicio para la manufactura del hierro fundido maleable. En la figura 2.4 se muestra la microestructura de una fundición blanca.

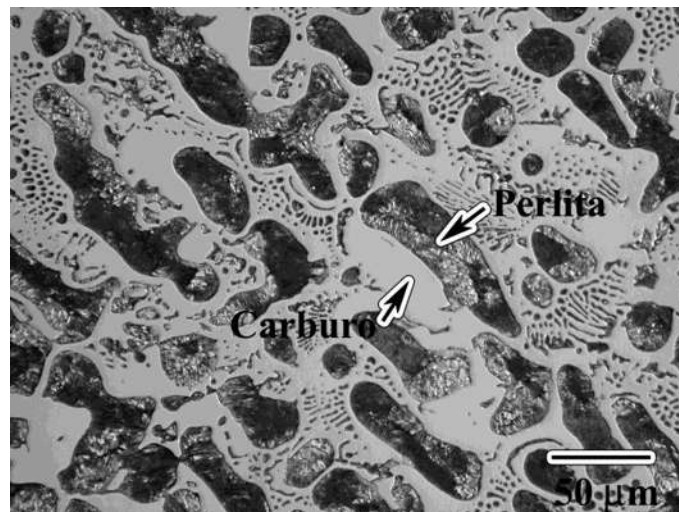


Figura 2. 4 Microestructura de una fundición blanca. Las zonas oscuras son dendritas primarias de austenita transformada (perlita) en una red blanca interdendrítica de cementita [11].

2.1.4 Fundición maleable

La fundición maleable se produce al tratar térmicamente una fundición blanca con una composición de 2.5 % C, 1.5 % Si. El propósito de la maleabilización es convertir todo el carbono combinado presente en el hierro blanco en nódulos irregulares de carbono revenido (grafito) y ferrita.

En la primera etapa del tratamiento la fundición del hierro blanco se calienta lentamente a temperatura entre 900 y 950 °C. Durante el calentamiento la perlita se transforma en

austenita. Después existe una fuerza impulsora para que el carbono precipite fuera de la austenita como grafito libre. La precipitación inicial de un núcleo de grafito agota el carbono de la austenita, y de esta manera se disuelve más de la cementita adyacente, causando un depósito en el núcleo original de grafito. Los núcleos de grafito crecen con una velocidad aproximadamente igual en todas las direcciones y por último aparecen en forma de nódulos o esferoides irregulares, generalmente carbón revenido [10]. Como la grafitización es un proceso lento, las piezas duran expuestas por tiempos prolongados, 20 hr y las piezas grandes pueden requerir hasta 72 hr. La segunda parte del tratamiento es el enfriamiento el cual determinará si la estructura será ferrita o perlita. Si el enfriamiento es lento, el carbono disuelto en la austenita se difunde a las partículas de carbono existente, y la austenita restante se transforma en ferrita. La matriz puede transformarse a perlita si se da un enfriamiento rápido.

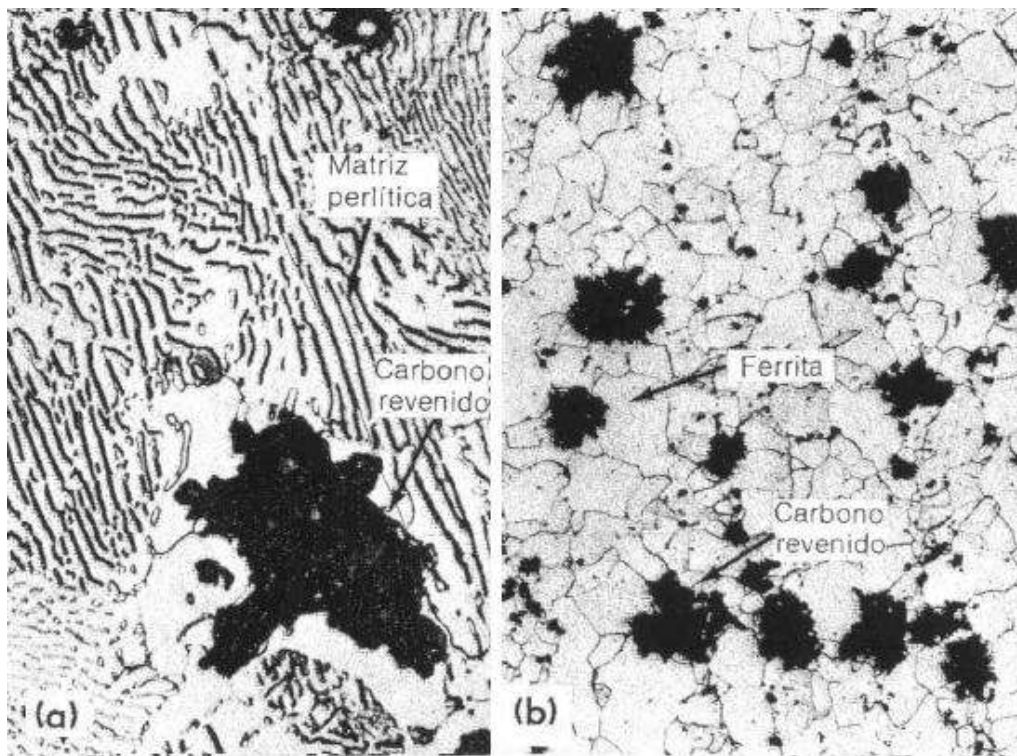


Figura 2. 5 a) hierro perlítico maleable, carbón revenido (negro). Atacado con nital 2% a 500X. b) hierro ferrítico maleable, carbón revenido (negro) en una matriz ferrítica. Atacado con nital al 5%, 100X [10].

2.1.5 Hierros fundidos aleados

Un hierro fundido aleado es aquel que contiene un elemento o elementos de aleación en la cantidad necesaria para producir una modificación en las propiedades físicas y

mecánicas del material. Los elementos de aleación se añaden al hierro fundido para fines especiales (como resistencia a la corrosión, al calor o al desgaste) y para mejorar las propiedades mecánicas. La mayoría de los elementos de aleación en los hierros fundidos aceleran o retardan la grafitización, lo cual es una de las razones importantes de la aleación. Los elementos de aleación más comunes son el cromo, el cobre, el molibdeno, el níquel y el vanadio.

2.2 Hierros blancos de alta aleación

Los hierros blancos de alta aleación se consideran por separado ya que el porcentaje de aleación excede el 3%. Generalmente este tipo de hierros se producen con horno de arco eléctrico o de inducción ya que estos equipos se tienen un mejor control con la temperatura y composición del hierro. Los hierros fundidos blancos y de alta aleación pueden ser clasificados de acuerdo con la ASM [12] como:

- Hierros resistentes a la corrosión
- Hierros resistentes a temperaturas elevadas
- Hierros resistentes a la abrasión y al desgaste

2.2.1 Hierros resistentes a la corrosión

Estos hierros presentan una elevada resistencia al ataque químico lo cual es debido a su alto contenido de aleación. Dependiendo cuál de los tres elementos aleantes- silicio, cromo ó níquel- domine la composición. El hierro puede tener microestructura ferrítica, perlítica, martensítica o austenítica. Dependiendo de su composición, velocidad de enfriamiento y prácticas de inoculación, un hierro resistente a la corrosión puede ser blanco, gris ó nodular, como son:

- Hierros aleados con níquel (13.5-36% Ni)
- Hierros al alto silicio (14-17% Si)

2.2.2 Hierros resistentes a temperaturas elevadas

Combinan la resistencia a la oxidación a alta temperatura así como la resistencia a la degradación microestructural. La resistencia a la oxidación depende principalmente del

alto contenido de aleación y la resistencia a la degradación microestructural depende de la microestructura inicial más la estabilidad de la fase que contiene carbono. Los hierros resistentes a alta temperatura son ferríticos o austeníticos comúnmente en condiciones de colada. El carbono existe predominantemente como grafito, ya sea en forma de esferas u hojuelas, lo cual subdivide a estos hierros en grises ó dúctiles.

- Hierros aleados con níquel (29-32% Ni)
- Hierros al alto silicio (5.0—6.0% Si)
- Hierros aleados con aluminio (20-25% Al)
- Hierros blancos alto cromo (15-35% Cr)

2.2.3 Hierros blancos resistentes a la abrasión y al desgaste

Los hierros blancos aleados ofrecen una considerable versatilidad en sus propiedades, que los hacen útil en aplicaciones donde es necesaria la resistencia a la abrasión. La composición del hierro blanco aleado se selecciona para obtener una distribución determinada en los carburos y una matriz que brinden una vida de servicio elevada y una efectividad de costos. Estos hierros se describen más ampliamente en la siguiente sección.

2.3 Clasificación de los hierros blancos resistentes a la abrasión.

Los hierros blancos de alta aleación están especialmente calificados para aplicaciones de resistencia a la abrasión. Esta propiedad de los hierros blancos alta aleación depende en gran parte a su microestructura, la cual se encuentra compuesta de carburos que proveen de alta dureza al material en una estructura más suave la cual puede ser austenita, perlita, martensita o combinaciones de estas. Los hierros blancos resistentes a la abrasión se clasifican en cinco grupos principales basándonos en su microestructura [13]:

- Perlíticos (Fe_3C)
- Hierros aleados al cromo-níquel o Ni-Cr (M_3C)
- Hierros aleados al cromo-níquel 4 (M_7C_3)
- Especiales (M_xC)
- Hierros blancos alto cromo (M_7C_3)

2.3.1 Hierros blancos perlíticos

Los hierros blancos perlíticos son el tipo de hierro más antiguo, son producidos mediante un enfriamiento rápido contra una superficie fría, formando una red de carburos resistente a la abrasión. La formación de estos carburos es debido a la naturaleza ambivalente del sistema Fe-C, donde el carbono puede precipitar como grafito (estable o fase de equilibrio) o como carburo (metaestable o fase fuera de equilibrio). El enfriamiento rápido da lugar a la reacción metaestable en el sistema Fe-C, este enfriamiento rápido produce la reacción eutéctica que da como resultado austenita y carburo de hierro. El carburo de hierro es conocido como cementita (Fe_3C). Otro nombre para esta mezcla eutéctica de austenita y cementita es ledeburita.

2.3.2 Hierros aleados al cromo-níquel o Ni-Cr (M_3C)

En la industria esta clase de hierros es mejor conocida como Ni-hard, (International Nickel Company, INCO), se refiere a un grupo de hierros de 4 composiciones (Ni-Hard 1, 2, 3, 4) que usan el níquel como principal elemento. Otra importante distinción es el uso de Cr para dar lugar a la formación de carburos en lugar de grafito.

Cuando se usa el cromo, molibdeno o manganeso para estabilizar la fase carburo, el carburo formado es del tipo M_3C el cual es visualmente indistinguible del carburo Fe_3C . Un mayor contenido de Ni y Cr es utilizado para obtener mejores propiedades contra el desgaste.

Estos hierros tienen un costo relativamente bajo debido a su bajo contenido de aleación y a la facilidad de ser colados en una variedad de formas, además de que tienen una alta dureza en condiciones de colada. Esto es resultado de la formación de martensita en lugar de perlita en condiciones de colada, cambio que se debe a la presencia de 3-5% de níquel que permite a la austenita alcanzar la temperatura de inicio de transformación martensítica, evitando la formación de perlita. La transformación de austenita a martensita no es perfecta, así que en condiciones de colada la microestructura de los hierros Ni-Cr estará formada por una mezcla de martensita y austenita.

2.3.3 Hierros aleados al cromo-níquel 4 (M_7C_3)

Debido a las bondades de los hierros Ni-Hard se descubrió otra aleación conocida como Ni-Hard 4. Esta aleación produce carburo del tipo M_7C_3 que está menos interconectado que el M_3C , con lo que se obtiene una mayor dureza así como mayor resistencia. El incremento a un mínimo de 10% de cromo y el contenido de carbono en 1.8% en las aleaciones Ni-Cr lleva a la formación del carburo M_7C_3 . Por otro lado el Ni.Hard 4 es más costoso comparado con el Ni-Hard.

2.3.4 Hierros blancos especiales (M_xC)

Los hierros blancos especiales se distinguen por su alto contenido de elementos aleantes. Los hierros ferríticos alto cromo tienen entre 2% de carbono y 30% de cromo; son utilizados donde se requiere una alta resistencia a la corrosión así como a la abrasión. Su microestructura está compuesta por una matriz similar a un acero inoxidable rodeada por carburos de la forma M_7C_3 .

Los hierros aleados con vanadio presentan carburos eutécticos de la forma M_xC en una matriz ferrítica. Estos hierros forman parte de un subconjunto de los aceros para herramienta, pero por definición las aleaciones ferrosas que contienen más de un 2% de carbono son considerados hierros, además de que presentan una reacción eutéctica durante la solidificación. Estos hierros tienen un elevado costo, lo que limita su uso a aplicaciones en rodillos de laminación en caliente.

Los hierros aleados con niobio contienen carburos de niobio (NbC), los cuales tienen una elevada dureza, pero este material tiene problemas para su fabricación. Por ejemplo, la adición de niobio cambia la fluidez del hierro, ya que los carburos de niobio se forman casi instantáneamente en la fundición, estos carburos impiden que el metal fluya en el molde.

La adición de niobio puede también disminuir su templabilidad debido al empobrecimiento de carbono en la matriz debido a la formación de carburos y puede que éste material no obtenga la dureza deseada [5].

2.3.5 Hierros blancos alto cromo (M_7C_3)

Los hierros blancos alto-cromo son aleaciones ferrosas compuestas principalmente de hierro, carbono y cromo (11-30%), además de elementos aleantes como molibdeno, níquel, manganeso, y silicio. Este tipo de hierros son aleaciones hipoeutécticas, ya que comercialmente se fabrican con un contenido de carbono entre 2.5 y 4 %. La matriz obtenida en condiciones de colada consta de una matriz dendrítica de austenita rodeada de carburo eutéctico de interdendríticos de cromo M_7C_3 .

Los hierros blancos alto cromo se clasifican dentro de los hierros de elevada aleación, (ASTM A532). Presentan una alta templabilidad (susceptibilidad para endurecerse uniformemente en secciones gruesas) debido a la combinación de elementos de aleación.

2.4 Hierros blancos alto cromo

Los hierros blancos alto cromo son aleaciones ferrosas con contenidos de cromo entre 11 y 30% y entre 1.8 y 3.6% de carbono. El alto contenido de cromo en estas aleaciones evita la formación de grafito y estabiliza la fase carburo. También el contenido de níquel, molibdeno, cobre y combinaciones entre elementos como estos evitan la formación de perlita. Por estas razones la microestructura típica consiste de carburos eutécticos en una matriz de austenita. Cuando la resistencia a la abrasión y en algunos casos la resistencia a la corrosión son prioritarias, la familia de los hierros blancos alto cromo son muy buenos candidatos para estas aplicaciones [13]. La mayor aplicación de los hierros blancos alto cromo es en ambiente donde se requiere una alta resistencia al desgaste, como son plantas de energía, plantas industriales de minerales, plantas de fabricación de acero, etc y sus resultados excepcionales de resistencia al desgaste principalmente se debe a su contenido en volumen de carburos de alta dureza [14].

Las combinaciones de aleaciones es muy amplia y muchas fundiciones mejoran mediante variantes en el proceso o en los tratamientos térmicos. En la tabla 2.4.1 se muestra la clasificación según ASTM A532.

Tabla 2.4. 1 Composición química y dureza de hierros blancos alto Cr AR [13].

Elemento de aleación	%C	%Cr	%Mo	%Mn	%Si	%Ni	Dureza Brinell HB(1)
Alto Cr ASTM A532 IIA	2.4-2.8	12	0.5-1.0	0.5-1.5	1.0 max	0.5 max	400-700
Alto Cr ASTM A532 IIB	2.4-2.8	15	0.1-3.0	0.5-1.5	1.0 max	0.5 max	400-700
Alto Cr ASTM A532 IIC	2.8-3.6	15	2.3-3.5	0.5-1.5	1.0 max	0.5 max	400-700
Alto Cr ASTM A532 IID	2.0-2.6	20	1.5 max	0.5-1.5	1.0 max	1.5 max	400-700
Alto Cr ASTM A532 IIE	2.6-3.2	20	1.0-2.0	0.5-1.5	1.0 max	1.5 max	400-700
Alto Cr ASTM A532 IIIA	2.3-3.0	25	1.5 max	0.5-1.5	1.0 max	1.5 max	400-700

(1) la dureza dependerá del tratamiento térmico

2.4.1 Solidificación de los hierros blancos alto-cromo

Para comprender el proceso de solidificación de los hierros blancos alto cromo, es necesario revisar el diagrama Fe-C-Cr el cual da una idea clara de la solidificación dependiendo de la composición química del hierro. En la figura 2.6 se muestra la esquina rica en hierro de ese diagrama ternario. Los hierros blancos comerciales se encuentran en la composición de 1.8 a 3.5 % C y de 12 a 30 % Cr, el proceso de solidificación comienza con la formación de dendritas de austenita primaria, al avanzar la solidificación y disminuir la temperatura el líquido remanente se enriquece de soluto hasta que alcanza la composición eutéctica indicada por la línea U_1-U_2 de la figura 2.6 donde el líquido enriquecido se transforma en eutéctico $\gamma-M_7C_3$ [15]. La matriz ya solidificada está formada por una red de carburos eutécticos del tipo M_7C_3 en una matriz de austenita. Si los contenidos de aleantes son lo suficientemente altos, es posible que la estructura austenítica se retenga hasta temperatura ambiente, sin embargo es común que durante el enfriamiento parte de la austenita se transforme a martensita, lo cual puede ser benéfico ya que la dureza del material será superior a aquella que tendría un material austenítico [16]. Los carburos eutécticos tienen una estructura cristalina hexagonal. Una vez solidificado, la estructura y la morfología de carburo prácticamente no se modifican por tratamientos térmicos posteriores. En cambio, la matriz austenítica de colada es fácilmente modificable por tratamiento térmico para formar una mezcla de

martensita/austenita con pequeños carburos precipitados secundarios dentro de las dendritas de austenita anteriores [17].

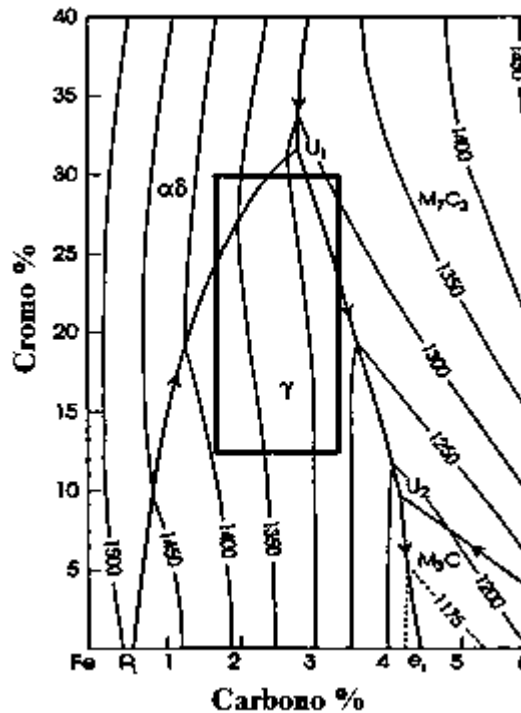


Figura 2. 6 Esquina rica en Fe de la superficie líquida del diagrama metaestable Fe-Cr-C [28].

2.4.2 Carburos eutécticos

La estructura de carburos eutécticos en hierros alto cromo tiene una fuerte influencia por el cromo, ya que este es un elemento formador de carburos. Cuando el contenido de cromo está por encima de un 10-12%, el tipo de carburo eutéctico que se forma cambia de M_3C a M_7C_3 . Para ambos tipos de carburo, el incremento del contenido de cromo en la aleación aumenta la proporción de cromo a hierro en el carburo [7], aumentando también su dureza. Maratray [29] ha sugerido una fórmula empírica para determinar la fracción de volumen de carburo eutéctico (FVC) la cual se muestra en la ecuación 2.1, esta fórmula está basada en los contenidos de cromo y carbono de la aleación con una confiabilidad de $\pm 2.1\%$ FVC.

$$FVC\% = 12.33(\%C) + 0.55(\%Cr) - 15.2 \quad \text{Ec 2.1}$$

Durante mucho tiempo se pensó que la estructura de carburos eutécticos en hierros blancos alto-cromo era una distribución discontinua de barras y placas. Sin embargo, algunas investigaciones [12,13] donde se utilizaron técnicas de ataque profundo para

remover la matriz en hierros blancos alto-cromo y observaciones en microscopio electrónico de barrido, han revelado que la estructura tridimensional de los carburos no es completamente discontinua. A. Wiengmoon y colaboradores [30] encontraron que durante la solidificación eutéctica de un hierro de composición (30% Cr 2.3%C) el carburo M_7C_3 creció como varillas interconectadas de sección hexagonal. Las barras de carburo tienden a crecer juntos a lo largo de sus ejes longitudinales que forman figuras como cuchillas. Pearce [31] encontró que la mayoría de las barras de carburo son huecas y de sección transversal hexagonal, que crecen preferencialmente en la dirección [0001].

2.4.3 Elementos de aleación

Como ya se mencionó anteriormente los hierros blancos son aleaciones hierro-carbono con algunos otros elementos que se encuentran en la composición base y otros se encuentran como aleantes. Los elementos como el Mo, Ni, Si, y Mn se encuentran presentes en los hierros blancos en pequeñas proporciones. El molibdeno es adicionado en cantidades entre 0.5 y 3.5%. Este elemento actúa como supresor de perlita y aumenta la templabilidad, además de que forma carburos [18]. El níquel y el manganeso comúnmente se adicionan en contenidos hasta 2% para mejorar la templabilidad e inhibir la formación de perlita. El níquel es encontrado exclusivamente en las regiones de la matriz, mientras que el manganeso se puede particionar parcialmente en los carburos, reduciendo así su efectividad [11]. El contenido de silicio es comúnmente limitado a 1% ya que contenidos mayores promueven la formación de perlita y disminuye la templabilidad.

Por otro lado se agregan elementos de aleación que tienen por objetivo mejorar alguna propiedad física o mecánica de la aleación. Algunos investigadores [1, 6, 19, 20] han utilizado elementos formadores de carburos como son el Ti, Nb, V, W, Mo con el objetivo de aumentar el volumen de carburos y con ello aumentar la dureza y resistencia. R.J. Chung y colaboradores [21] evaluaron el efecto de Nb, V, B y Mo en un hierro blanco alto cromo con una composición (25 %Cr y 3.5 %C) utilizaron tres composiciones diferentes para evaluar el efecto de cada elemento. Observaron que el V es un fuerte formador de carburos y sirve para refinar la austenita debido a que forma carburos muy finos. Observaron que al aumentar la cantidad de Nb, los carburos primarios M_7C_3 se encuentran en menor proporción y la estructura hipereutéctica con carburos primarios

M_7C_3 fue reemplazado por una mezcla eutéctica de austenita y carburo M_7C_3 . Al igual que V y Nb, la adición de Mo refina la microestructura y el carburos primarios M_7C_3 . Se observa que al modificar el eutéctico austenita/carburo modifica las propiedades de resistencia y dureza. M. Mohammadnezhad y colaboradores [19] adicionaron vanadio en un hierro blanco Ni-hard 4, al agregar V refinaron los carburos de cromo, y la fracción de volumen de carburos se redujo. Después de aumentar el contenido de vanadio en un 2%, la microestructura de hierro se hizo más fina, esto se debe a que el VC puede actuar como sustrato para la nucleación heterogénea del carburo de cromo, y la dureza y la resistencia al desgaste se mejoraron sin reducción de la tenacidad a la fractura.

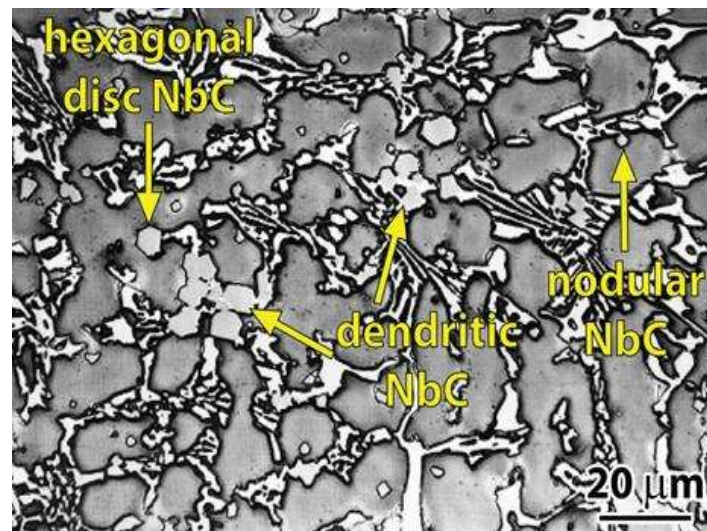


Figura 2. 7 Partículas de NbC en una matriz de austenita con carburo M_7C_3 [22].

En las aleaciones de Fe-Cr-C-Nb que contienen hasta 1% de Nb, se han observado carburos de niobio en forma de pétalo. Según Mirjana Filipovic y colaboradores [22] el carburo NbC se forma antes que el carburo M_7C_3 , lo que causa una reducción de carbono en el baño líquido. Por esta razón el volumen de carburo M_7C_3 es menor con la adición del Nb. Por otro lado el Nb, aumenta el grado de aleación de la austenita con el cromo, aumentando así su templabilidad. Debido a su morfología característica, carburos NbC muestran una mayor resistencia al desgaste y tenacidad que los carburos M_7C_3 . Otros autores [18, 23] coinciden con la formación de los carburos de Nb cuando el metal es todavía líquido; lo que contribuye a ciertos fenómenos como que la aleación de ser hipereutéctica se transforme a hipoeutéctica con incrustados de carburos finos Nb_4C_3 por

la reducción de carbono. Además, los carburos formados pueden promover el refinamiento de la matriz austenítica a través de nucleación heterogénea con la fijación de los granos austeníticos formados a partir de los carburos de Nb_4C_3 . Además la morfología del carburo NbC es de bloque (figura 2.7) lo que contribuye a que se pueden mantener firmemente en la matriz durante el proceso de desgaste.

En las aleaciones de Fe-Cr-C-Nb que contienen hasta 1% de Nb, se han observado carburos de niobio en forma de pétalo. Según Mirjana Filipovic y colaboradores [22] el carburo NbC se forma antes que el carburo M_7C_3 , lo que causa una reducción de carbono en el baño líquido. Por esta razón el volumen de carburo M_7C_3 es menor con la adición del Nb. Por otro lado el Nb, aumenta el grado de aleación de la austenita con el cromo, aumentando así su templabilidad. Debido a su morfología característica, carburos NbC muestran una mayor resistencia al desgaste y tenacidad que los carburos M_7C_3 . Otros autores [18, 23] coinciden con la formación de los carburos de Nb cuando el metal es todavía líquido; lo que contribuye a ciertos fenómenos como que la aleación de ser hipereutéctica se transforme a hipoeutéctica con incrustados de carburos finos Nb_4C_3 por la reducción de carbono. Además, los carburos formados pueden promover el refinamiento de la matriz austenítica a través de nucleación heterogénea con la fijación de los granos austeníticos formados a partir de los carburos de Nb_4C_3 . Además la morfología del carburo NbC es de bloque (figura 2.7) lo que contribuye a que se pueden mantener firmemente en la matriz durante el proceso de desgaste.

Algunos investigadores han estudiado también el efecto del titanio como elemento formador de carburos en hierro blanco alto-cromo, se ha observado que el titanio no actúa como un inoculante para refinar carburos primarios M_7C_3 . En lugar de esto, el titanio reduce el carbono con la formación de dominios de TiC, lo que resulta en un cambio en la microestructura de la aleación de una forma hipereutéctica a una hipoeutéctica [23]. Otras investigaciones [24, 25] han encontrado que los carburos primarios M_7C_3 se refinan gradualmente, y la fracción de volumen de carburo disminuye con el aumento de la concentración de titanio. Todas estas investigaciones coinciden en que el titanio contribuye al aumento de la dureza del material y directamente a la resistencia al desgaste, esto se debe a la formación de pequeñas partículas de TiC duras dentro de la matriz.

El elemento de aleación que se adicionará en esta investigación es el tungsteno. Algunos investigadores han adicionado el tungsteno y evaluado su efecto por ser un fuerte

formador de carburos. Yezhe Lv y colaboradores [1] observaron que al adicionar cromo, molibdeno y tungsteno, mucho del carbono de la austenita en la frontera con los carburos es absorbido durante solidificación eutéctica, por esa razón esa parte de austenita queda empobrecida de carbono.

La falta de carbono en la periferia de la austenita, incrementa la temperatura de la línea de inicio de transformación de la austenita (M_s), la cual permiten la transformación de austenita a martensita durante el enfriamiento posterior. Los carburos de tungsteno que encontraron fueron de la siguiente estequiometría: WC_{1-x} , $W_6C_{2.54}$ y CW_3 en las muestras de colada, y el carburo W_2C aparece después del tratamiento térmico. Ellos observaron que el tungsteno se encuentra distribuido uniformemente tanto en la matriz como en los carburos a diferencia del Cr y Mo que estaban distribuidos mayoritariamente en los carburos, como se puede observar en la figura 2.8. Por lo tanto, el tungsteno presenta un endurecimiento en la matriz y en los carburos.

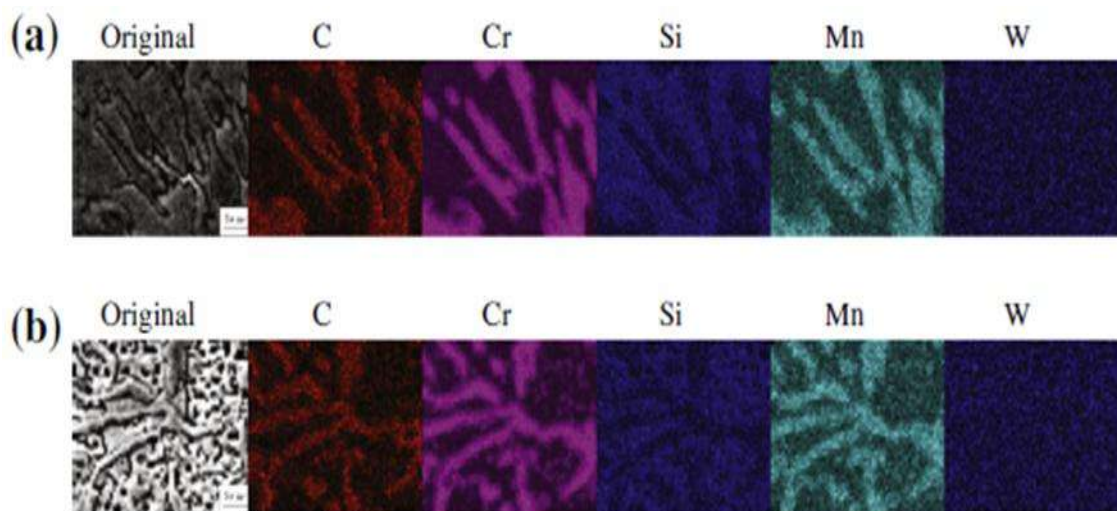


Figura 2. 8 Distribución de los elementos en el hierro alto cromo con contenido de tungsteno de 2.75 %
a) condiciones de colada. b) tratada térmicamente a 1050 °C[1].

La dureza se incrementó ligeramente con el aumento de tungsteno en las muestras hipereutécticas. Este fenómeno se logró debido al refuerzo de la matriz por la dispersión de carburos de tungsteno. Otra investigación [6] obtuvo resultados similares, en una aleación de Fe-Cr-C-W, encontraron cantidades de carburos de tungsteno WC en el dominio de la matriz, en la que la cantidad total de carburos eutécticos aumenta con aumento en el contenido de tungsteno. La resistencia al desgaste está directamente

relacionada con el contenido de tungsteno, y por lo tanto, la pérdida de peso aumenta con la disminución del contenido de tungsteno. Estos resultados se obtuvieron después de 600 hr de prueba de un ensayo de desgaste por deslizamiento a la velocidad de 80 rpm. Por otra parte, el desgaste por erosión y por corrosión se ven disminuidos con un aumento en el volumen del eutéctico (M_7C_3 y $M_{23}C_6$), que es causada por el aumento en el contenido de tungsteno.

D. Heydari y colaboradores [7] observaron la morfología del carburo de tungsteno en una aleación de 21% Cr, 2.8% C y 13% W, el carburo de tungsteno adquiere morfología de espina de pescado (figura 2.9), ellos atribuyen esta forma a la reacción eutéctica ($\gamma + W_6C$), que por lo general se lleva a cabo en la etapa final de la solidificación y se obtiene una forma fina y dispersa.

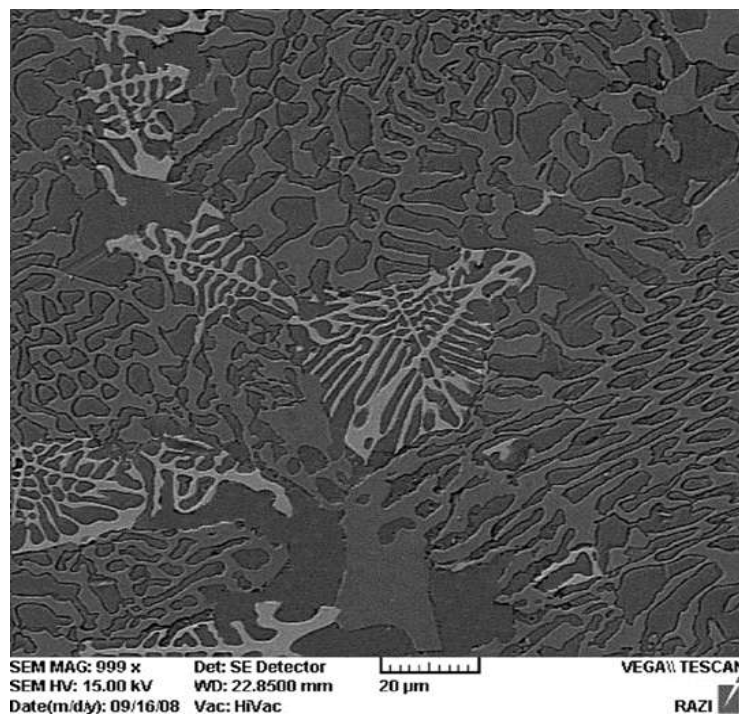


Figura 2. 9 Morfología de carburo de tungsteno espina de pescado [7]

Por otro lado han trabajado con elementos altamente segregantes como el boro y tierras raras como cerio para producir carburos menos interconectados [26-28]. Se ha estudiado la adición de tierras raras para modificar el crecimiento eutéctico en un hierro blanco bajo cromo. Por ejemplo, Qinxiang y colaboradores [29] han encontrado que el carburo es una red continua que se puede cambiar a una estructura de carburos más aislados mediante la adición de tierras raras a un hierro blanco bajo cromo (1,7% de Cr-Ni-4.5%

3% de C). A. Bedolla y colaboradores [28] coincidieron en que el efecto de las tierras raras y Bi también influye en la morfología de los carburos eutécticos. Con la adición de tierras raras y Bi se separa a la interfaz carburo/matriz y suprime el crecimiento de cementita en algunas direcciones, lo cual lleva a una red de carburo menos continua. Trabajos realizados con la adición de cerio en un hierro blanco alto cromo[27], produce un refinamiento en los carburos de este hierro y los carburos primarios M_7C_3 adoptan una forma de esferoides y se encuentra en los carburos primarios el compuesto Ce_2O_2S . Tal inclusión de óxido de cerio pueden actuar como el núcleo heterogéneo del carburo primario M_7C_3 , esto mejora la nucleación y mejora el refinamiento de carburos primarios (figura 2.10).

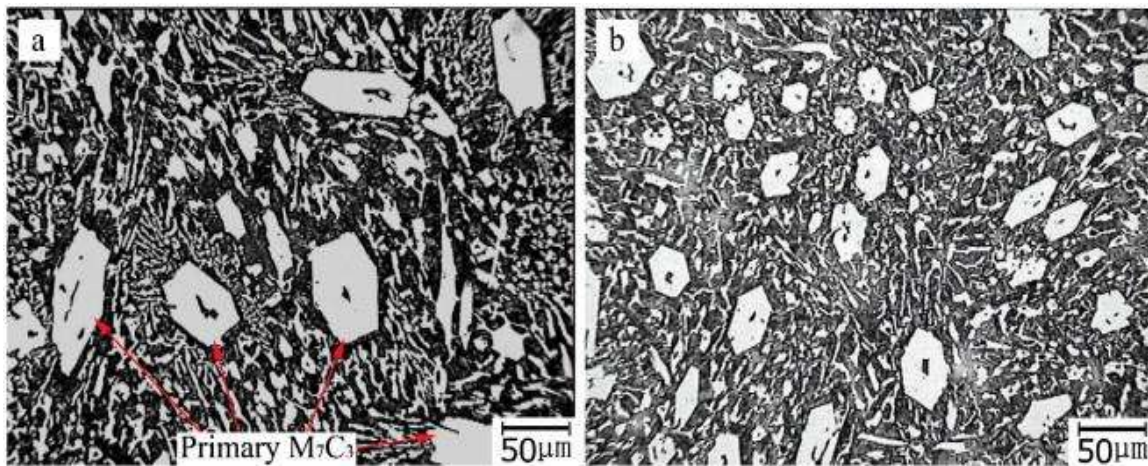


Figura 2. 10 Morfología del carburo M_7C_3 con la adición de cerio [27]

Se han realizado investigaciones [11] adicionando cobre a un hierro blanco alto cromo, donde el cobre tiene un efecto en la precipitación de carburos secundarios. Esta precipitación se prolonga hasta tiempos más largos dando como resultado una matriz saturada de finos carburos secundarios uniformemente distribuidos de tamaño muy pequeño que incrementan la dureza de la matriz. El número de carburos eutécticos aumenta con el incremento del cobre como se observa en la figura 2.11. El efecto descrito es atribuido a la adición del cobre, el cual disminuye la difusión del carbono en la austenita, provocando que los elementos que precipitan de la matriz se desplacen distancias más cortas. Algunos investigadores como Choi y colaboradores [30], han reportado la presencia del cobre en los carburos secundarios, por lo que se cree que el cobre puede estar actuando como nucleante provocando un notable incremento en el número de precipitados.

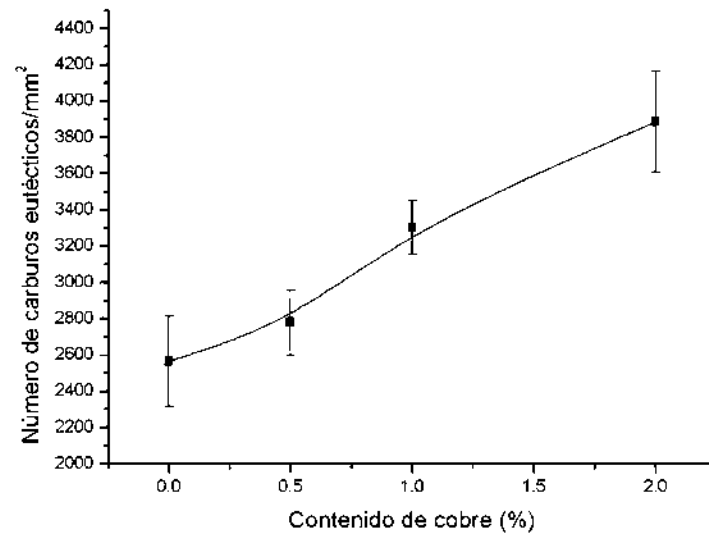


Figura 2. 11 Número de carburos eutécticos por milímetro cuadrado en función del contenido de cobre [11].

2.5. Tratamientos térmicos para hierros blancos

En los hierros blancos alto cromo toman lugar varias transformaciones en el estado sólido, las cuales pueden ocurrir mediante tratamiento térmico. El objetivo principal de la mayoría de los tratamientos térmicos es desestabilizar el alto contenido de aleantes en la austenita, de tal manera que durante el enfriamiento posterior, la austenita se transforme a martensita. Otros tratamientos térmicos tales como sub-críticos o criogénicos, tienen la intención de reducir el contenido de austenita residual en la matriz.

Los hierros blancos en condiciones de colada consiste básicamente en una matriz austenítica y una mezcla eutéctica de austenita/carburo (M_7C_3). Esta microestructura puede ser alterada por diferentes tratamientos térmicos, el principal es la desestabilización de austenita. El objetivo es: (a) La precipitación de carburos secundarios y (b) la transformación de la matriz austenítica primaria a martensita [31].

En una gran mayoría, la austenita no transforma en su totalidad mediante un tratamiento térmico de desestabilización. Debido a esto se presentan contenidos de austenita residual después del ciclo térmico, la cual dependerá de las condiciones a las que se realiza el tratamiento térmico y las características de la aleación y espesores de la pieza, incluso se puede tener hasta 35% de austenita retenida después del tratamiento térmico de desestabilización [32]. Los carburos eutécticos no son afectados a las temperaturas de tratamiento de desestabilización [4].

2.5.1 Desestabilización de la austenita

La matriz austenítica en condiciones de colada contiene carbono disuelto; esta matriz austenítica es estabilizada por los altos contenidos de aleantes como Cr, Ni, Mn, etc.

La principal función del tratamiento térmico de desestabilización de la austenita es reducir el contenido de carbono y cromo por medio de la precipitación de carburos secundarios. Powell y Laird [5] han descrito la reacción que ocurre durante la desestabilización como:



donde γ^* es austenita de más bajo contenido de carbono que la matriz de austenita original γ . Al perder carbono, la temperatura de la transformación de martensita aumenta y la nariz de inicio de la curva se desplaza a la derecha, lo que facilita la transformación martensítica [33]. El tipo de carburos secundarios que se forman depende de la composición de la matriz y de la temperatura de desestabilización. Como la precipitación de carburos secundarios disminuye el exceso de carbono en la austenita, se eleva la temperatura M_s de inicio de la transformación martensítica a un rango por encima de la temperatura ambiente. Por lo tanto, un enfriamiento al aire es generalmente suficiente para producir una matriz predominantemente martensítica y evitar el agrietamiento por temple. El tratamiento térmico comúnmente usado en los hierros blancos alto-cromo comerciales está en el rango de 930 a 1060°C.

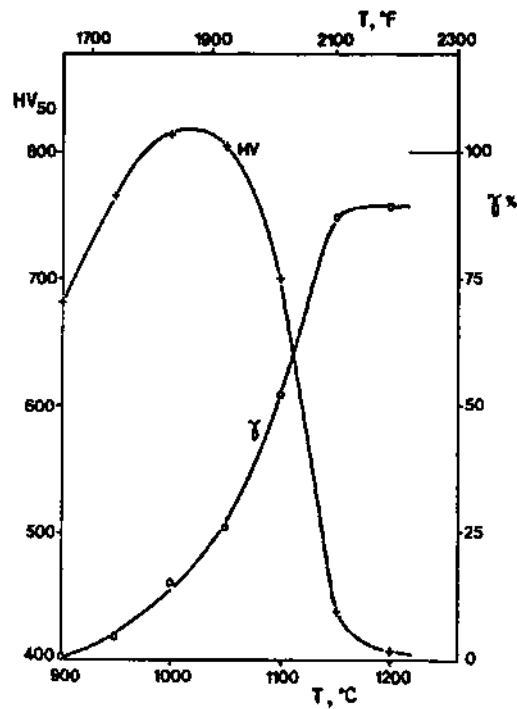


Figura 2.12 Influencia de la temperatura de desestabilización sobre la dureza y el contenido de austenita residual [34].

Según Maratray [35] se debe encontrar una temperatura óptima para obtener una máxima dureza en las estructuras desestabilizadas de hierro blanco alto-cromo, ya que a temperaturas muy altas la solubilidad de carbono en la austenita es mayor, lo cual reduce la energía de activación para la precipitación de carburos secundarios. Por otra parte a temperaturas bajas, la precipitación de carburos secundarios puede ser muy alta reduciendo drásticamente el contenido de carbono en la matriz y por lo tanto la martensita de bajo carbono que se transforme será de una dureza relativamente baja.

Estas tendencias opuestas que se aprecian en los resultados de Maratray y Poulalion [34], se muestran en la figura 2.12, donde se aprecia el efecto de la temperatura de desestabilización sobre el contenido de austenita y la dureza. La temperatura de desestabilización para máxima dureza es dependiente del contenido de elementos aleantes y se cree que aumenta con el contenido de cromo.

2.6 Comportamiento al desgaste

Existen muchas formas en que se desgastan los materiales y estas dependen de los mecanismos de desgaste y las condiciones de cada tribosistema en el que se desempeñan los materiales. Una gran mayoría de estudios realizados con hierros blancos alto cromo, evalúan su resistencia al desgaste bajo condiciones de abrasión, por ser el mecanismo de desgaste predominante en su aplicación en la industria.

2.6.1 Mecanismos de desgaste

El desgaste por abrasión se basa en procesos físicos como micro-surcamiento, micro-corte, micro-fatiga y micro-agrietamiento. La pérdida de material desgastado dependerá del proceso que se de en mayor proporción y esto dependerá de las condiciones del tribosistema y las propiedades físicas y mecánicas de los materiales en desgaste. Se ha propuesto una expresión simple para el volumen de material removido durante la abrasión de dos cuerpos por la acción de una partícula abrasiva cónica la cual es representada por la siguiente ecuación 2.3:

$$\frac{W_v}{s} = \frac{2 \cdot \tan \alpha}{\pi} \cdot \frac{F_N}{H} \quad \text{Ec 2.3}$$

Donde W_v es la pérdida de volumen debido al desgaste (gramos), s es la distancia de deslizamiento (metros), F_N la carga normal de la partícula cónica (newton), H la dureza de la superficie en desgaste α el ángulo de ataque de la partícula abrasiva.

Bajo condiciones de desgaste abrasivo los carburos de gran volumen tienden a fracturarse ya que no pueden disipar los esfuerzos soportados, por lo que es mejor tener carburos de menor tamaño y menos interconectados. La fractura de carburos genera grietas que desestabilizan la estructura del material por debajo de la superficie, en estas condiciones la presencia de carburos pequeños y uniformemente distribuidos han demostrado mejorar la resistencia al desgaste. En condiciones de desgaste de bajo esfuerzo, incrementando el volumen y el tamaño de los carburos eutécticos aumenta considerablemente la resistencia al desgaste. La matriz también juega un papel de suma importancia, puede desempeñar un papel como soporte de los carburos que son los que va a estar expuestos al mayor desgaste, en otros casos la matriz también está expuesta al desgaste y existe la posibilidad de que desgaste selectivamente quedando los carburos protegidos y muy susceptibles a la fractura. Por otro lado es importante tomar en cuenta el fenómeno de endurecimiento de

la matriz por deformación, ya que esto define el grado al que la matriz puede mantener los carburos sin fracturarse.

Se han utilizado una gran variedad de ensayos para evaluar la resistencia al desgaste abrasivo de los hierros blancos alto cromo. Entre los ensayos más utilizados se encuentran pin-on-ring [36], rueda abrasiva [37, 38], ensayos de rayadura [39, 40], erosión por medio de arena y shot-peening [41]. Para cada ensayo se utilizan condiciones estandarizadas, de carga aplicada, dimensiones de probeta, distancias de deslizamiento y tiempo de ensayo, y se mide la pérdida de masa debido a la abrasión.

En las aleaciones hipoeutécticas de hierro blanco, los carburos eutécticos pueden constituir hasta un 35 % en su microestructura, y se dice que son los principales responsables de la excelente resistencia al desgaste abrasivo de este tipo de aleaciones.

Bajo condiciones de desgaste de bajo esfuerzo, se ha observado [22, 42] que el aumento en el volumen de carburos aumenta la resistencia a desgaste. Fulcher y colaboradores [42] observaron en ensayos de desgaste utilizando (SiO_2) como abrasivo, las regiones de la matriz se desgastan preferentemente, dejando a los carburos eutécticos soportar la mayor carga de las partículas abrasivas. Bajo condiciones de alto esfuerzo, el efecto de incremento de volumen de carburo eutéctico es dependiente también del carburo utilizado. Si se utiliza sílice, que es más suave que el carburo M_7C_3 en los hierros blancos alto cromo, la resistencia al desgaste incrementa con el aumento de carburos eutécticos [43], cuando se utiliza abrasivos de mayor dureza como alúmina o carburo de silicio, el aumento en el volumen de carburos eutécticos puede verse poco reflejado en el aumento en la resistencia al desgaste y en algunos casos puede ser perjudicial. La orientación de los carburos eutécticos también es un factor de suma importancia en la resistencia al desgaste de los hierros blancos alto cromo. Dogan y Hawk [44] reportan un mejor comportamiento en el desgaste para estructura donde hay una orientación preferencial de los carburos eutécticos en paralelo a la superficie desgastada. Durante los procesos de desgaste se han observado fractura en los carburos lo cual produce un gran desprendimiento de carburos, lo que contribuye a mayor pérdida de material por desgaste abrasivo.

III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Fabricación del material

La fabricación del material se realizó en un horno de inducción con capacidad para 30 kilogramos. Se utilizaron materiales de alta pureza para obtener 6 coladas de 2.5 kg con composición nominal del hierro blanco de 15%Cr, 3%C, 2%Mo, 0.5%Ni, 0.5% Si, 1% Mn y 0, 0.5, 1, 2 ,5 y 10% de tungsteno, respectivamente. La aleación base que se tomó como materia prima es una aleación conocida como Sorel, su composición se muestra en la tabla 3.1

Tabla 3. 1 Composición de la aleación Sorel

Elemento	Carbono	Azufre	Fósforo	Silicio	Manganeso	Hierro
Contenido % en peso	3.99	0.005	0.007	0.168	0.008	95.822

Se utilizaron níquel, silicio, manganeso y cromo (99.9% de pureza) y ferro-molibdeno con (64% Mo) y ferro-tungsteno (76.7% W). Para el balance de la carga se tomaron en consideración las pérdidas de material por oxidación, las cuales son un 20% para el cromo, 10% para el molibdeno, 10% para el silicio, 10% para níquel, 10% para el manganeso y 25% para el carbono.



Figura 3. 1 Horno de inducción y colada de la aleación en molde de arena.

Para el proceso de fusión y colada se cargó un crisol de carburo de silicio con sored en el horno de inducción (figura 3.1). Una vez líquido el metal se adicionó los elementos de aleación, dando tiempo suficiente para la disolución de cada una de las aleaciones, alcanzando una temperatura de 1450 °C se procedió a vaciar en moldes de arena de donde se obtuvieron barras.

3.2 Seccionamiento de barras.

Las barras fueron seccionadas con disco abrasivo con refrigeración de agua en abundancia para evitar en gran medida daño superficial en la estructura del material. Se cortaron 1 muestra de 1.5 cm de longitud para la caracterización del material en condiciones de colada y muestras de las mismas dimensiones para tratamientos térmicos figura 3.2. Posteriormente se cortaron muestras de 3 cm de largo para realizar los ensayos de desgaste.



Figura 3. 2 Cortadora de disco abrasivo y probetas antes de cortar y después.

3.3 Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos de desestabilización de la fase austenita y precipitación de carburos se realizaron en una mufla de calentamiento por medio de resistencia eléctrica y atmosfera al aire. Se colocarán 2 probetas por cada composición. Se realizaron 3

tratamiento térmicos. Se utilizaron 3 diferentes temperaturas de empape (850, 900 y 950 °C), una vez alcanzada la temperatura, se dio una permanencia de 60 minutos, seguido de un enfriamiento al aire para todos los casos (figura 3.3).

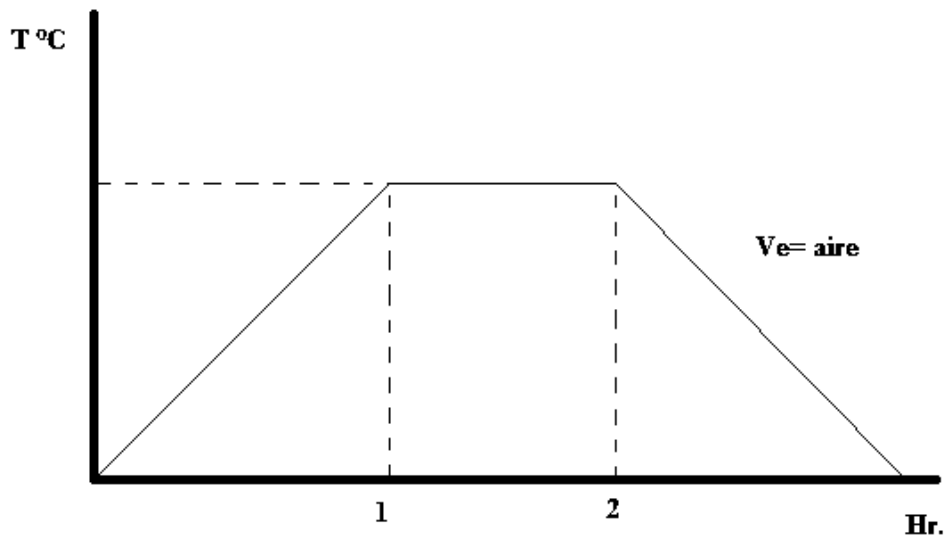


Figura 3. 3 Ciclo térmico.

3.4 Caracterización

La caracterización del material en condiciones de colada se realizó por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un equipo marca *Jeol* modelo 6400, microanálisis por espectrometría de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (DRX) y el uso del programa sigma scan 5 para análisis de imágenes.

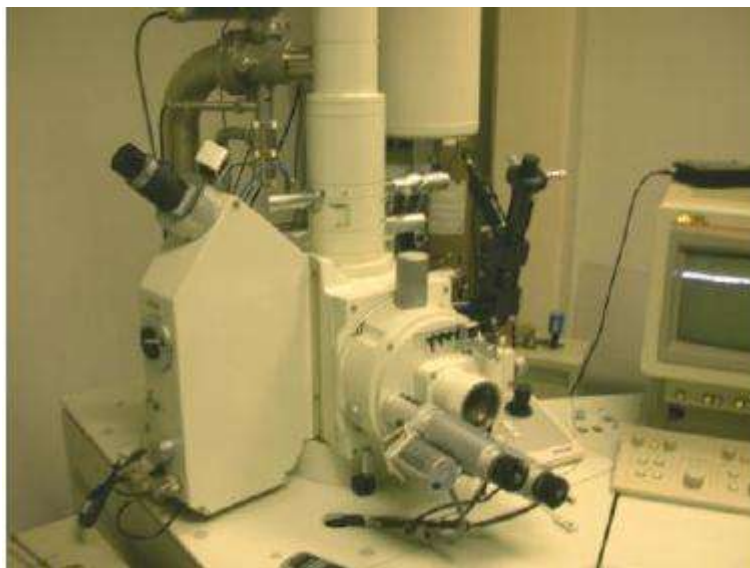


Figura 3. 4 Microscopio electrónico de barrido Jeol 6400 utilizado para la caracterización del material.

3.4.1 Preparación metalográfica de las muestras

Las muestras se prepararon metalográficamente, por desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio (grados 80 a 2000). Posteriormente fueron sometidas a un pulido utilizando un paño de nylon y pasta de diamante de $6\mu\text{m}$ como abrasivo, lubricante de la marca *buehler* y alcohol. Finalmente se procedió a un pulido fino con pasta de diamante de $1\mu\text{m}$. Una vez pulidas las probetas, se atacaron con dos reactivos diferentes dependiendo del propósito. Reactivo vilella (5 ml HCl, 1 g de ácido pícrico, 100 ml etanol) por espacio de 20 segundos para revelar la estructura, o con una solución de (50 ml de FeCl_3 más 20 ml de HCl en 930 ml de etanol), por espacio de 24 horas para un ataque profundo. Este último reactivo corroe excesivamente la matriz y no daña los carburos, de manera que la estructura bajo el microscopio óptico muestra un alto contraste entre carburos y matriz.

3.4.2 Cuantificación de los carburos eutécticos

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 500 magnificaciones de las muestras sometidas a ataque profundo, con lo cual se logró un alto contraste, se utilizó el programa Sigma scan 5 figura 3.5.

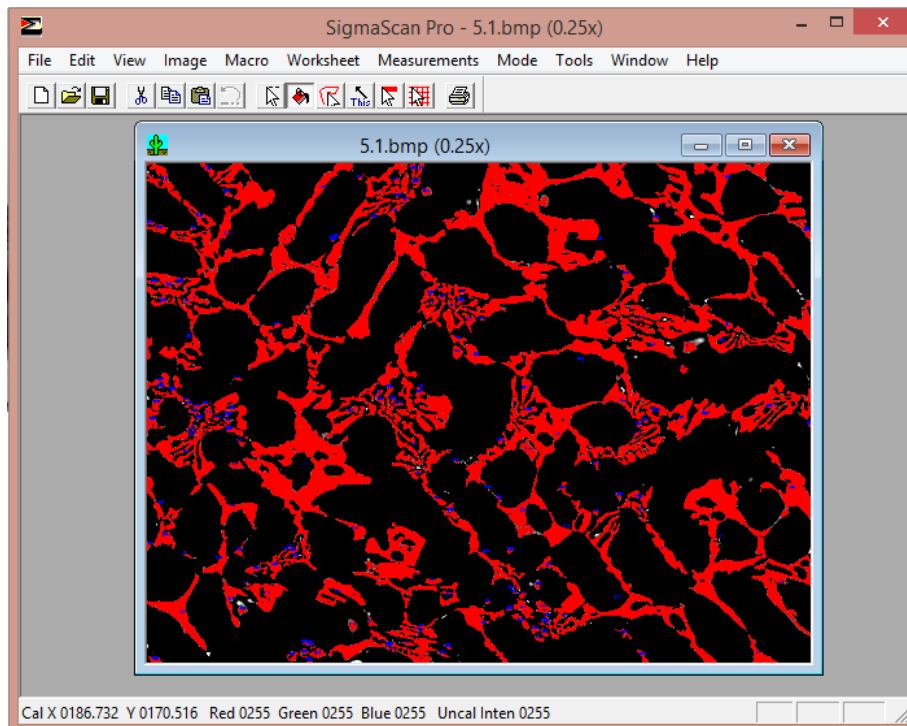


Figura 3. 5 Imagen del programa Sigma scan 5 para realizar la cuantificación de carburos

3.4.3 Identificación y cuantificación de las otras fases presentes

Se realizó ensayos de XRD para la identificación de las fases presentes en la aleación antes y después del tratamiento térmico de desestabilización, así como también para la cuantificación de austenita residual. El ensayo se realizó para cada muestra en un difractómetro utilizando radiación Co-K α en un rango de 2θ de 20 a 130°. Se realizó también caracterización en el microscopio electrónico de barrido marca Jeol 6400 operado a 20 kV para imágenes, fotografía y microanálisis.

3.5 Dureza y microdureza

Los ensayos de dureza se realizaron en un durómetro vickers, el ensayo se realizó con una carga de 30 kg por lapsos de 10 segundos, se realizó en condiciones de colada y en condiciones de tratamiento térmico. La microdureza se realizó en un microdurometro vickers utilizando una carga de 100 gr por lapsos de 10 segundos, las indentaciones se realizaron en la matriz austenita y el carburo eutéctico para las probetas en condiciones de colada y para las probetas tratadas térmicamente fueron indentadas en la matriz donde se precipitaron los carburos secundarios y en los carburos eutécticos. Las probetas fueron atacadas previamente con reactivo vilella.

3.6 Ensayo de desgaste

Los ensayos de desgaste se realizaron en una máquina para desgaste abrasivo, utilizando como elemento abrasivo partículas de carburo de silicio, bajo la norma ASTM G65. Como se mencionó anteriormente se utilizaron probetas de 3 centímetros de longitud, se utilizó una fuerza de 130 N, a velocidad de 500 rpm y por un tiempo de 15 min y arena de fundición de granulometría F_{50/70} como abrasivo, la prueba se realizó por una distancia de 5386 metros, como se especifica en la norma para el procedimiento A.

Para realizar el ensayo, la preparación de las probetas se hizo de la siguiente manera. Las probetas, se desbastaron en papel abrasivo grado 2000 y pulidas a 1 micra para partir de una misma rugosidad. Antes de comenzar el ensayo las probetas fueron pesadas en una balanza de precisión y después del ensayo se pesaron nuevamente para determinar la pérdida de peso.

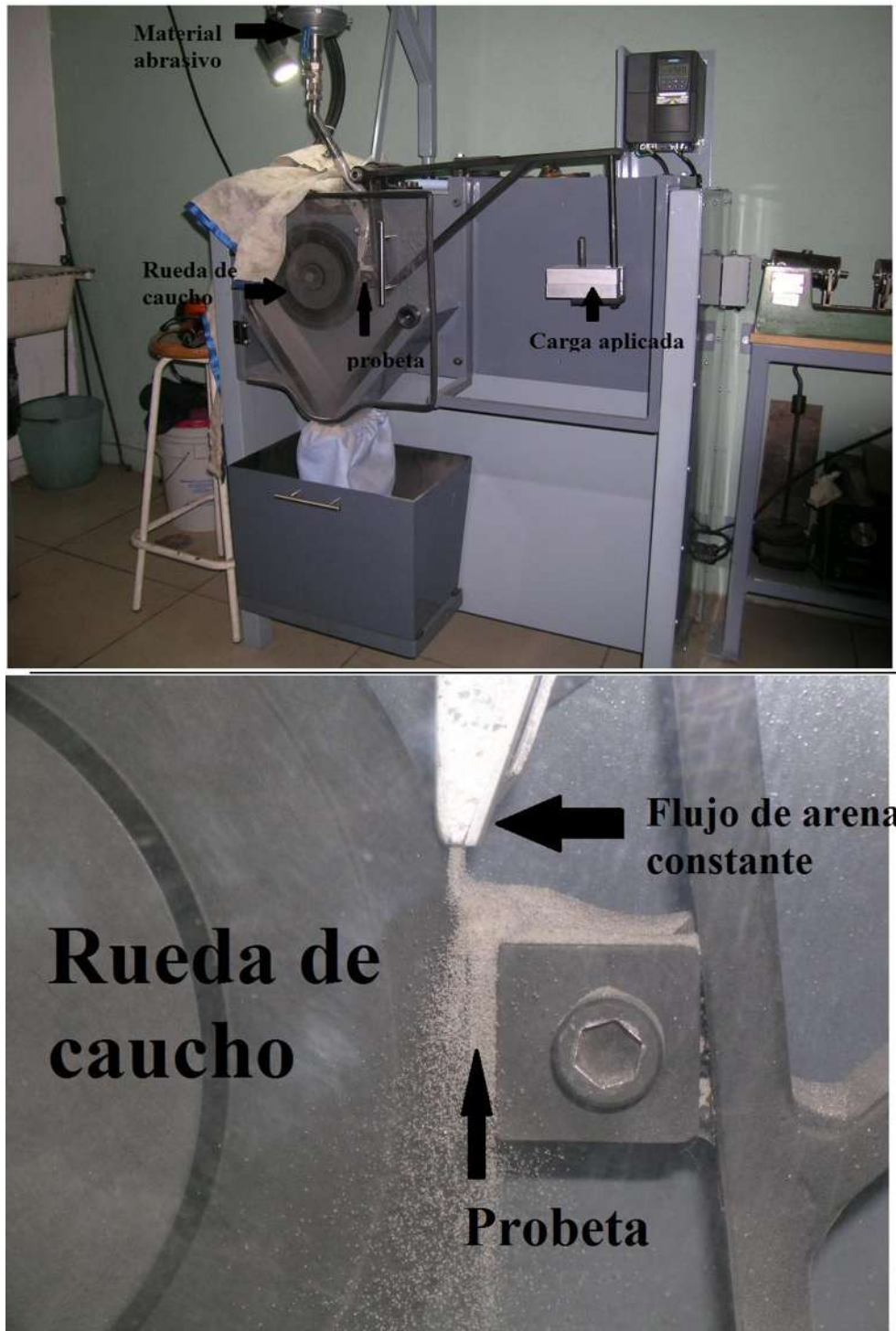


Figura 3. 6 Maquina de desgaste abrasivo bajo la norma ASTM G65

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Fabricación del material

La fabricación del material se realizó en el laboratorio de fundición del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH. Para la fusión del material se utilizó un horno de inducción con capacidad de 30 Kg. Se realizó un análisis químico a las muestras que fueron tomadas de cada una de las 6 coladas por la corporación Metaltest Inc. Las muestras fueron solidificadas en moldes de arena. Los resultados del análisis químico, se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4. 1 Composición química de material

Elementos % en peso	C	Cr	Mo	Ni	Si	Mn	W	Fe
Colada 1	2.71	16.97	1.881	0.574	0.665	1.047	0.0	balance
Colada 2	2.79	17.29	1.787	0.593	0.649	1.086	0.650	balance
Colada 3	2.89	17.27	1.804	0.618	0.589	1.124	1.482	balance
Colada 4	2.60	17.13	1.718	0.635	0.709	1.081	2.011	balance
Colada 5	2.69	17.06	1.798	0.730	0.646	1.009	4.213	balance
Colada 6	2.67	17.10	1.80	0.671	0.664	1.022	10.33	balance

Como se puede observar hay una similitud en las cantidades de los elementos C, Cr, Mo, Ni, Si, y Mn; las únicas variaciones fueron en el tungsteno (0.0 a 10 %). Por lo anterior, consideramos que las variaciones microestructurales se pueden atribuir al efecto del tungsteno en la aleación.

4.2 Microestructura en condiciones de colada

Se analizó la microestructura de colada mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB), las probetas fueron atacadas previamente con reactivo Vilella por espacio de 20 segundos para revelar la estructura, la cual se encontró compuesta por una matriz de austenita y carburo M_7C_3 donde la M corresponde a la

especie metal, principalmente cromo. Tabrett y colaboradores [4] describen cómo se da la solidificación de una aleación proeutectica, la cual inicia con la formación de dendritas de austenita las que crecen a medida que se disminuye la temperatura y el líquido remanente alcanza la composición eutéctica, tomando lugar la transformación del eutéctico en $\gamma + M_7C_3$.

La figura 4.1 muestra la estructura de la fundición 1 la cual pertenece a la aleación base (sin tungsteno). El carburo M_7C_3 tiene una morfología en forma de flor o de estrella como se muestra en la figura 4.1 b).

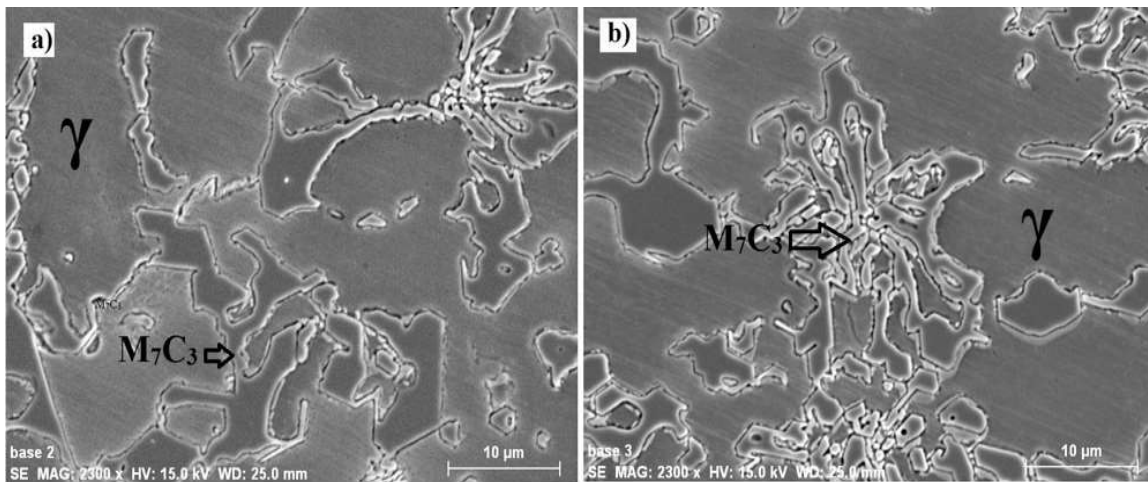


Figura 4. 1 Estructura del hierro blanco alto cromo. Composición base, sin adición de tungsteno a) y b).

Se encontró la presencia de carburos de estequiometría M_2C como se muestra en la figura 4.2 y están compuestos por carbono (C) y por un elemento metálico (M), el cual es principalmente molibdeno, varios autores reportaron la existencia de este carburo y este tipo de aleaciones[33, 45, 46].

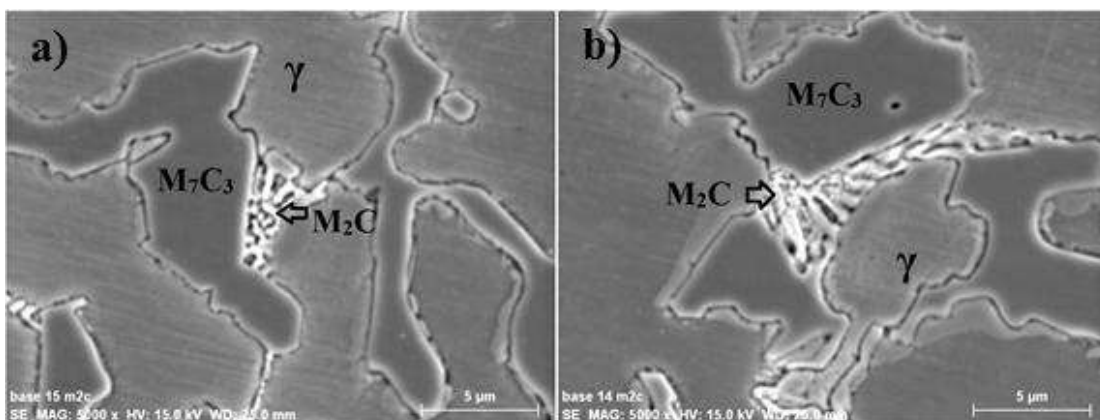


Figura 4. 2 Microestructura de hierro blanco alto cromo. a) y b) muestran la formación de carburos M_2C cercano al carburo M_7C_3 .

Estos carburos se forman durante la etapa final de la solidificación a partir del molibdeno que no contribuye a la templabilidad de la matriz debido al alto contenido de carbono en la aleación y a la gran afinidad del molibdeno por este como reportan Ikeda y colaboradores [47]. Este tipo de carburo se puede distinguir en la microestructura por formar una especie de fase laminar y su apariencia más brillante observado en el SEM que el carburo M_7C_3 , como se muestra en la Figura 4.2.

El estudio de difracción de rayos X (DRX) mostró la presencia de las fases anteriormente mencionadas, la austenita, el carburo M_7C_3 y además carburo del tipo M_2C , como se muestran en la figura 4.3. Similarmente a lo observado por otros investigadores [33, 46, 48]. La mayor parte del carburo M_2C se forma a un lado del carburo M_7C_3 .

La presencia de martensita también es algo normal, pues el empobrecimiento de carbono en la periferia de las dendritas e austenita promueve que estas regiones transformen a martensita durante el enfriamiento.

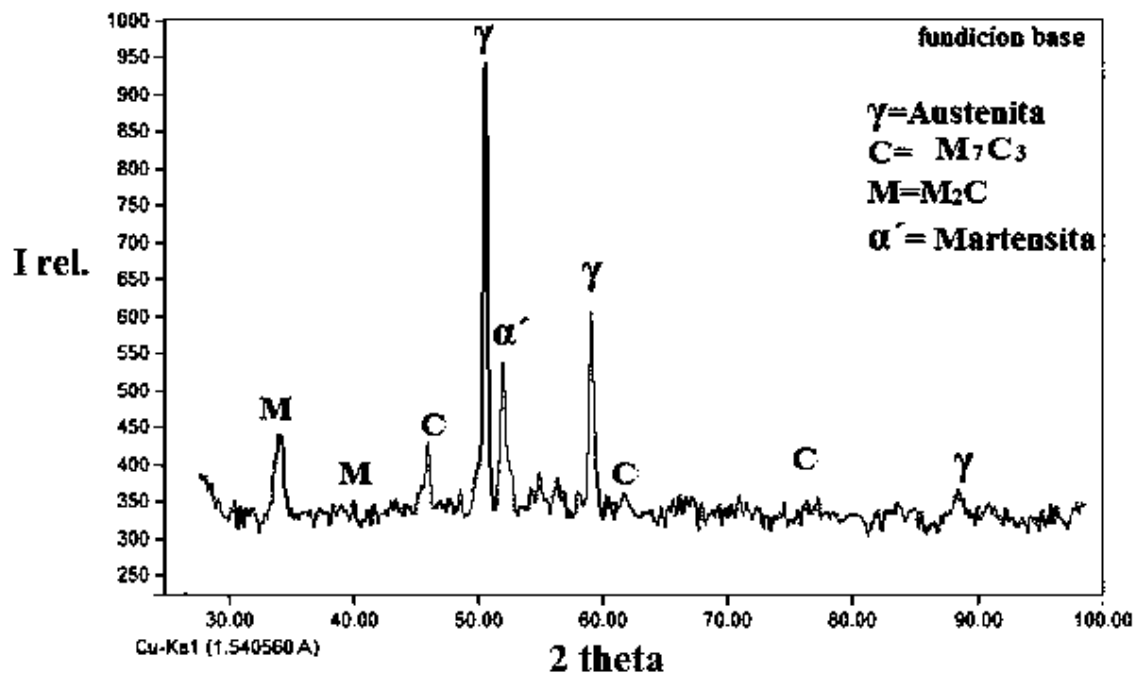


Figura 4. 3 Difractograma del hierro blanco alto cromo sin tungsteno mostrando la estructura base, compuesta de austenita, carburos M_7C_3 y M_2C

4.3 Efecto del tungsteno

Con las adiciones de tungsteno se modificó la microestructura del hierro blanco alto cromo, provocando cambios notorios en las propiedades mecánicas. Con la adición de tungsteno se incrementó el volumen de carburos eutécticos, también se notó un cambio en la morfología de los mismos. El tungsteno se encuentra distribuido parcialmente en la matriz y en el carburo M_7C_3 de la estructura de estas aleaciones. La presencia del tungsteno en la matriz no tiene un efecto en la apariencia de la misma, en cambio en el carburo M_7C_3 , el tungsteno genera un efecto en la tonalidad del carburo cuando se observa bajo el SEM, las composiciones que tienen más de 2 % de tungsteno presentan una tonalidad diferente. En la figura 4.4 se muestra una parte clara y otra oscura del carburo M_7C_3 , lo cual es atribuida a un enriquecimiento de tungsteno en una de las fases.

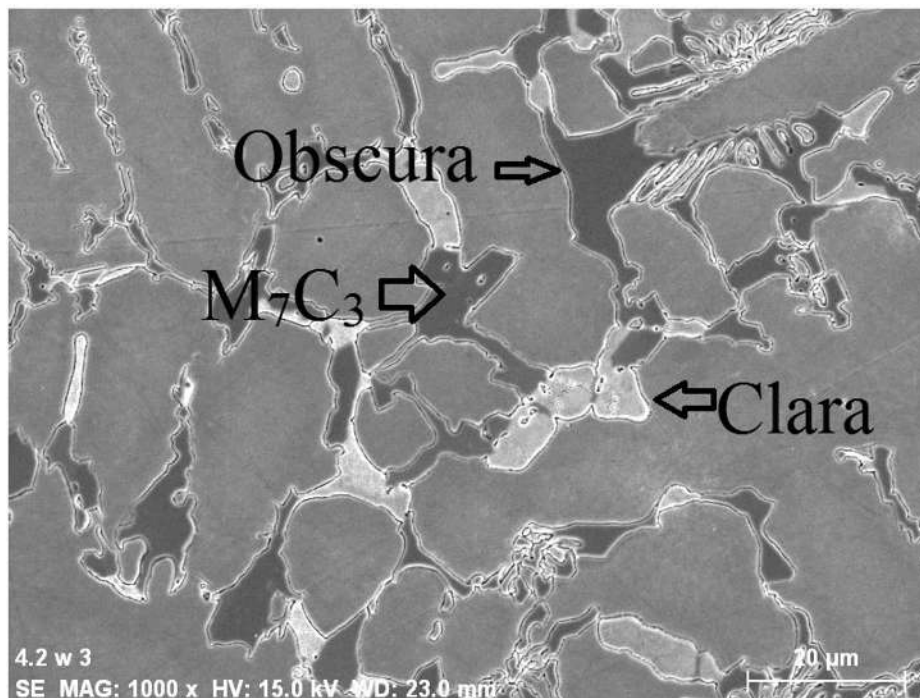


Figura 4. 4 Microestructura de un hierro blanco alto cromo aleado con 4.2% W obtenidas en MEB. Carburo eutéctico en una matriz auténica, atacada químicamente con Vilella.

En cantidades de 4.2 y 10 % de tungsteno se observa la formación de carburos de apariencia distinta. En la figura 4.5 se muestran cuatro composiciones distintas de tungsteno. Se observa una diferencia apreciable en la estructura indicadas con una flecha a medida que se aumenta el contenido de tungsteno. Los carburos M_7C_3 mostraron dos

tonalidades y apariencia debido a que se encuentra mayor proporción de tungsteno en una de las fases.

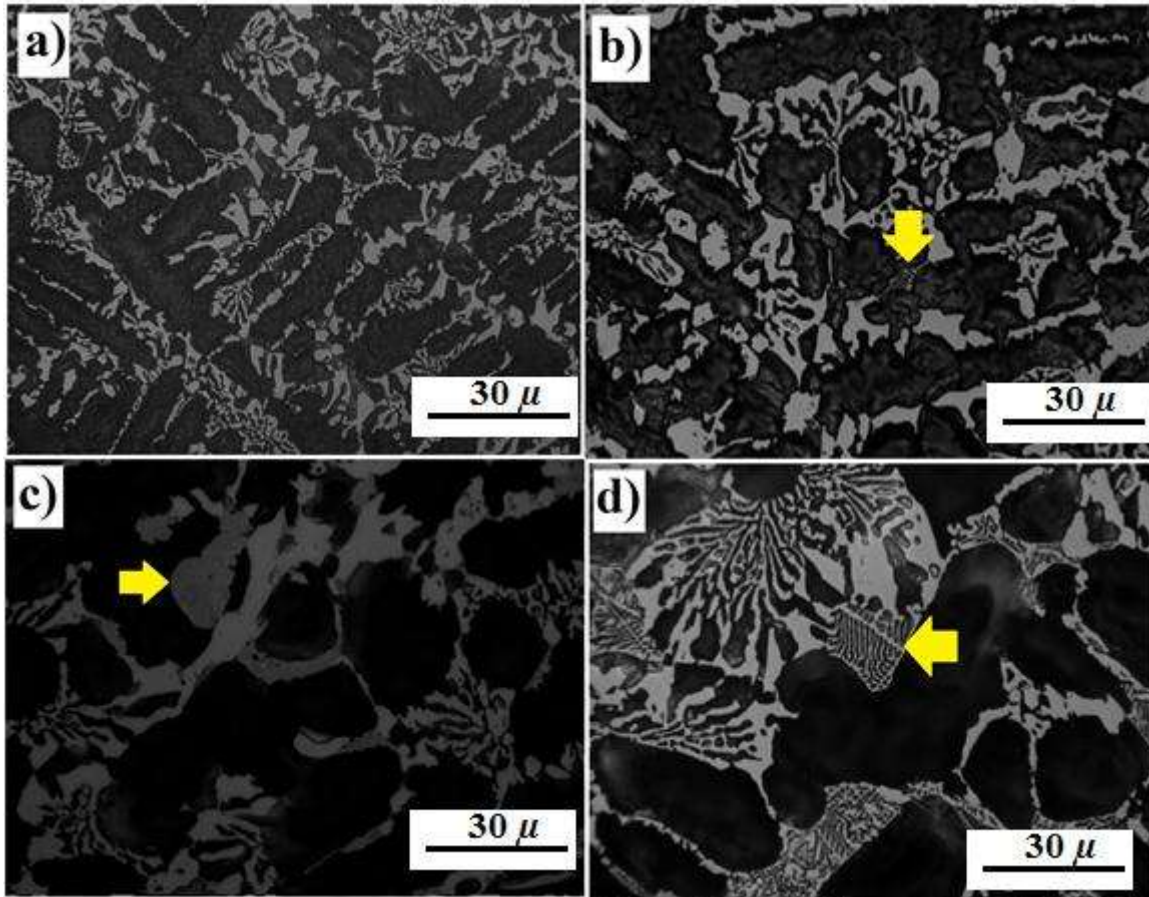


Figura 4. 5 Evolución de la estructura por el aumento de tungsteno a) aleación base, b) con 2 %W, c) con 4.2 %W y d) 10 %W.

En la figura 4.5, muestra las micrografías tomados por microscopía óptica, la imagen **a)** pertenece a la aleación base, muestra la microestructura típica de un hierro blanco alto cromo, sin el efecto ocasionado por el tungsteno, por otro lado la figura 4.5 **b)** contiene 2 % de tungsteno y muestra un aumento en el tamaño de los carburos y volumen de los mismos y se aprecia un cambio en la tonalidad y forma. En la imagen **c)** que contiene 4.2 % de tungsteno, se muestra que los carburos toman tonalidades diferente la parte más oscura contiene mayor contenido de tungsteno, según los resultados del mapeo y EDS hechos en MEB que se muestran más adelante. Y por último la imagen **d)** es de la aleación que presenta mayor contenido de tungsteno 10% se observa la formación de carburos de tungsteno de estequiometría M_6C tal como lo reportan D. Heydari y colaboradores [7],

así como Y.P. Wang [49] y colaboradores. Estos autores observaron que la morfología del carburo W_6C , adquiere morfología de espina de pescado. Según los resultados que ellos presentan, la formación del carburo de tungsteno se da a partir de 8 % en peso de tungsteno.

Mediante la caracterización electrónica de barrido y la técnica de mapeo elemental (Figura 4.6), se observa la distribución del tungsteno. Se observó que el tungsteno se encuentra disuelto en la matriz y en el carburo M_7C_3 y en mayor proporción en las partes claras del carburo, figura 4.6. Investigadores como Per Gustafson [50] han encontrado que hay solubilidad de tungsteno en los carburos de cromo. El carburo M_6C es estable en el sistema C - Fe - W, y ellos demostraron que posee una solubilidad limitada de Cr en la aleación. De igual forma indican que en todos los carburo de cromo, esté elemento puede ser sustituido por átomos de hierro y de tungsteno pero en menor proporción, por ejemplo en el carburo $Cr_{23}C_6$ algunos átomos de cromo se pueden sustituir por Fe y W para obtener $Fe_{21}W_2C_6$. Sin embargo, este carburo es metaestable y desaparece con un recocido.

Al igual que D. Heydari [7] y colaboradores, en la presente investigación, encontramos el tungsteno disuelto en la matriz y en el carburo M_7C_3 y en mayor concentración en la zona clara del carburo tal como se observa en la figura 4.6.

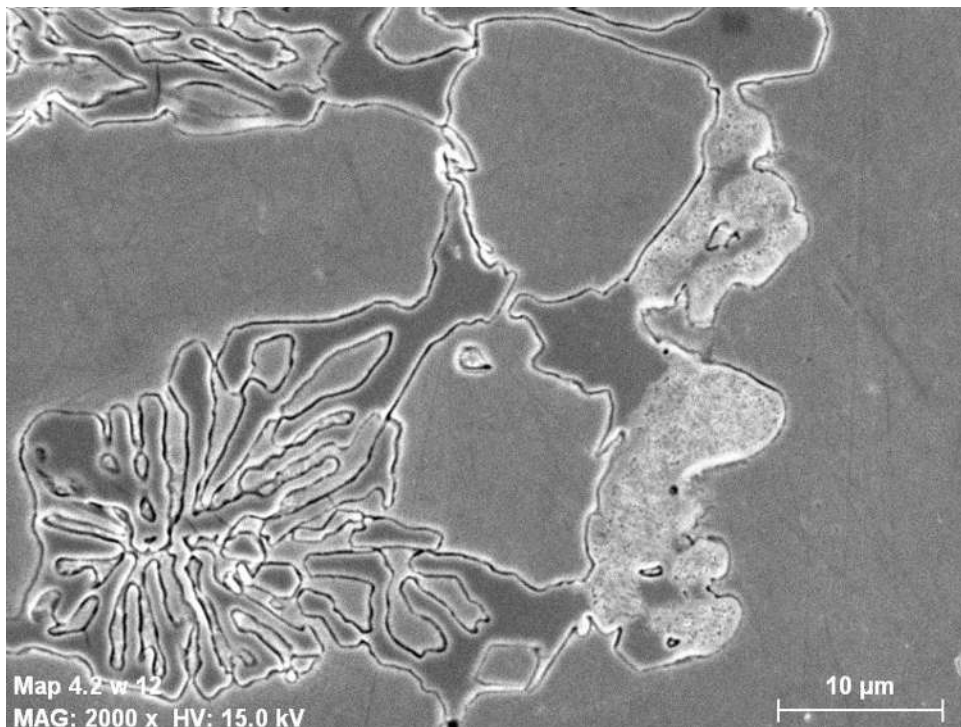


Figura 4. 6 Micrografía de MEB de la fundición 5 con 4.2 % de W.

Mediante la técnica de mapeo elemental se puede observar claramente la distribución de los elementos más representativos de la aleación. El hierro se encuentra distribuido en toda la matriz lo que corrobora la matriz de austenita.

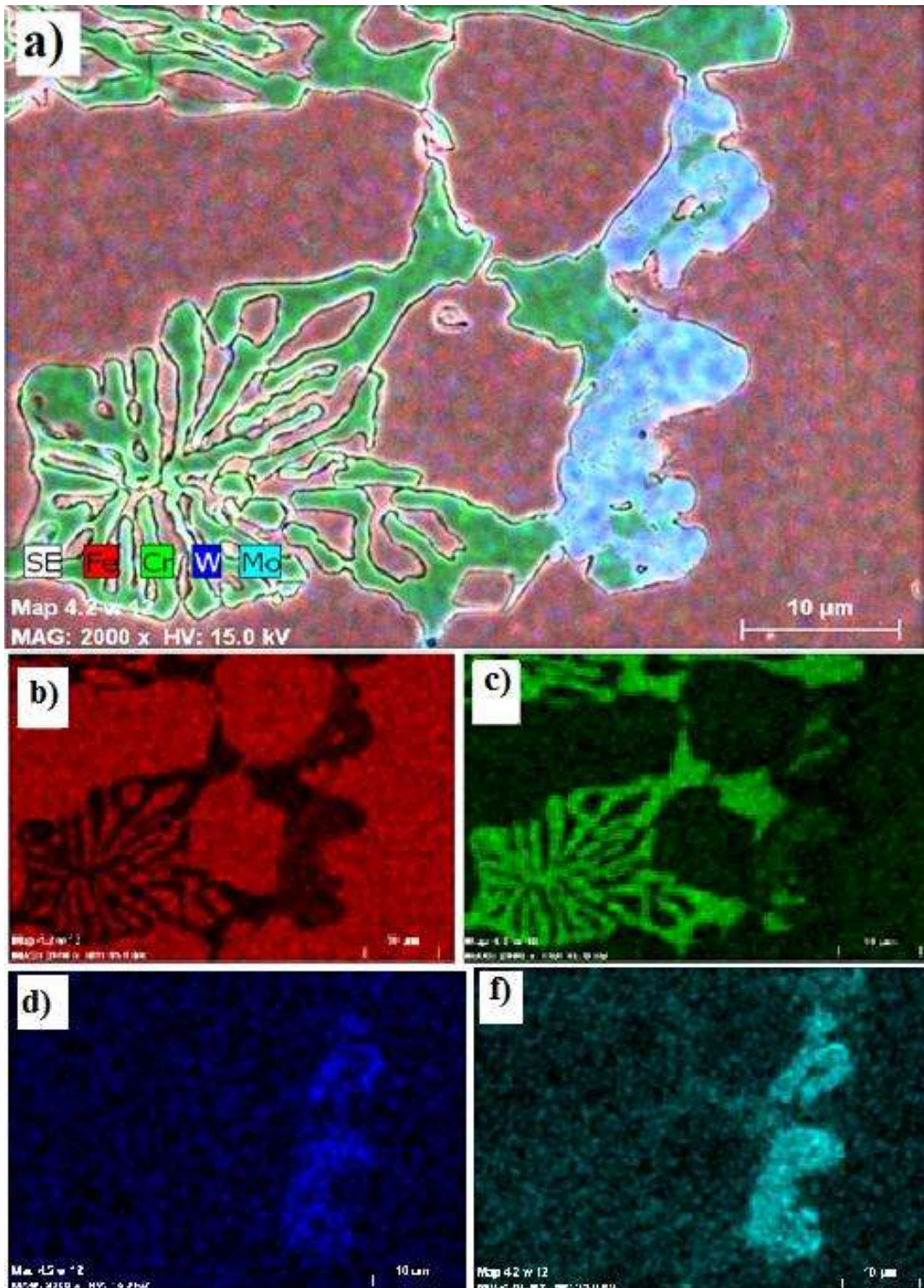


Figura 4. 7 Mapeo elemental de la fundición 5 con 4.2 %W. Muestra la distribución del tungsteno en la estructura.

El cromo se encuentra en los carburos eutécticos principalmente y en menor proporción en la matriz de austenita y lo que corresponde al molibdeno se encuentra en mayor porcentaje en la fase clara del carburo y por último el tungsteno se encuentra en la matriz y en el carburo pero en una mayor cantidad en la parte clara del carburo eutéctico.

Para corroborar los datos obtenidos por mapeo elemental se realizó la técnica de EDS la cual indica lo siguiente: el cromo como era de esperarse se encuentra en la matriz y en mayor proporción en el carburo de cromo, y respecto al molibdeno, este se encuentra en la parte clara del carburo de la figura 4.8.

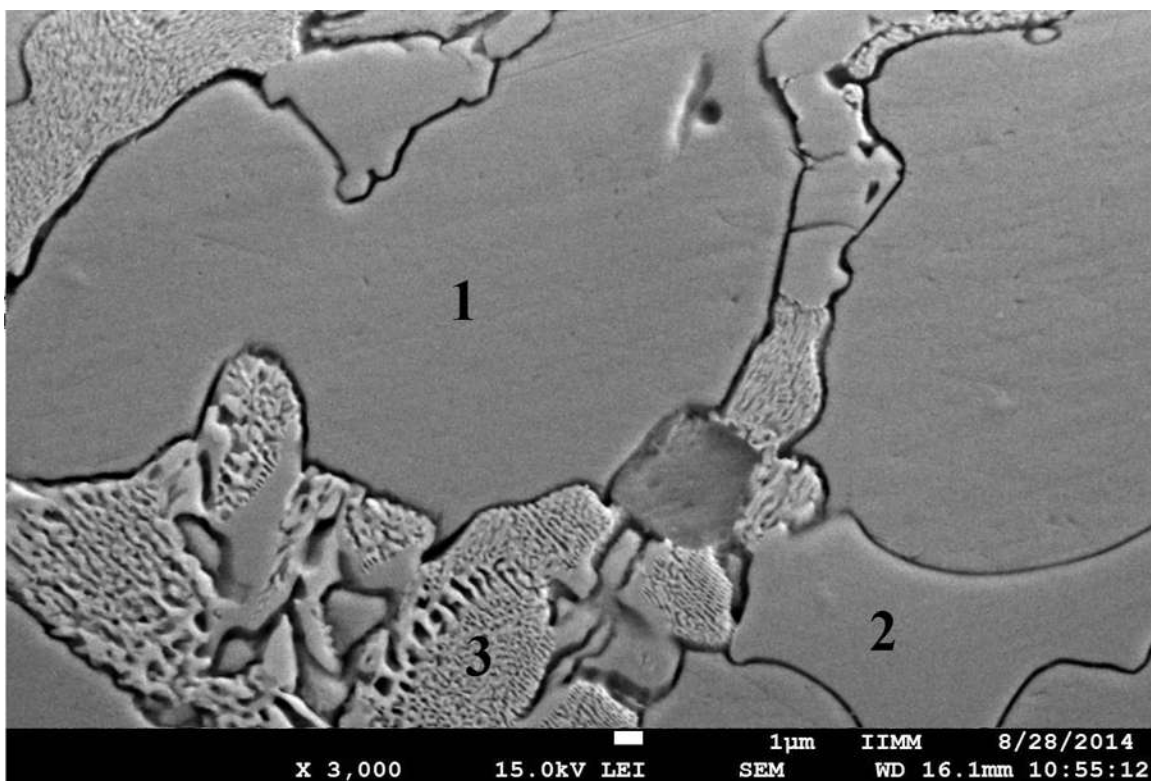


Figura 4. 8 Micrografía de MEB de la fundición 5 con 4.2 %W donde se realizó EDS. La matriz se identifica con el número 1, el carburo oscuro con el 2 y con el 3 la parte clara del carburo.

Por medio de EDS se realizó análisis puntual. La figura 4.8 muestra las fases presentes en la estructura del hierro blanco alto cromo aleado con tungsteno con los números 1, 2 y 3. Con el número 1 se identifica la fase matriz, con el 2 corresponde a la parte oscura del carburo M_7C_3 , y finalmente el numero 3 corresponde a la parte clara del carburo.

En la imagen 4.9, se muestran los elementos en la matriz de la fundición con tungsteno. Donde se muestra la presencia del tungsteno, así como del molibdeno, níquel, silicio, cromo y el material base que es el hierro.

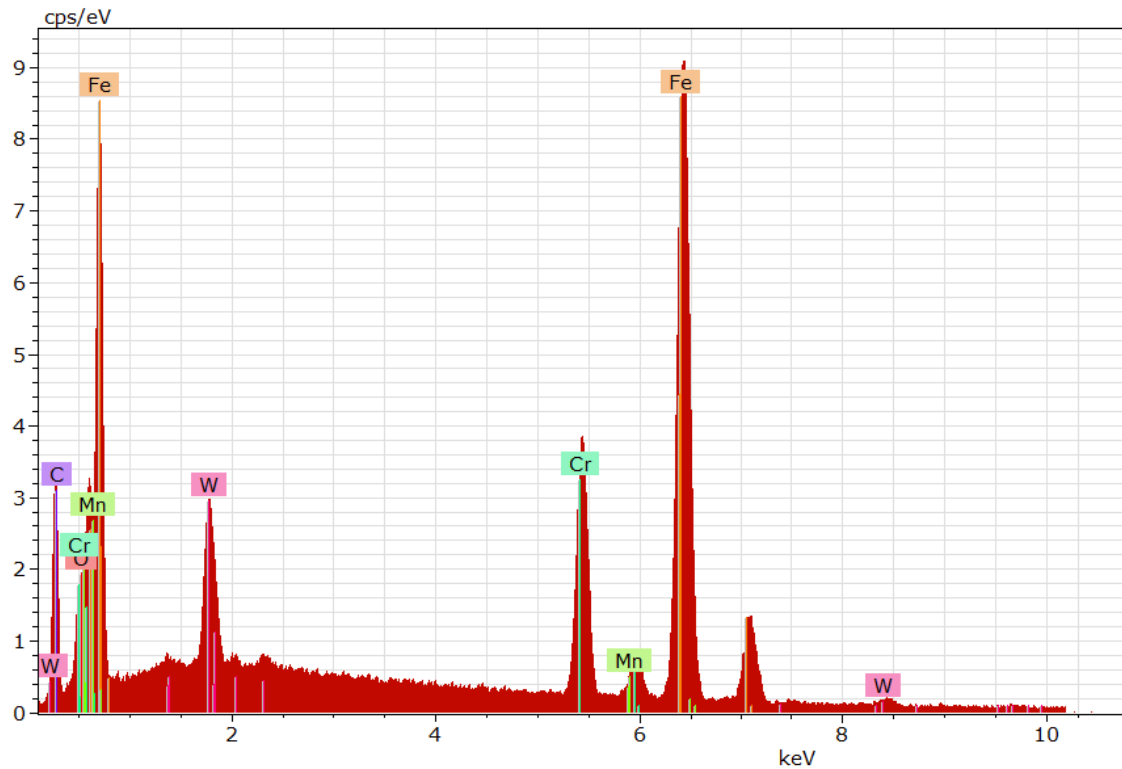


Figura 4. 9 EDS del número 1 que corresponde a la matriz de la imagen 4.8.

En la figura 4.10 se muestra los elementos del carburo M_7C_3 de la parte oscura, el cual se indica con el número 2 en la imagen 4.8, se observa que el cromo es elemento que presenta el pico de mayor intensidad y el tungsteno también aparece como se mencionó antes en la imagen 4.6 y tal como lo reportan D. Heydari y colaboradores [7] y Lv Yezhe y colaboradores [1]

Y por último la figura 4.11, muestra el EDS realizado en la parte clara del carburo que corresponde al número 3 de la imagen 4.7, donde presenta picos más altos de tungsteno y molibdeno y la intensidad del cromo bajo, por lo tanto esta parte del carburo podría tratarse del carburo M_2C característico de molibdeno y tungsteno.

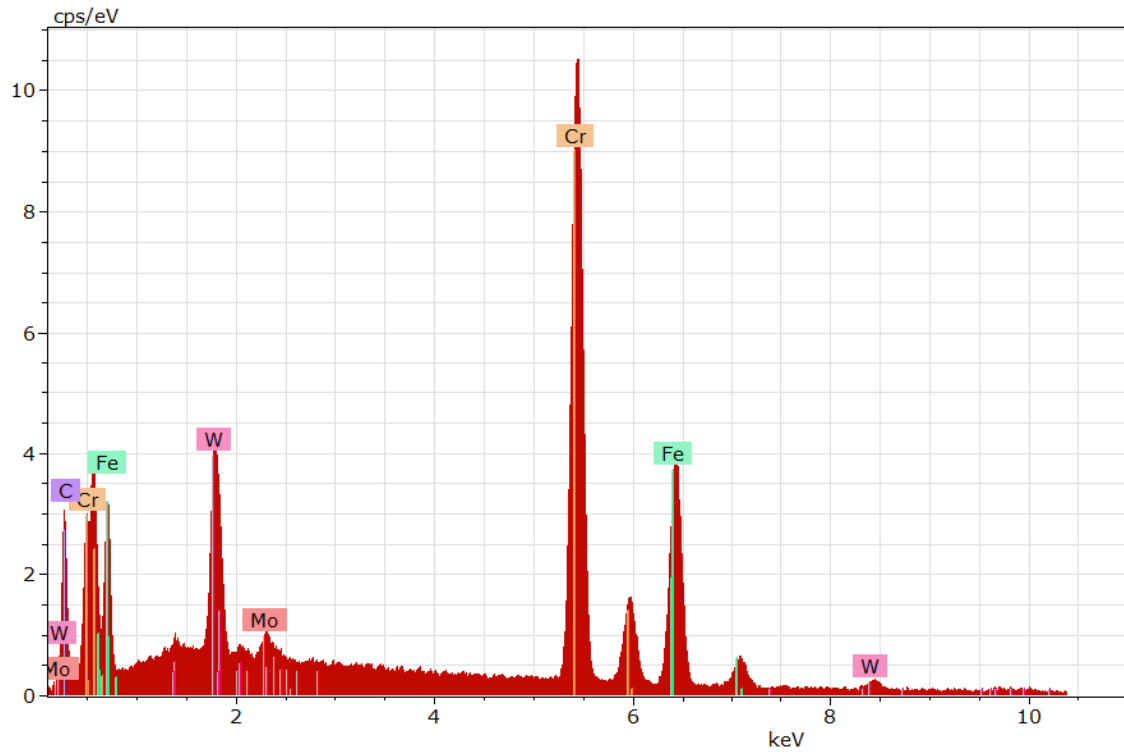


Figura 4. 10 EDS del número 2 que corresponde a la parte oscura del carburo de la imagen 4.8.

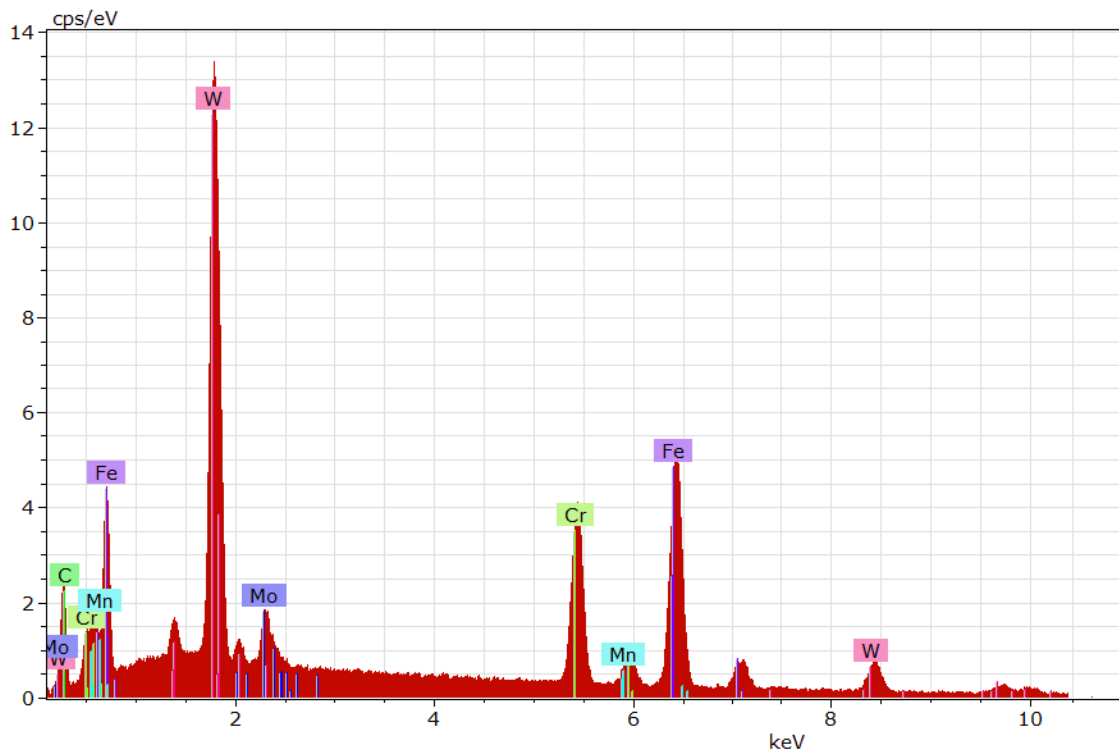


Figura 4. 11 EDS del número 3 que corresponde a la parte clara del carburo de la imagen 4.8.

La parte clara del carburo tiene una gran similitud al carburo M_2C característico del W y Mo, Posteriormente se muestra la imagen 4.12 de la aleación con mayor contenido de W la cual se ve claramente como la parte clara del carburo eutéctico tiende a la formación del carburo M_2C el cual es en forma de laminillas y de una tonalidad brillante como se mencionó anteriormente, para después transformar al carburo W_6C .

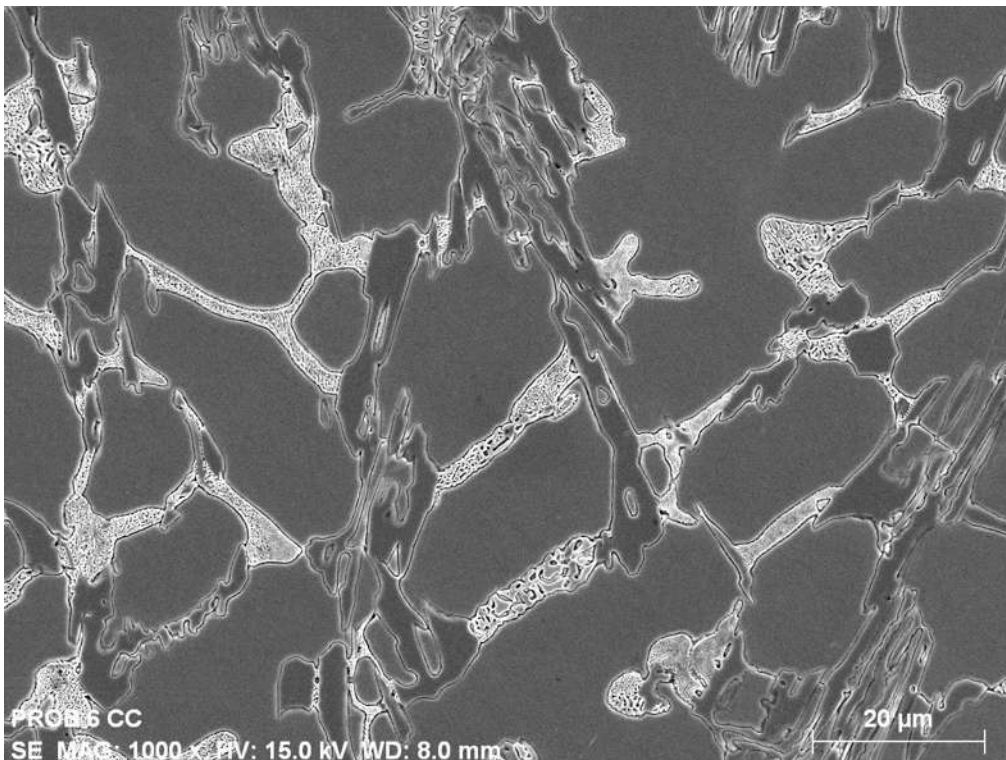


Figura 4. 12 Micrografía de MEB de la fundición 6 con 10% de W. muestra las zonas claras del carburo eutéctico.

Con el alto contenido de tungsteno en la fundición, se tiende a formar carburo característico de tungsteno (M_6C). Como se observa en la figura 4.12, el carburo eutéctico cambia a una tonalidad más clara y de forma muy similar al carburo M_2C , para posteriormente formar los carburos M_6C , como el que se observa en la imagen 4.13.

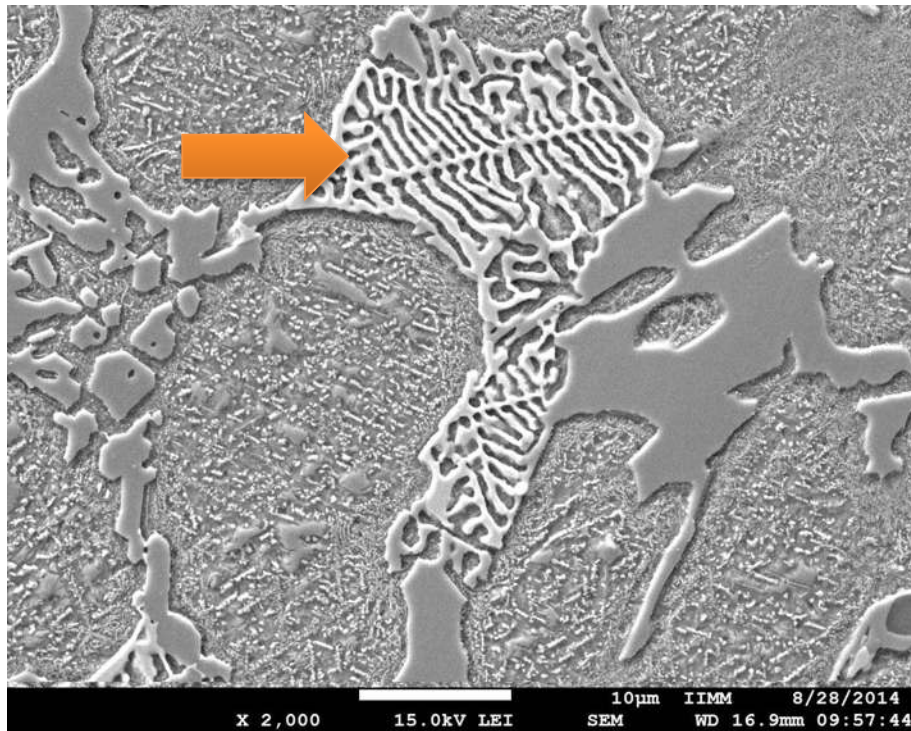


Figura 4. 13 Micrografía de MEB de la aleación 6 con 10% de W, carburo W_6C .

Para corroborar la identificación de este tipo de carburos se realizó la técnica de line-scan donde se comprobó que es un carburo de tungsteno, el ensayo se realizó en el carburo que se representa en la figura 4.14, este carburo de tungsteno se encontró en la fundición 6.

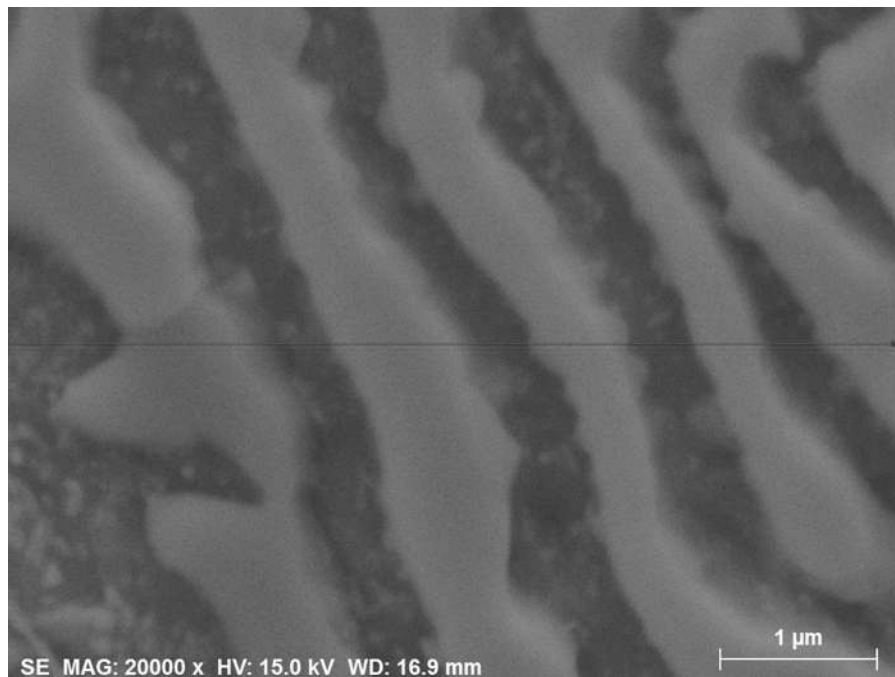


Figura 4. 14 Micrografía de MEB de la fundición 6. Carburo W_6C .

Los resultados del ensayo se pueden observar en la imagen 4.15 y se observa como el contenido de tungsteno es muy alto en la intercepción de la línea con los carburos.

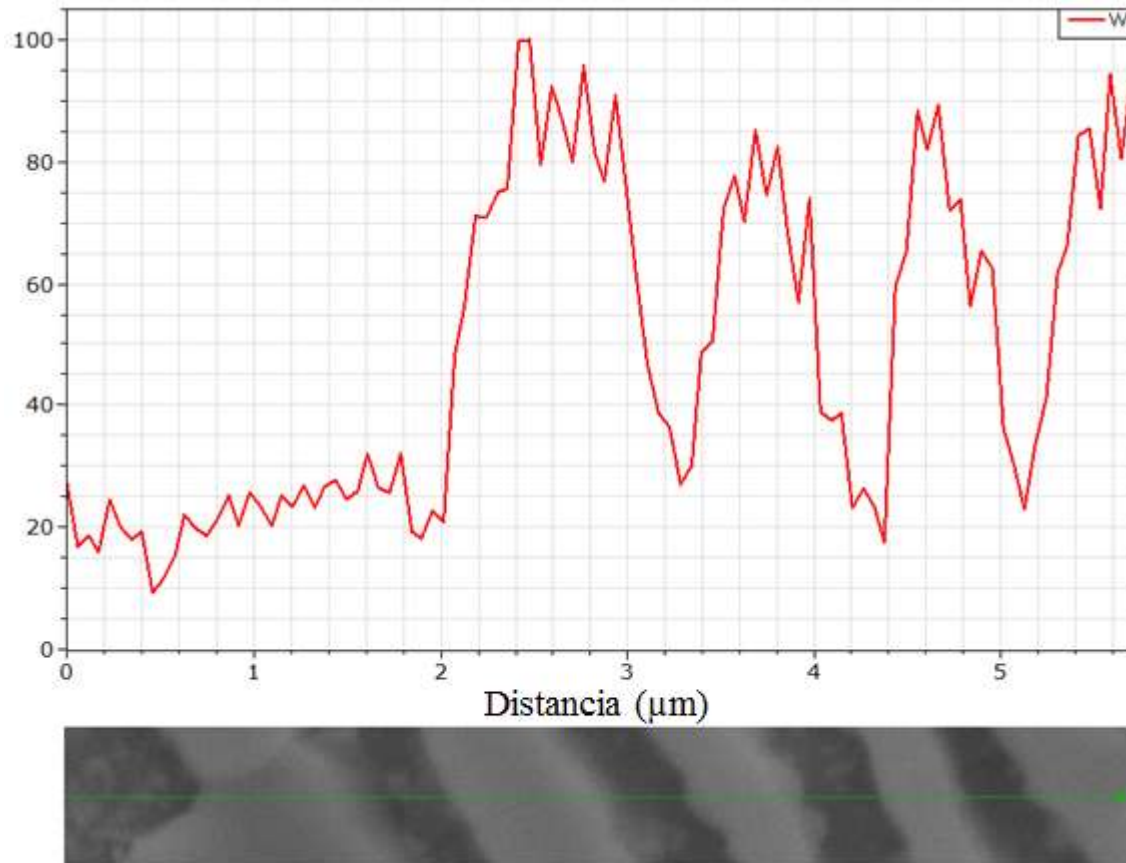


Figura 4. 15 Imagen de line-scan realizada en MEB para la carburo W_6C encontrado en la fundición 6.

Por último se caracterizó las nuevas fases presente mediante difracción de rayos x (DRX) figura 4.16. Las fases presentes en la fundición 5 son las mismas que la aleación base a diferencia que las intensidades de los picos cambio considerablemente. La intensidad de los picos que corresponden al carburo M_2C son de mayor intensidad ya que crecieron debido a la presencia del tungsteno ya que en este caso la letra M corresponde tanto a molibdeno como al tungsteno y se encuentra en mayor proporción. Por las limitaciones de la técnica no permitieron encontrar o detectar la presencia de los carburos M_6C característicos al tungsteno ya que en la fundición 5 se encuentran en menor cantidad.

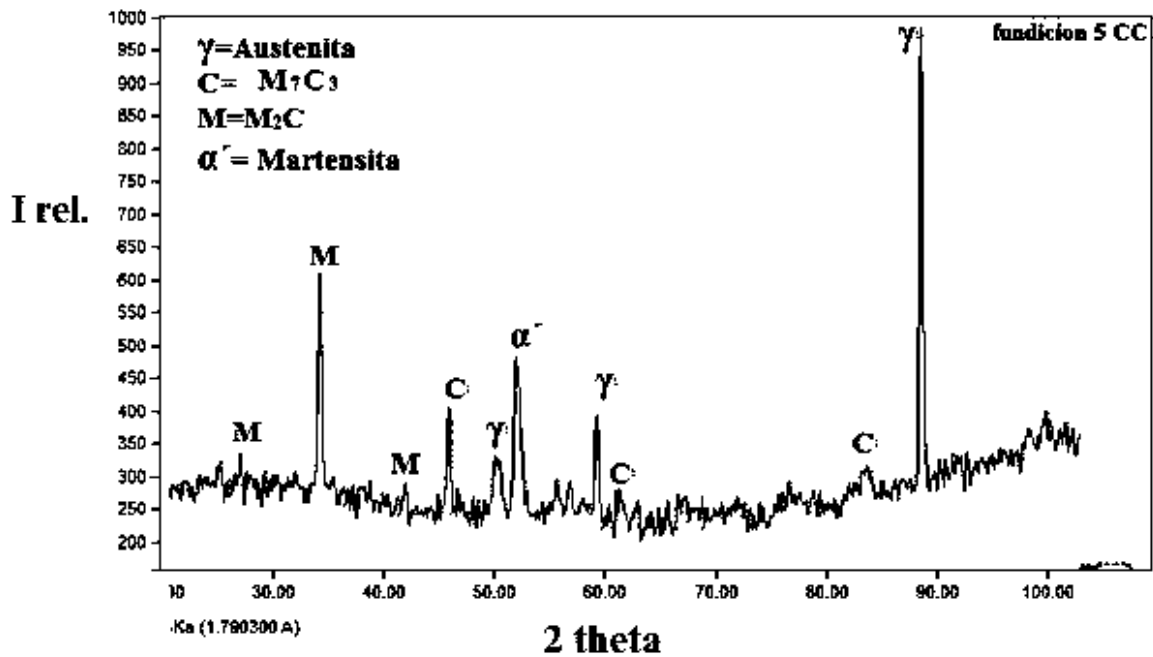


Figura 4. 16 Difractograma de la fundición 5 con 4.2% de tungsteno, compuesto de austenita, carburos M_7C_3 , M_2C y martensita.

4.3.1 Efecto del tungsteno en el volumen de carburos eutécticos

Al utilizar elementos formadores de carburos como elementos de aleación, es de esperarse un aumento en el volumen de carburos eutécticos, tal es el caso de elementos como el W, Nb, y Mo [49, 51]. Para la medición de carburos fue necesario realizar un ataque profundo con el reactivo (50 ml de $FeCl_3$, 20 ml de HCl en 930 ml de etanol), a el material de colada con el objetivo de corroer la estructura matriz y obtener un mejor contraste entre fases para realizar la cuantificación de carburos. Se tomaron micrografías mediante microscopía óptica. La figura 4.17 muestra la micrografía con 2 % W con un ataque profundo, para después procesarlas mediante el programa sigma scan 5.

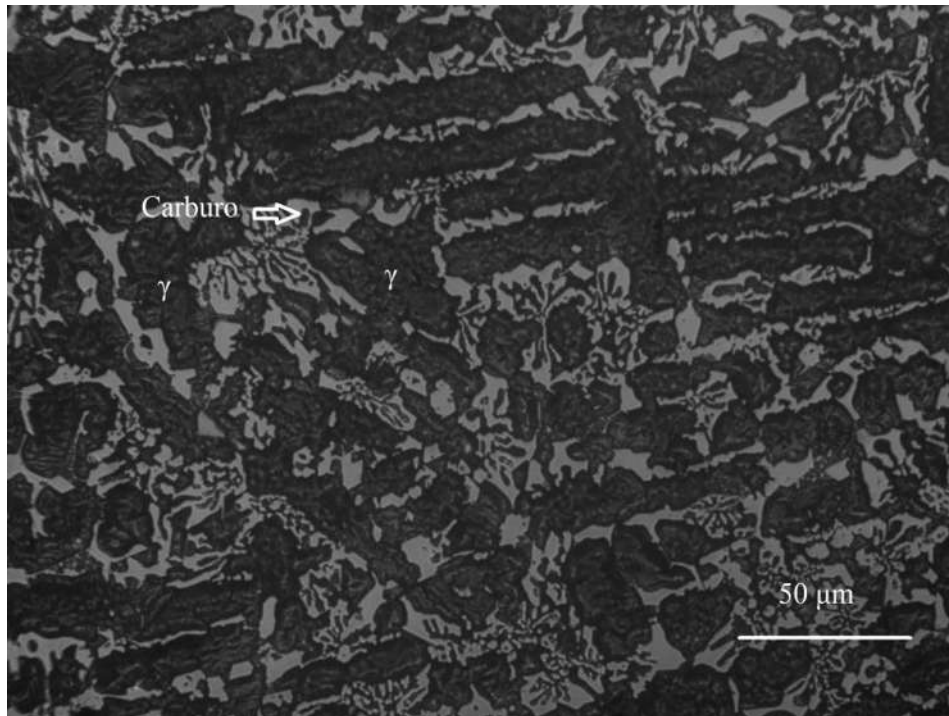


Figura 4. 17 Microestructura de un hierro blanco alto cromo aleado con 2.01% W. carburo eutéctico en una matriz austenítica, atacada químicamente con 50 ml de FeCl_3 , 20 ml de HCl , 930 ml de etanol.

Para las aplicaciones de los hierros blancos alto cromo es indispensable contar con una gran dureza, por lo que es de gran importancia aumentar el volumen de fases de mayor dureza en la matriz, en este caso los carburos eutécticos. Es por ello que el tungsteno es de gran importancia ya que aumenta dicho volumen de carburos y con ello se lograra una dureza mayor [1]. Se realizó la medición de carburos en las 6 diferentes composiciones y el incremento en peso del tungsteno se ve reflejado en el aumento en porcentaje de carburos, esto se debe a que el tungsteno es un fuerte formador de carburos [3, 6].

En la figura 4.18 se muestra la microestructura de las diferentes composiciones y se observa como el volumen de carburos aumenta con el incremento del tungsteno. La imagen a) pertenece la aleación base sin tungsteno, la imagen b) tiene un contenido de 0.65% de tungsteno y se observa un incremento con respecto a la fundición base, siendo este incremento poco apreciable por comparación de las micrografías, para la imagen c) el contenido de 1.48 % y la imagen d) con 2 % de tungsteno la apariencia es muy similar la imagen b) por lo que en bajos contenidos de tungsteno no es suficiente observar un incremento en el volumen por comparación de micrografías. En cambio la imagen e) corresponde a 4.2 % de tungsteno y se observa el incremento de carburo respecto a la

fundición base y a las fundiciones con menor contenido de tungsteno y por último la imagen f) la cual muestra la micrografía de la fundición con 10% de tungsteno representa un aumento en el volumen de carburos, ligeramente mayor que la fundición 5.

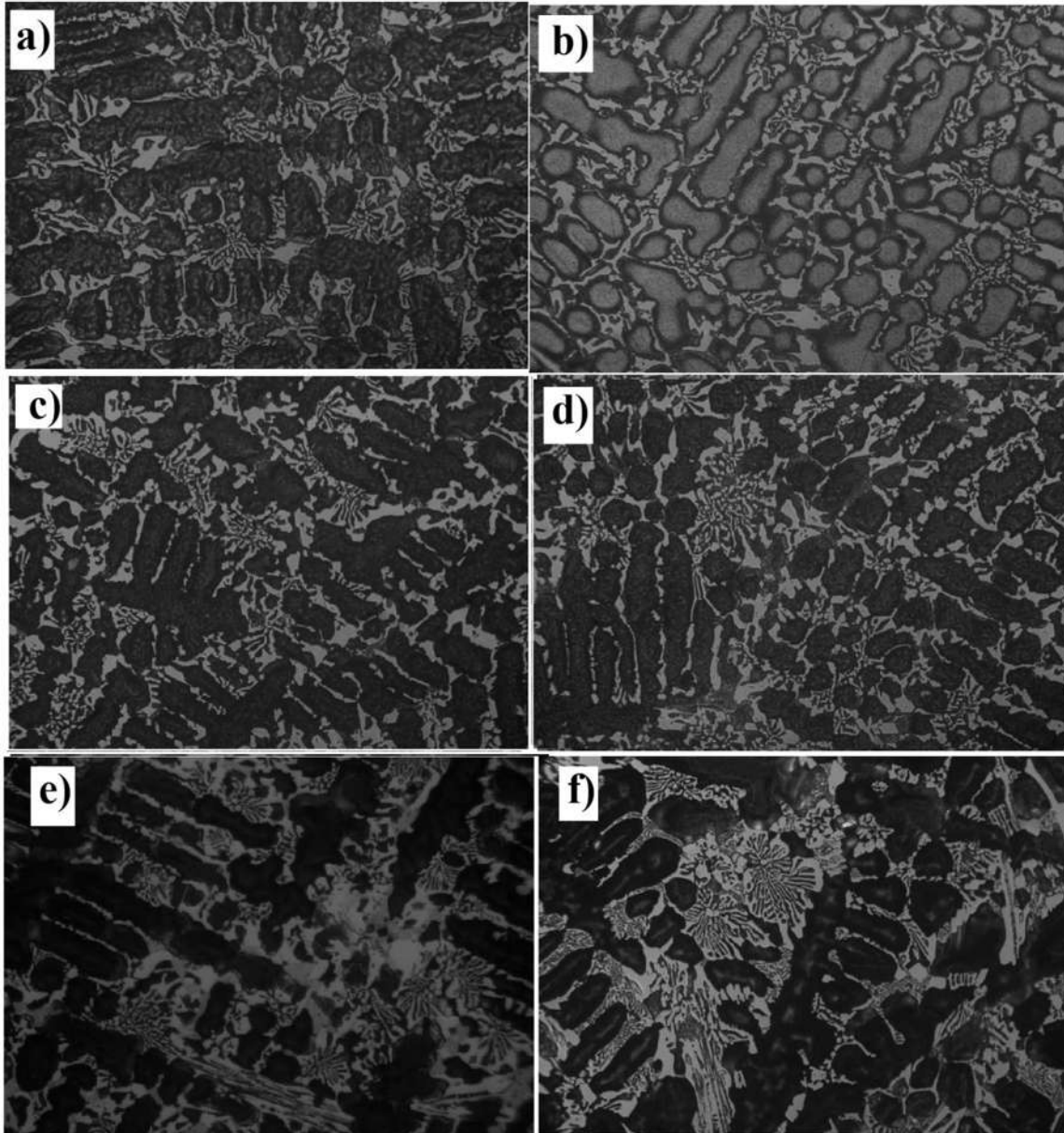


Figura 4. 18 Muestra el aumento del volumen de carburos con el incremento de tungsteno. a) Pertenece la aleación sin tungsteno, b) 0.65, c) 1.48, d) 2, e) 4.2 y f) 10 % de tungsteno.

Para comprender mejor el aumento en volumen de carburos respecto a los diferentes contenidos de tungsteno en las fundiciones, se recopilaron los datos obtenidos mediante el paquete Sigma Scan 5 en la figura 4.19, la cual nos muestra como hierro blanco sin

tungsteno muestra un 17 % de carburos aproximadamente. Al adicionar el tungsteno en contenidos menores al 2% el incremento va de 17 % a 22 aproximadamente, y se corrobora con las micrografías de la figura 4.18. En cambio para las composiciones de 4.2 y 10 % de tungsteno, el aumento en porciento de carburos se ve incrementado hasta cerca de 28 %. Por lo tanto el porcentaje de carburos tiene una tendencia a aumentar con el contenido de tungsteno.

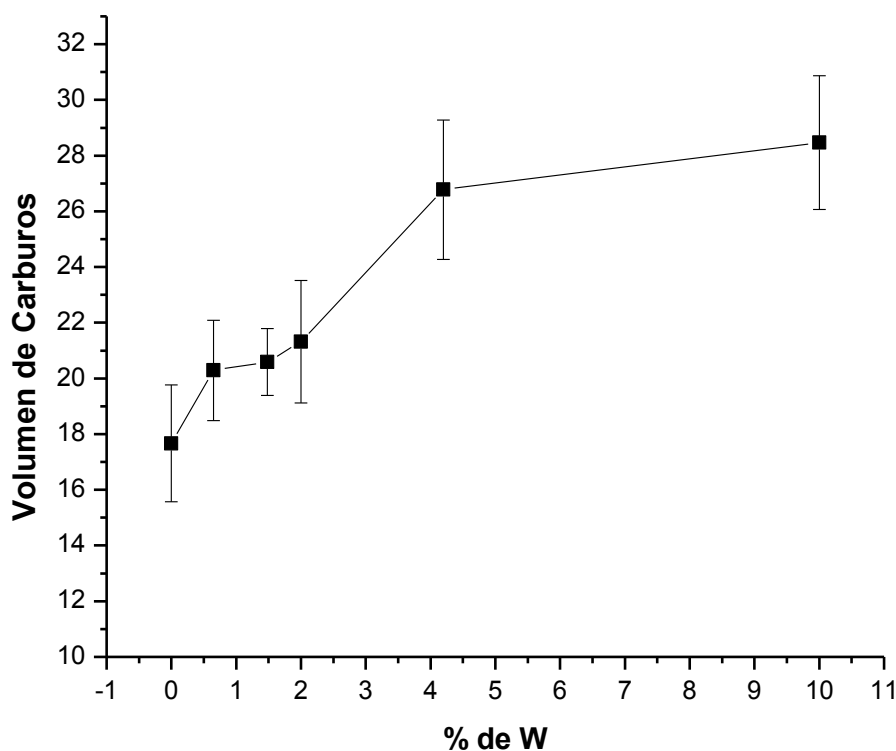


Figura 4. 19 Porciento de carburos en función del contenido de tungsteno.

4.3.2 Aumento en la dureza

Uno de los objetivos de la investigación es lograr el aumento la resistencia al desgaste de un hierro blanco alto cromo, para poder alcanzar este objetivo existen algunas propiedades que se pueden modificar como la dureza que pueden ayudar a lograrlo.

Como se mencionó anteriormente el aumento de volumen de carburos en la estructura, aumenta directamente la dureza del material, así como la presencia de carburos de

diferente estequiometría, los cuales pueden ser de una dureza mayor a los de la aleación base. Para evaluar el efecto del tungsteno en la dureza del material se realizó el ensayo de dureza general en condiciones de colada. En la figura 4.20 se muestra la gráfica de la dureza en condiciones de colada por las 6 fundiciones y se ve reflejado como el incremento del tungsteno aumenta la dureza de la aleación.

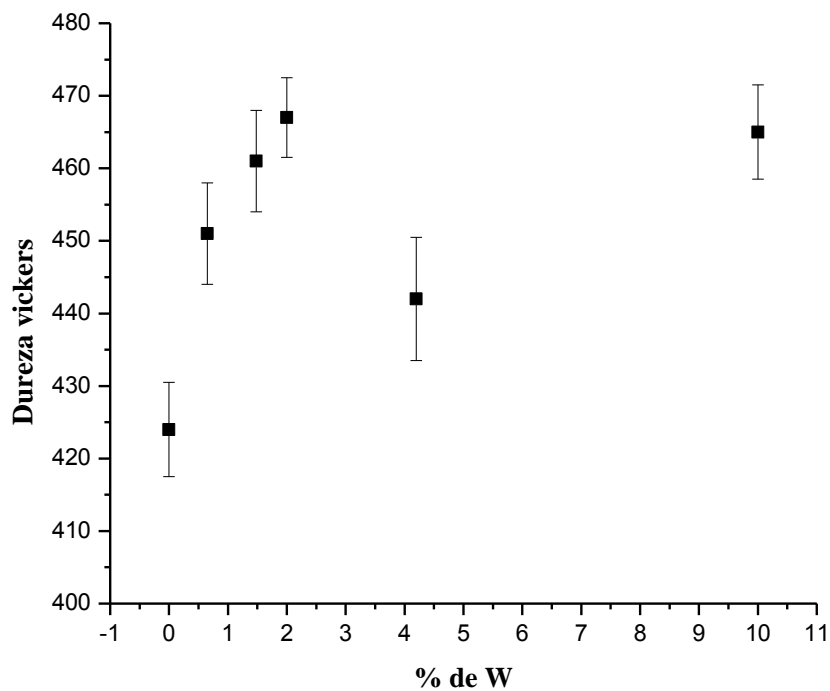


Figura 4. 20 Dureza Vickers en función del contenido de tungsteno en condiciones de colada

El endurecimiento de la microestructura del hierro blanco alto cromo se dio en las dos fases de su estructura, tanto en la matriz austenita como en el carburo M_7C_3 . La dureza de la fundición aumenta con el contenido de tungsteno, esto se debe a que el tungsteno endurece la matriz por solución sólida y el carburo M_7C_3 por sustitución sólida de átomos de Fe o W por átomos de Cr, cuando se agrega hasta el 2 % en peso, como lo enfatiza Per Gustafson [50]. El indica que en todos los carburos de cromo, esté elemento puede ser sustituido por átomos de hierro y de tungsteno pero en menor proporción; por ejemplo, en el carburo $Cr_{23}C_6$ algunos átomos de cromo se pueden sustituir por Fe y W para obtener $Fe_{21}W_2C_6$.

Para las fundiciones 5 y 6 que tienen mayor contenido de tungsteno, el comportamiento de la dureza es distinto a las aleaciones 2, 3 y 4. En el caso de la fundición 5 tiene una caída en el valor de dureza. Esta disminución se debe a la formación masiva del carburo tipo M_2C , el tungsteno junto con el molibdeno tienden a formar carburos con esta estequiometría. El M_2C es un carburo de menor dureza que el carburo M_7C_3 y el efecto de endurecimiento por solución sólida y sustitución sólida que el tungsteno venía generando, se ve eliminado por la formación del M_2C . Para la fundición 6 la dureza incrementa nuevamente debido a que el contenido de tungsteno es mayor y se presenta la formación de carburos propiamente de tungsteno de estequiometría (W_6C) los cuales son de mayor dureza que los carburos M_7C_3 y M_2C .

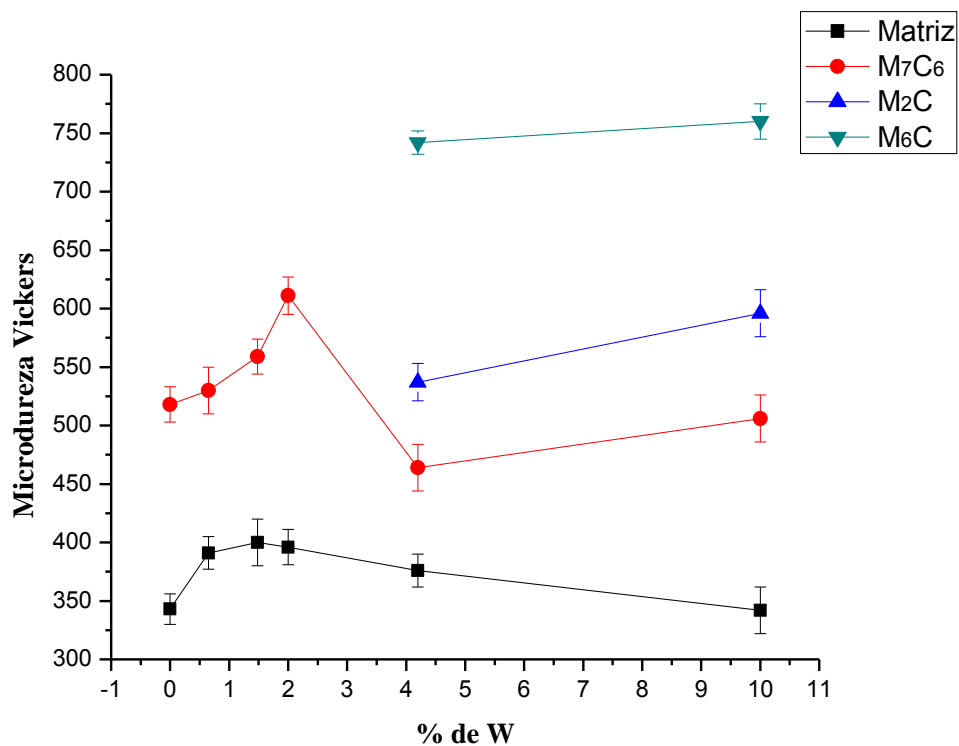


Figura 4. 21 Microdureza en función del contenido de tungsteno en condicione de colada para las diferentes fases de la estrucura.

Para poder comprender un poco mejor se realizó el ensayo de microdureza para las diferentes fases encontradas en las 6 composiciones. En la figura 4.21 se puede observar como la microdureza de las fases cambia, y el cambio es influenciado por el contenido de tungsteno lo cual contribuye a que se presente la caída en la curva de la medición de dureza.

El perfil de microdureza de la matriz presento un comportamiento parecido a la dureza general, se registró un incremento de dureza con la adición de tungsteno de 0.65 a 2 % por efecto de solución sólida, pero para las fundiciones con 4.2 y 10% de tungsteno la dureza disminuyo debido a que el tungsteno al ser adicionado en mayor proporción tiende a formar carburos M_2C y M_6C y ya no participa en el endurecimiento de la matriz. El perfil de microdureza del carburo M_7C_3 es similar a la dureza general y presenta la caída de la curva a contenidos de 4.2 % de tungsteno, se debe a que el tungsteno comienza a formar carburos M_2C los cuales son de menor dureza y eso contribuye a que la dureza caiga cuando el contenido de tungsteno es mayor. Para las fundiciones 5 y 6 que son de alto contenido de tungsteno se observó 4 fases en la estructura y todas ellas son de diferentes durezas. Por esta razón la dureza general decae en la fundición 5 debido a que la dureza de la matriz y el carburo M_7C_3 es menor comparada con las fundiciones 2, 3 y 4 y la dureza del carburo M_2C es menor comparada con la dureza del carburo M_7C_3 que se encontró en las fundiciones de menor contenido de tungsteno, además que la presencia del carburo M_6C es muy limitada. Por otro lado se observa que al aumentar a 10 %W la dureza nuevamente aumenta. Esto se debe a la presencia de los carburos de tungsteno con apariencia de espina de pescado de estequiometria M_6C es mucho mayor.

4.4 Estructura después del tratamiento térmico

Como se menciona en el capítulo anterior se realizaron tratamientos térmicos a 3 diferentes condiciones de tratamiento térmico con el objetivo de desestabilizar la estructura austenita y lograr precipitar carburos secundarios. Se obtuvo una estructura final, constituida por carburos eutécticos M_7C_3 y la matriz austenita transformo a una mezcla de martensita, austenita residual y carburos secundarios uniformemente distribuidos, tal como está reportado por otros autores [4, 46].

Al realizar los tratamientos térmicos a diferentes temperatura 850, 900, y 950°C, la precipitación de carburos secundarios se dio en diferente proporción debido a las condiciones de cada tratamiento, siendo las más favorables, las de menor temperatura para la precipitación de carburos secundarios. En la figura 4.22 se muestra la micrografía de la fundición antes de ser tratada térmicamente y después de tratarla bajo las tres

condiciones de tratamiento térmico. De acuerdo al diagrama Fe-C a la temperatura menor de 850 °C existe menor solubilidad de carbono en la fase austenita, por esta razón hay mayor cantidad de carbono libre y dispuesto a combinarse con el cromo y formar carburos secundarios. La imagen b) de la figura 4.22 corresponde a la fundición tratada térmicamente a 850 °C y se observa que hay mayor precipitación de carburos secundarios con respecto a las otras condiciones de tratamiento térmico. La imagen c) corresponde a la temperatura de 900 °C y la imagen d) corresponde a 950 °C las cuales tienen menos precipitación de carburos secundarios.

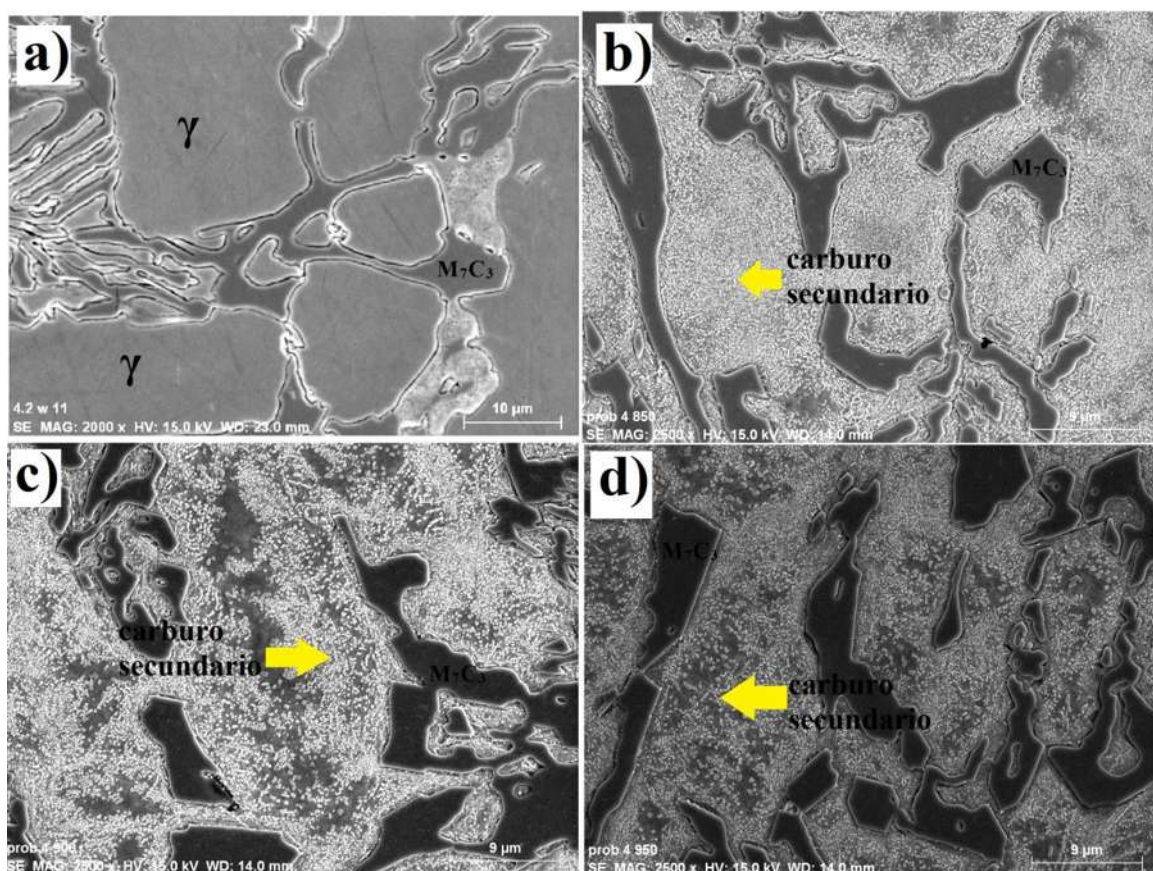


Figura 4. 22 Micrografía de MEB de la fundición 4 con 2 %W. a) condiciones de colada, b) tratamiento térmico a 850 °C, c) tratamiento térmico a 900 °C y d) tratamiento térmico a 950 °C.

Como se observa en la figura 4.22 la temperatura que presento mayor precipitación de carburos secundarios en la condición de tratamiento térmico fue 850 °C, Se debe a que la temperatura de 850 °C la solubilidad de carbono en la austenita es menor que a 900 °C y 950°C, lo que le permite poder combinar mayor cantidad de carbono con los elementos formadores de carburos.

En la figura 4.23 las micrografías de MEB muestran el tamaño y distribución de los carburos secundarios. Se puede observar en la imagen a) los carburos secundarios de menor tamaño y distribución homogénea, que corresponden al tratamiento realizado a 850 °C. Se puede observar que a mayores temperaturas hay crecimiento de los carburos secundarios y existe menos cantidad de ellos en las imágenes b) y c) de la figura. Hakan Gasan y colaboradores [52] trataron un hierro blanco comercial con 17% de Cr a tres temperaturas diferentes (900, 1000 y 1100 °C) y una permanencia de 2 hr y de la misma forma, la temperatura más baja es la que logra obtener los precipitados de menor tamaño y con una buena distribución.

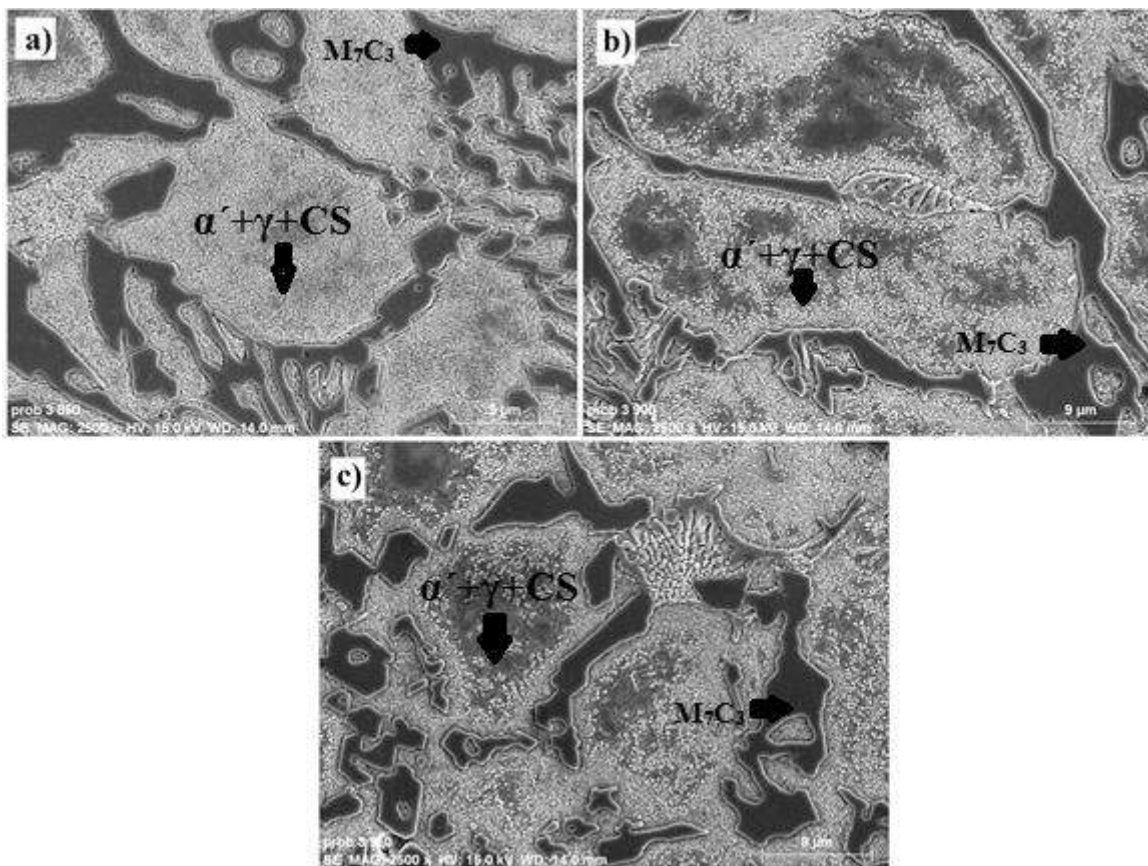


Figura 4. 23 Micrografías de MEB de la fundición 3 con 1.48 %W. a) Tratada térmicamente a 850 °C, b) tratada térmicamente a 900 °C, y c) tratada térmicamente a 950 °C.

En la figura 4.24 se muestra la fundición base, la fundición 5 y la fundición 6 bajo las tres condiciones de tratamiento térmico. Las imágenes a, b y c pertenecen a la fundición 1 (sin W), la imagen a) es en la condición de 850, b) es en la condición de 900 y la c) es a

950 °C respectivamente. Las imágenes d, e y f son de la fundición 5 (4.2 %W) las cuales pertenecen a las temperaturas 850, 900 y 950 °C respectivamente.

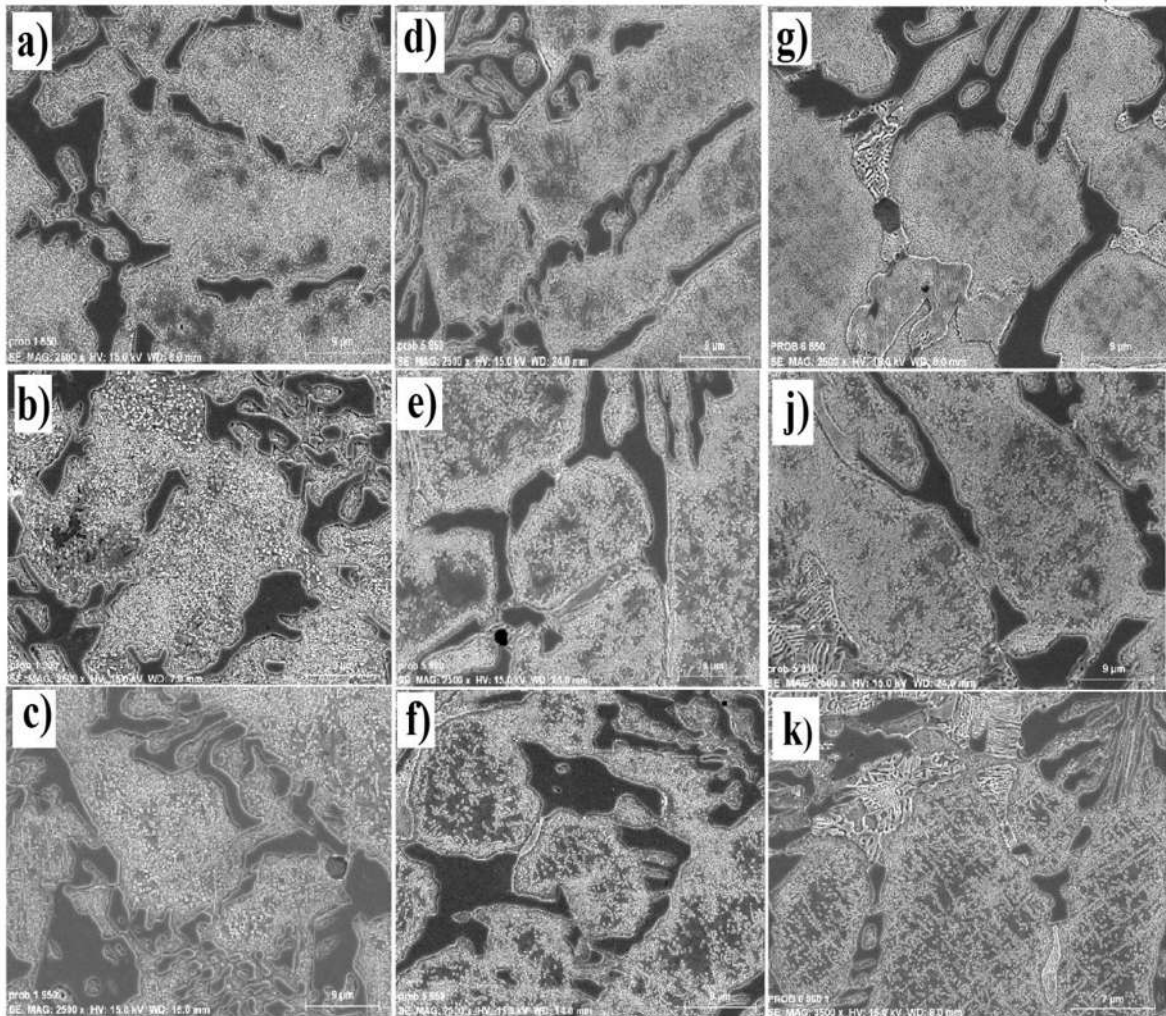


Figura 4. 24 Micrografías de MEB mostrando la precipitación de carburo secundario. Las imágenes a, b y c pertenecen a la fundición 1 (sin W) y corresponden a 850, 900 y 950 °C respectivamente. Las imágenes d, e y f son de la fundición 5 (4.2 %W) y corresponden a 850, 900 y 950 °C respectivamente. Las imágenes g, j y k son de la fundición 6 (10 %W) y corresponden a 850, 900 y 950 °C respectivamente.

Las imágenes g, j y k son de la fundición 6 (10 %W) y corresponden a 850, 900 y 950 °C respectivamente. Se observa claramente como a 900 y 950 °C para las tres fundiciones la precipitación es menor y se observan zonas libres de carburos secundarios las cuales corresponden a la mezcla de austenita retenida más martensita. La transformación de austenita a martensita no se completa en su totalidad debido a que la línea de transformación isotérmica M_s se encuentra por debajo de la temperatura ambiente para el caso de estas aleaciones.

La precipitación de carburos secundarios disminuye los contenidos de cromo y carbono en la matriz. Y al combinarse los aleantes con el carbono producen que la línea de inicio de transformación martensítica (M_s) suba, de tal forma que durante el enfriamiento posterior una parte de la austenita transforme a martensita. Sin embargo no transforma al 100 % la austenita, quedando una cierta cantidad de austenita retenida. La cantidad de austenita retenida dependerá de la composición de la aleación y de la temperatura de descomposición de la austenita.

4.4.1 Austenita retenida después de T.T.

Es de suma importancia conocer el porcentaje de austenita que queda sin transformar ya que va influenciar en las propiedades mecánicas de la aleación, así como su comportamiento al desgaste. La medición de austenita se realizó a partir de los resultados de difracción de rayos X.

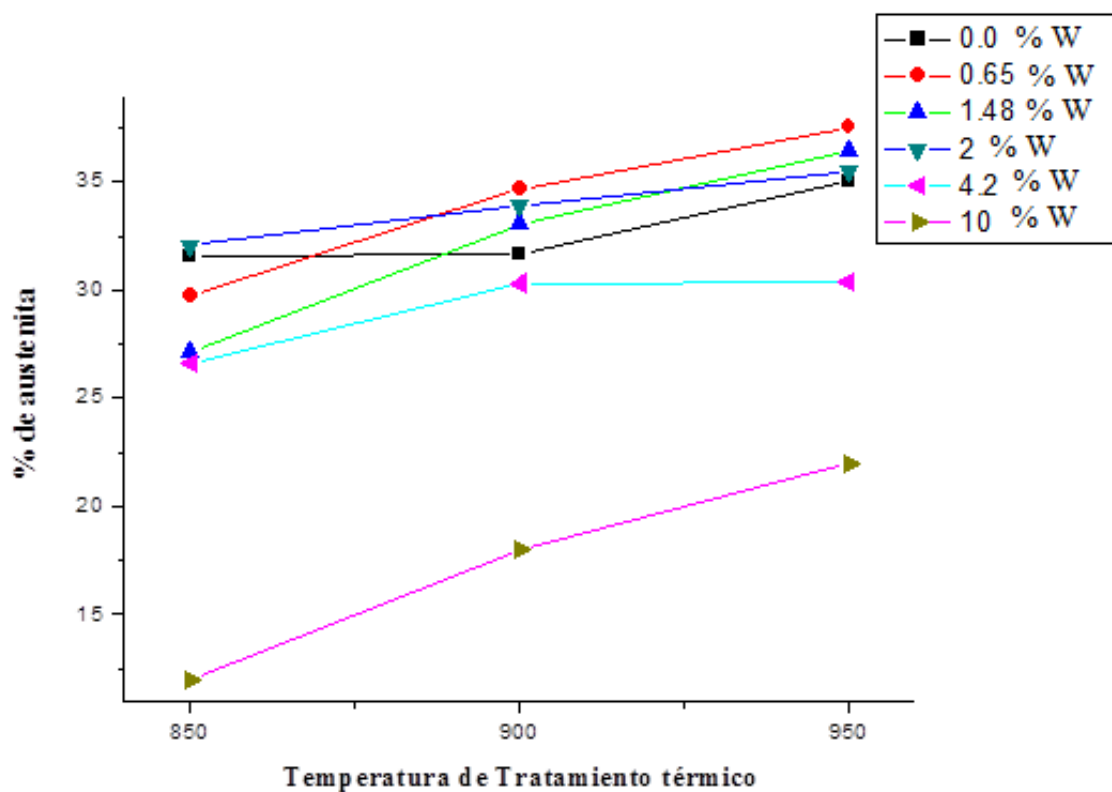


Figura 4. 25 Austenita retenida después del tratamiento térmico en función del contenido de tungsteno.

La figura 4.25 muestra la gráfica de austenita retenida, en la cual se observa una tendencia a aumentar a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento térmico. En general todas las muestras tratadas a 850°C muestran valores bajos de austenita

retenida. La exposición a esta temperatura da lugar a una mayor precipitación de carburos secundarios, por lo tanto una disminución en el contenido final de carbono disuelto, que en turno representa una disminución de la línea Ms y por lo tanto mayor transformación de austenita a martensita.

Esto se explica mediante el uso del diagrama Fe-C, donde a mayor temperatura la austenita puede disolver mayor cantidad de carbono, ocasionando una menor precipitación de carburos secundarios. Por lo tanto, al incrementar la temperatura se tiene una mayor cantidad de cromo y carbono disuelto en la matriz, esto da como resultado que la temperatura Ms sea más alta en las aleaciones tratadas a 900 y 950 °C, obteniendo así un mayor volumen de austenita retenida a temperatura ambiente. Esto ha sido ampliamente reportado por varios investigadores [5, 11, 46]. Según Kim y colaboradores [53] otra razón por lo que se puede explicar este fenómeno es que mientras incrementa la temperatura de tratamiento se tiene una mayor disolución de cromo y carbono en la austenita, los cuales estabilizan la matriz. Por lo tanto la estructura austenítica permanece estable durante el enfriamiento debido al alto contenido de aleantes disueltos.

4.4.2 Medición de dureza y microdureza después de T.T.

Los hierros blancos alto cromo se utilizan debido a su gran dureza y resistencia al desgaste. El valor máximo de estas propiedades se logra mediante un tratamiento térmico de desestabilización, donde la matriz transforma a un conjunto de fases que son de mayor dureza y resistencia mecánica. Debido a que los carburos secundarios de estequiometría M_7C_3 y la fase martensita son de gran dureza.

El valor obtenido de dureza para cada tratamiento térmico va a ser diferente, debido a que como se mencionó anteriormente hay diferentes porcentajes de precipitación de carburos secundarios y transformación de austenita a martensita. Por lo tanto la austenita retenida tiene un efecto importante en la dureza del material y a mayor contenido de austenita retenida menor dureza tendrá la aleación.

Se realizó la medición de dureza para evaluar el efecto de la precipitación de carburos secundarios. En la figura 4.26 se presenta los valores de dureza de las 6 composiciones y bajo las tres condiciones de tratamiento térmico. Para todas las composiciones la condición tratada térmicamente que presentó mayor dureza fue la realizada a 850 °C y

como se menciona es debido a la mayor precipitación de carburos secundarios. La tendencia de la curva es a disminuir la dureza a mayor temperatura, lo cual es lógico ya que a mayor temperatura hay menor precipitación de carburos secundarios y mayor contenido de austenita residual.

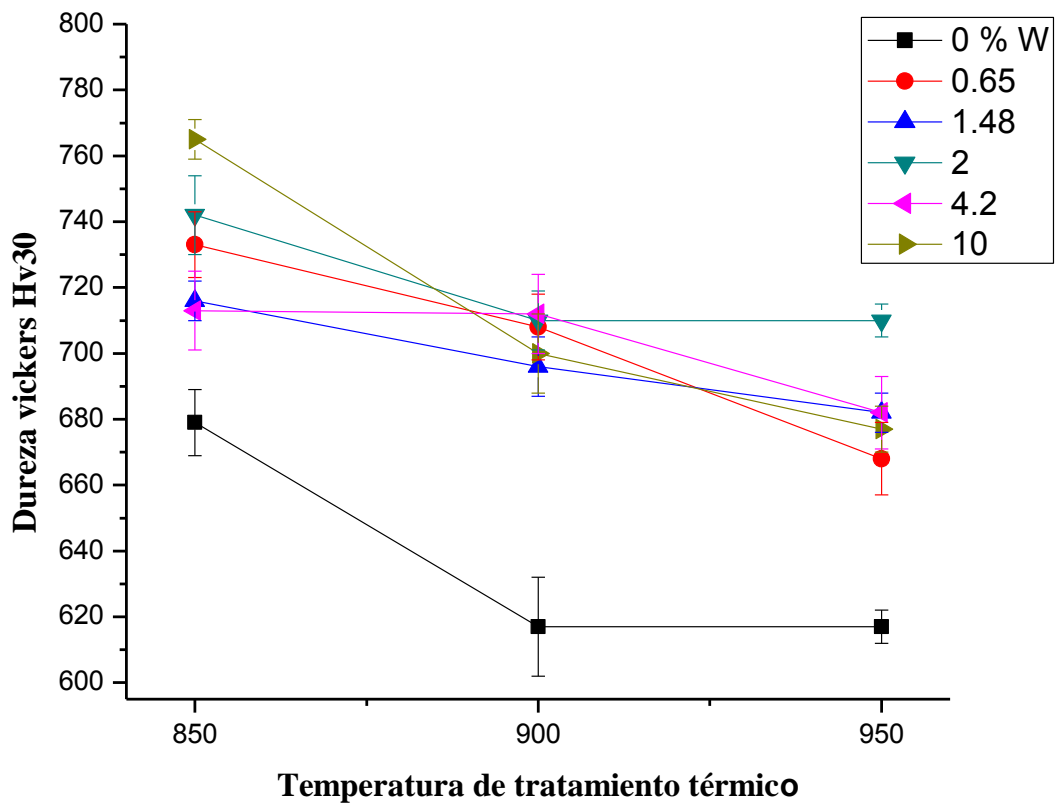


Figura 4. 26 Dureza vickers HV₃₀. Se utilizó una carga de 30 Kg por un lapso de 10 segundos.

Para complementar la caracterización después del tratamiento térmico se realizó la medición de microdureza en la matriz, la cual consta de carburos secundarios, martensita y la austenita retenida y se realizó para las tres condiciones de tratamiento térmico.

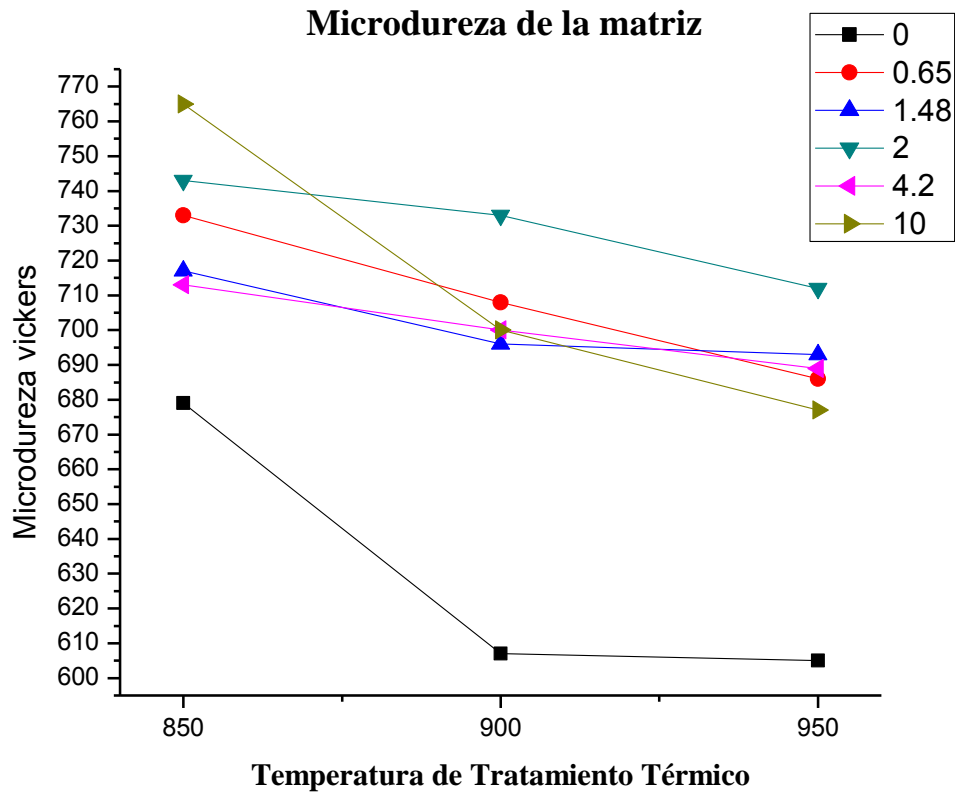


Figura 4. 27 Microdureza de la matriz en después de tratamiento térmico en función del contenido de tungsteno.

La microdureza en la matriz aumenta por efecto de la precipitación de carburos secundarios y transformación de martensita. En la figura 4.27 se observa que la mayor dureza de la matriz después del tratamiento térmico corresponde a la condición de tratamiento a 850 °C esto se debe a que presenta menor porcentaje de austenita retenida y por lo tanto hay mayor precipitación de carburos secundarios. Además se muestra que la fundición 6 con el mayor contenido de tungsteno es la medición de microdureza de la matriz más alta.

4.5 Comportamiento al desgaste abrasivo.

Como se ha mencionado anteriormente en las aplicaciones de estas aleaciones se requiere un alta resistencia al desgaste, por lo que es de vital importancia alargar su tiempo de vida útil en los procesos de abrasión o desgaste. Por razones como estas es importante evaluar su resistencia a la abrasión mediante un ensayo de laboratorio. El ensayo se realizó de acuerdo a la norma ASTM G65, el cual consiste en incidir la probeta de la aleación sobre

una rueda de caucho, dejando caer entre ellos un chorro de abrasivo a flujo constante. El material abrasivo que se utilizó fue arena de fundición con granulometría F_{50/70}.

El ensayo se realizó para las 6 fundiciones en condiciones de colada y después del tratamiento térmico para poder determinar si existe una relación con la resistencia al desgaste y el contenido de tungsteno.

El ensayo primeramente se realizó a las probetas en condiciones de colada, los resultados se muestran en la figura 4.28. Se puede observar que la aleación que tuvo mayor desgaste o pérdida de material es la fundición base aproximadamente un 0.17 gr, mientras que las fundiciones con tungsteno mejoraron la resistencia al desgaste.

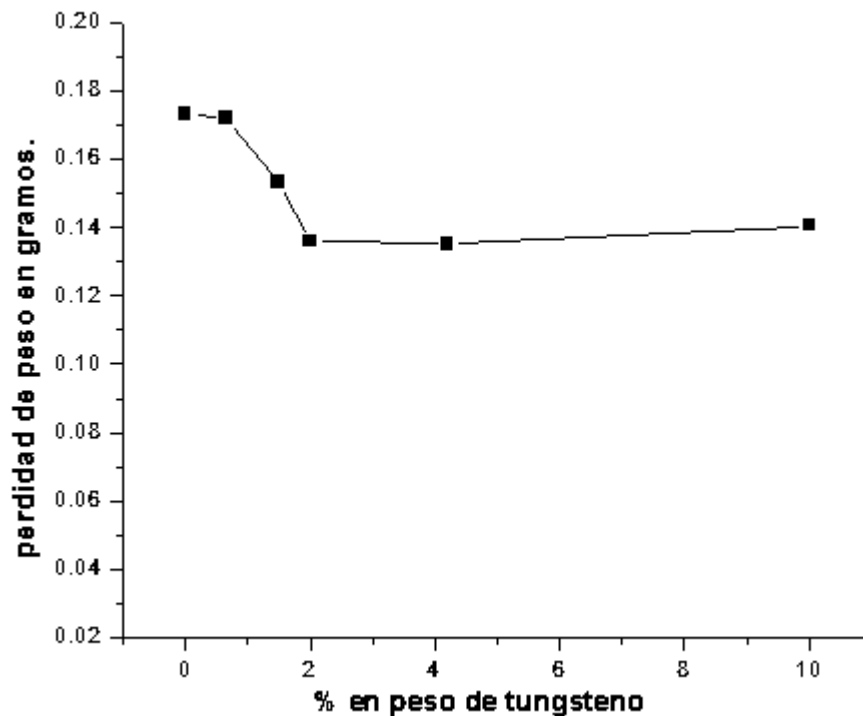


Figura 4. 28 Pérdida de peso en función del contenido de tungsteno en condiciones de colada.

Kishore y colaboradores [54] reportaron que el porcentaje de carburos es un factor de suma importancia en la resistencia al desgaste de hierros blanco, y debido a que el tungsteno aumento el FVC, este se vio reflejado en el incremento a la resistencia la desgaste abrasivo.

La pérdida en peso es menor a medida que aumenta el contenido de tungsteno para las condiciones de colada. Las fundición base presento una mayor pérdida debido a que los carburos se fracturan ya que la matriz de austenita no protege lo suficiente a los carburos eutécticos M_7C_3 . En la figura 4. 29 se muestra el corte longitudinal a la parte que se realizó el desgaste; la imagen a) muestra la fundición base y se observa cómo se fracturan los carburos M_7C_3 , mientras que en la imagen b) que pertenece a la fundición 5 en la cual no presentan fractura los carburos M_7C_3 y M_6C . Como se mostró en la gráfica de la figura 4.28 el tungsteno mejoro la resistencia al desgaste abrasivo, y de acuerdo a las micrografías la presencia del tungsteno en la estructura permite que no se presenten fracturas en los carburos.

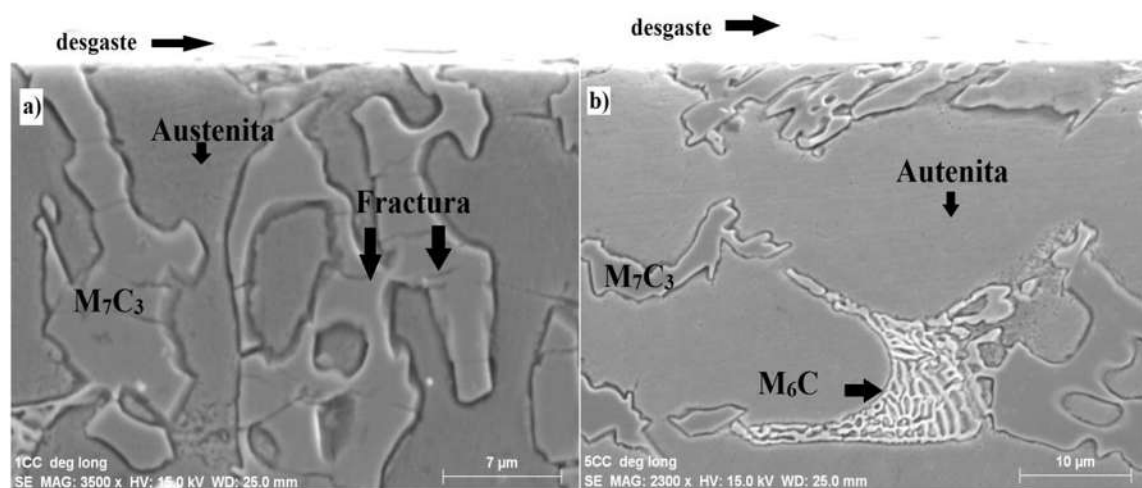


Figura 4. 29 Micrografías de MEB que muestran un corte longitudinal al a la parte desgastada. a) aleación base muestra fracturas en carburos eutécticos M_7C_3 ; b) aleación con 4.2 % de tungsteno.

Para las condiciones de colada se observa un mayor pérdida de peso y mayor desgaste, en cambio para las probetas tratadas térmicamente presentan mayor resistencia al desgaste, esto se debe a que la matriz compuesta de martensita, austenita retenida y carburo secundario, protegen a los carburos eutécticos M_7C_3 y M_6C de la fractura además que es de mayor dureza que la fase austenita.

En la figura 4.30 se muestra las tres curvas correspondientes a los tratamientos térmicos. Los 3 casos presentan menor pérdida de peso con respecto a la condición de colada, o dicho de otra manera tienen mayor resistencia al desgaste. Se debe a que la matriz es de mayor dureza y contribuye a la dureza general de la fundición, además que la matriz es una parte fundamental ya que provee soporte mecánico a los carburos. Fulcher y colaboradores [42], consideran que la matriz es de suma importancia ya que está

relacionada con el grado de protección de los carburos, si los carburos protegen a la matriz, entonces la matriz está encargada de proveer soporte mecánico para que los carburos, para que así, puedan desempeñar dicha tarea. Si la matriz no queda protegida o no tiene la resistencia suficiente, es removida preferentemente durante el proceso de desgaste abrasivo y los carburos quedan desprotegidos y susceptibles a la fractura. Por razones como esta es preferible tener una matriz de mayor dureza, obtenida de tratamiento térmico.

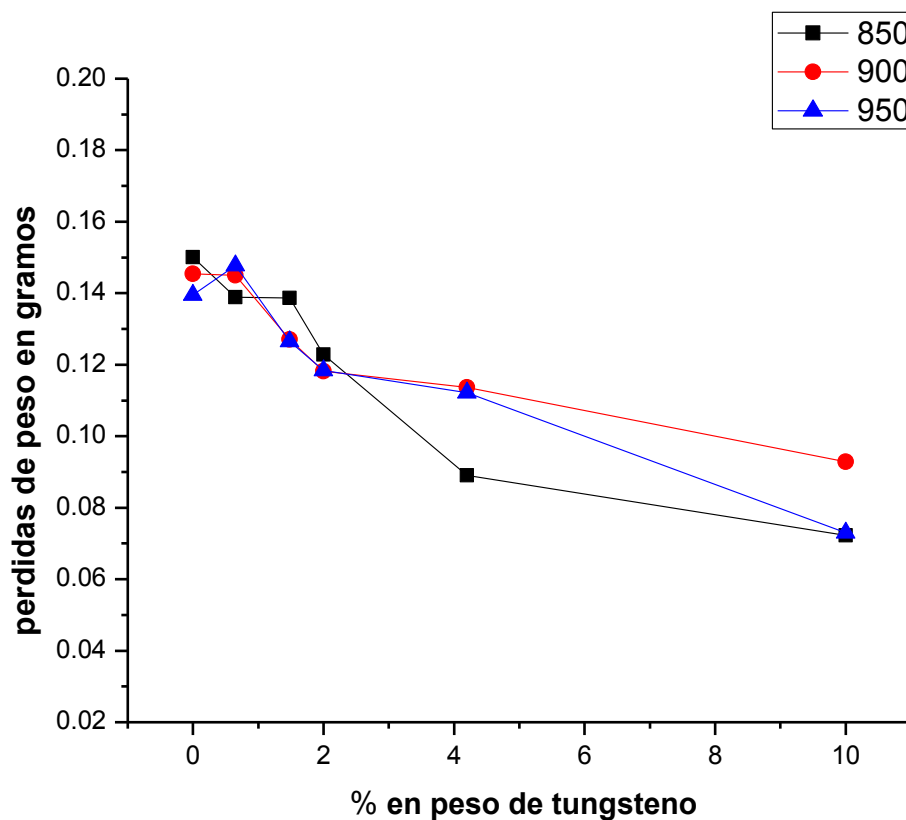


Figura 4. 30 Desgaste en función del contenido de tungsteno después de tratamiento térmico.

El comportamiento al desgaste bajo condiciones de tratamiento térmico presenta una tendencia a mejora con el incremento de tungsteno. La figura 4.30 muestra la tendencia a disminuir la pérdida de peso a medida que aumenta el porcentaje de tungsteno en la aleación.

Para la aleaciones tratadas térmicamente se reduce la fractura de los carburos incluso en la aleación base (figura 4.31) por esta razón se reduce la pérdida de peso.

Zam Gahr y Doane [55] aseguran que la mayor resistencia al desgaste se logra cuando se tiene una matriz martensítica, la cual debe ser dura pero a la vez no tiene que ser frágil. Sare y Arnold [56], encontraron que la mayor resistencia al desgaste se logra cuando se tiene de 30 a 50 % de austenita bajo condiciones especiales, ya que se puede generar una transformación de austenita a martensita por deformación, lo que causa endurecimiento durante el proceso de desgaste.

En el presente trabajo, no se aprecia una relación directa con el contenido de austenita retenida y el incremento en la resistencia al desgaste, ya que las probetas tratadas a 850°C tienen un contenido menor de austenita retenida que las tratadas a 900 y 950 °C y no hay una variación considerable en la resistencia al desgaste. Por lo tanto, no se tiene evidencia de que ocurra el fenómeno de transformación martensítica por deformación.

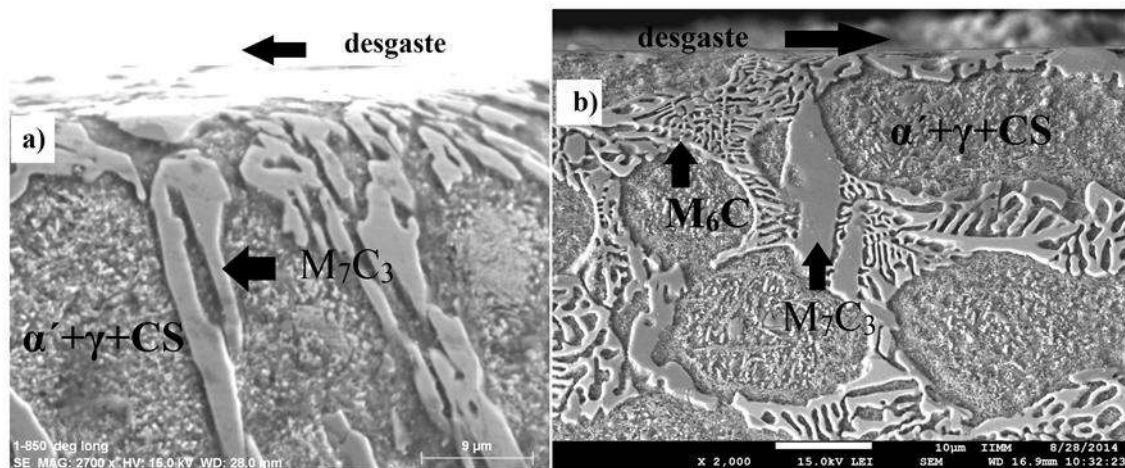


Figura 4. 31 Micrografías de MEB que muestran un corte longitudinal a la parte desgastada. a) fundición base; b) fundición 6 con 10 % de tungsteno.

Las fundiciones con 0.65 y 1.48 %W disminuyeron ligeramente la pérdida de peso con respecto a la aleación base o sin tungsteno. Pero la aleaciones con 2, 4.2 y 10.3 %W incrementaron la resistencia la desgaste en comparación con la aleación base; el aumento fue proporcional al aumento en el tungsteno. La mayor resistencia al desgaste la presenta la fundición 6 con 10 % de tungsteno. Se puede atribuir que el tungsteno se encuentra mayor proporción y distribución de los carburos M_6C y son las de menor cantidad de austenita residual.

La fase carburo es la principal responsable de la resistencia al desgaste mencionada anteriormente; sin embargo la matriz también juega un rol importante. En este trabajo la matriz austenítica ha sido transformada en una mezcla compuesta por martensita y

austenita retenida reforzada por carburos secundarios. Bajo tales condiciones, era de esperarse un incremento en la resistencia al desgaste, sin embargo el incremento mostrado fue mínimo, al menos para las condiciones del ensayo de abrasión realizado. De forma general, se observó un incremento en la resistencia al desgaste en la fundición 5 y 6 con los más altos contenidos de tungsteno en condiciones de colada y después del tratamiento térmico. Se debe a que en esta aleaciones hay formación de carburos M_6C los cuales son de alta dureza. También fue observada una mayor resistencia al desgaste debida a la transformación de la matriz austenítica a una mezcla de martensita, austenita retenida y carburos precipitados, producto del tratamiento térmico.

V Conclusiones

- Las adiciones de tungsteno generaron que este elemento se distribuyera o particionara en ambas fases de la estructura del hierro blanco; en la matriz se encuentra parcialmente disuelto y forma parte del carburo M_7C_3 , además forma carburos característicos de tungsteno del tipo M_2C y M_6C .
- La dureza del material aumentó con la adición del tungsteno por efecto de endurecimiento por solución sólida de la matriz y por endurecimiento de la fase carburo M_7C_3 por la sustitución de átomos de Cr y Fe por átomos de W.
- El volumen de carburos eutécticos aumento con la adición de tungsteno logrando un incremento considerable de 18% a 28% debido a la alta afinidad por el carbono que tiene este elemento.
- No se observó efecto alguno del tungsteno en cuanto a la precipitación de carburos secundarios producto del tratamiento térmico. El efecto real es generado por la temperatura de tratamiento.
- La resistencia al desgaste en condiciones de colada aumento con las adiciones de tungsteno de manera gradual debido al endurecimiento generado por este elemento.
- La mejor resistencia al desgaste se presenta con 10.3 % de tungsteno y tratado térmicamente a 850 y 950 °C.

Referencias

1. Lv, Y., et al., *Effect of tungsten on microstructure and properties of high chromium cast iron*. Materials & Design, 2012. **39**(0): p. 303-308.
2. Matsubara, Y., et al., *Solidification and abrasion wear of white cast irons alloyed with 20% carbide forming elements*. Wear, 2001. **250**(1–12): p. 502-510.
3. Ziadi, A., F.J. Belzunce, and C. Rodriguez, *The effects of heat treatment on the mechanical properties of multicomponent white cast irons*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(17): p. 7579-7585.
4. Tabrett, C.P., I.R. Sare, and M.R. Gomashchi, *Microstructure-Property Relationships in High-Chromium White Iron Alloys*. International Materials Reviews, 1996. **41**: p. 59-82.
5. Powell, G.L.F. and G. Laird, II, *Structure, nucleation, growth and morphology of secondary carbides in high chromium and Cr-Ni white cast irons*. Journal of Materials Science, 1992. **27**(1): p. 29-35.
6. Mousavi Anijdan, S.H., et al., *Effects of tungsten on erosion–corrosion behavior of high chromium white cast iron*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **454–455**(0): p. 623-628.
7. Heydari, D., A.A. Skandani, and M. Al Haik, *Effect of carbon content on carbide morphology and mechanical properties of A.R. white cast iron with 10–12% tungsten*. Materials Science and Engineering: A, 2012. **542**(0): p. 113-126.
8. Callister, W.D., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales* 1995. p. 370-375.
9. ASM, H., *Heat Treating*. Vol. 4. 1991.
10. AVNER, S.H., *Introducción a la metalurgia física*. 2da Ed ed. 1974. 420-455.
11. Vapeani, F., *Análisis de la precipitación de carburos secundarios en hierros blancos alto cromo con adiciones de cobre*. 2010, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo: Morelia Mich.
12. ASM, *Properties and Selection: Iron and steels, Metals Handbook*. 9 th Ed. ed. Metals Handbook. Vol. 1. 1985. 1-101.
13. Laird, G., R. Gundlach, and K. Röhrig, *Abrasion-Resistant Cast Iron Handbook*. 2000. 2-53.
14. Liu, H.-N., et al., *Abrasion resistance of high Cr cast irons at an elevated temperature*. Wear, 2001. **250**(1–12): p. 71-75.
15. Fernández, I. and F.J. Belzunce, *Wear and oxidation behaviour of high-chromium white cast irons*. Materials Characterization, 2008. **59**(6): p. 669-674.
16. Thorpe, W. and B. Chicco, *The Fe-rich corner of the metastable C-Cr-Fe liquidus surface*. Metallurgical Transactions A, 1985. **16**(9): p. 1541-1549.

17. Laird, G. and G.F. Powell, *Solidification and solid-state transformation mechanisms in Si alloyed high-chromium white cast irons*. Metallurgical Transactions A, 1993. **24**(4): p. 981-988.
18. Chung, R.J., et al., *Microstructure refinement of hypereutectic high Cr cast irons using hard carbide-forming elements for improved wear resistance*. Wear, (0).
19. Mohammadnezhad, M., et al., *Effects of vanadium addition on microstructure, mechanical properties and wear resistance of Ni-Hard4 white cast iron*. Materials & Design, 2013. **49**(0): p. 888-893.
20. Huang, Z., J. Xing, and L. lu, *Effect of tungsten addition on the toughness and hardness of Fe₂B in wear-resistant Fe-B-C cast alloy*. materials characterization 2013. **75**: p. 63-68.
21. Chung, R.J., et al., *Microstructure refinement of hypereutectic high Cr cast irons using hard carbide-forming elements for improved wear resistance*. Wear, 2013. **301**(1-2): p. 695-706.
22. He-Xing, C., et al., *Effect of niobium on wear resistance of 15%Cr white cast iron*. Wear, 1993. **166**(2): p. 197-201.
23. Chung, R.J., et al., *Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe-25wt.%Cr-4wt.%C*. Wear, 2009. **267**(1-4): p. 356-361.
24. Zhi, X., et al., *Effect of titanium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron*. Materials Characterization, 2008. **59**(9): p. 1221-1226.
25. Bedolla-Jacuinde, A., et al., *Effect of titanium on the as-cast microstructure of a 16%chromium white iron*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **398**(1-2): p. 297-308.
26. Guo, E., et al., *Effects of RE, V, Ti and B composite modification on the microstructure and properties of high chromium cast iron containing 3% molybdenum*. Rare Metals, 2009. **28**(6): p. 606-611.
27. Qu, Y., et al., *Effect of cerium on the as-cast microstructure of a hypereutectic high chromium cast iron*. Materials Letters, 2008. **62**(17-18): p. 3024-3027.
28. Bedolla-Jacuinde, A., S.L. Aguilar, and B. Hernández, *Eutectic modification in a low-chromium white cast iron by a mixture of titanium, rare earths, and bismuth: I. Effect on microstructure*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2005. **14**(2): p. 149-157.
29. Qingxiang, Y., et al., *Effect of Rare Earth Elements on Carbide Morphology and Phase Transformation Dynamics of High Ni-Cr Alloy Cast Iron*. J. Rare Earths, 1998. **16**(1): p. 36-40.
30. Choi, J.W. and S.K. Chang, *Effects of Molybdenum and Copper Additions on Microstructure of High Chromium Cast Iron Rolls*. ISIJ International, 1992. **32**(11): p. 1170-1176.
31. Karantzalis, A.E., A. Lekatou, and E. Diavati, *Effect of Destabilization Heat Treatments on the Microstructure of High-Chromium Cast Iron: A Microscopy Examination Approach*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2009. **18**(8): p. 1078-1085.

32. Dogan, O.N. and J.A., *Effect of Retained Austenite on Abrasion Resistance of High-Cr White Cast Irons*. AFS Transactions, 1997. **105**: p. 167-174.
33. Doğan, Ö.N., J.A. Hawk, and G. Laird, II, *Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997. **28**(6): p. 1315-1328.
34. Maratray, F. and A. Poulalion, *Austenite Retention in High Chromium White Irons*. AFS Transactions, 1982. **90**: p. 795-804.
35. Maratray, F., *Choice of Appropriate Compositions for Chromium-Molybdenum White Irons*. AFS Transactions, 1971. **79**: p. 121-124.
36. Hanlon, D.N., W.M. Rainforth, and C.M. Sellars, *The rolling/sliding wear response of conventionally processed and spray formed high chromium content cast iron at ambient and elevated temperature*. Wear, 1999. **225–229**, Part 1(0): p. 587-599.
37. Xing, J. and Q. Zhou, *The Influence of Carbon Content on the Oxidation and Wear Resistance of Fe-20% Cr Alloy at Elevated Temperatures*. INFACON 6., 1992. **2**: p. 217-223.
38. Pearce, J.T.H., *The use of transmission electron microscopy to study the effects of abrasive wear on the matrix structure of a high chromium cast iron*. Wear, 1983. **89**(3): p. 333-344.
39. De Mello, J.D.B., M. Durand-Charre, and T. Mathia, *Abrasion mechanisms of white cast iron II: Influence of the metallurgical structure of V · Cr white cast irons*. Materials Science and Engineering, 1986. **78**(2): p. 127-134.
40. Blau, P. and B. Lawn. *Review of scratch test studies of abrasion mechanisms*. in *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering: A Symposium Sponsored by ASTM Committee E-4 on Metallography and by the International Metallographic Society, Philadelphia, PA, 15-18 July 1984*. 1986. ASTM International.
41. Parent, S. and J. Margerie, *Mechanical Properties and Wear Resistance of White Cast Irons*. Transactions of the American Foundrymen's Society, 1972. **80**.
42. Fulcher, J.K., T.H. Kosel, and N.F. Fiore, *The effect of carbide volume fraction on the low stress abrasion resistance of high Cr-Mo white cast irons*. Wear, 1983. **84**(3): p. 313-325.
43. Zum Gahr, K.-H., *Microstructure and wear of materials*. Vol. 10. 1987: Elsevier.
44. Doğan, Ö.N. and J.A. Hawk, *Effect of carbide orientation on abrasion of high Cr white cast iron*. Wear, 1995. **189**(1–2): p. 136-142.
45. Laird II, G., *Microstructures of Ni-hard I, Ni-hard IV and high-Cr white cast irons*. AFS Transactions, 1991. **99**: p. 339-357.
46. Bedolla-Jacuinde, A., L. Arias, and B. Hernández, *Kinetics of secondary carbides precipitation in a high-chromium white iron*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2003. **12**(4): p. 371-382.
47. Ikeda, M., et al., *Effect of molybdenum addition on solidification structure, mechanical properties and wear resistivity of high chromium cast irons*. ISIJ International, 1992. **32**(11): p. 1157-1162.

48. Terrazas, R.C., *Adiciones de titanio en un hierro blanco alto cromo para aplicaciones al desgaste*, in *Instituto de Investigaciones Metalúrgicas 2005*, UMSNH.
49. Wang, Y.P., et al., *Improving the wear resistance of white cast iron using a new concept – High-entropy microstructure*. *Wear*, 2011. **271**(9–10): p. 1623-1628.
50. Gustafson, P., *A thermodynamic evaluation of the c- cr- fe- w system*. *Metallurgical Transactions A*, 1988. **19**(10): p. 2547-2554.
51. Filipovic, M., et al., *Microstructure and mechanical properties of Fe–Cr–C–Nb white cast irons*. *Materials & Design*, 2013. **47**(0): p. 41-48.
52. Gasan, H. and F. Erturk, *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*, 2013. **44**(11): p. 4993-5005.
53. Kim, C., *X-ray method of measuring retained austenite in heat treated white cast irons*. *Journal of Heat Treating*, 1979. **1**(2): p. 43-51.
54. Kishore, P. Sampathkumaran, and S. Seetharamu, *Erosion and abrasion characteristics of high manganese chromium irons*. *Wear*, 2005. **259**(1–6): p. 70-77.
55. Gahr, K.H.Z. and D.V. Doane, *Optimizing Fracture Toughness and Abrasion Resistance in White Cast Irons*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1980. **11**: p. 613-620.
56. Sare, I.R. and B.K. Arnold, *The Influence of Heat Treatment on the High-Stress Abrasion Resistance and Fracture Toughness of Alloy White Cast Irons*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995. **26**: p. 1785-1793.