



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

**“MODIFICACIÓN DEL EUTÉCTICO AUSTENITA-CARBURO EN HIERROS
BLANCOS Ni-HARD 1 TIPO A, MEDIANTE ADICIONES DE MISCHMETAL”**

Tesis para optar al grado de:

Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

Presenta:

Ing. EDWIN ENTZIN HERNÁNDEZ

Ingeniero Mecánico, FIM (UMSNH), agosto 2011.

Asesor:

Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde

Departamento de fundición.

Morelia, Michoacán, México, Agosto de 2016.

DEDICATORIA

A MIS PADRES Y HERMANO

Gracias a Dios por haberme dado el don de la vida y también por haberme dado a unos padres excepcionales.

Gracias Manuela del Carmen Hernández Jiménez (mamá) y Pedro Entzin López (papá), por haberme cuidado todos estos años y siempre estar en cada momento importante del camino que he decidido recorrer. A su incondicional apoyo y motivación para alcanzar nuevas metas siempre para mí bien, con miras hacia un futuro mejor y prometedor. Por todo eso y más, gracias infinitas padres, ustedes son el motor que me inspira para seguir adelante preparándome y superándome, los amo muchísimo.

Agradezco también a mi hermano, a mi amigo, a mi carnal, a ese incondicional Walter Entzin Hernández que siempre ha procurado de mí y que sin su apoyo esta meta no podría haberla alcanzado.

Para concluir esto no fue un trabajo individual, fue un trabajo en equipo por que sin el apoyo de las personas que me quieren y me estiman esto no hubiera sido posible.

Un propósito, una meta, un objetivo más alcanzados y a seguir adelante.

A MIS AMIGOS

Gracias a todas esas maravillosas personas que conocí a lo largo de esta estancia, que de una u otra manera fueron de gran importancia y ayuda para concluir este proyecto de vida llamado maestría en ciencias de materiales y metalurgia.

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por haberme dado el honor de formar parte de sus becarios, con la finalidad de superarme tanto de manera académica y personalmente, para contribuir en hacer de México un mejor país.

A la **Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH)**, por la formación profesional inculcada a lo largo de mi estancia en la facultad de ingeniería mecánica y que me brindó la oportunidad para seguir superándome.

Al **Instituto de Investigación en Metalúrgica y Materiales (IIMM)**, al personal académico, técnico y administrativo que ahí labora, por el apoyo brindado para concluir con éxito este trabajo de maestría.

Quiero agradecer a todos aquellos profesores que han sido parte de mi formación y que día a día trabajan para hacer del mundo un mejor lugar, compartiendo sus conocimientos, los cuales me han hecho un mejor estudiante y persona.

Agradecer con especial cariño y estima al Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde por darme la oportunidad y aceptarme como alumno. Por su apoyo, paciencia, motivación y confianza que me brindo como profesor y tutor durante el tiempo que fui su pupilo.

Al comité tutorial: Dr. Gerardo Barrera Cardiel, Dr. Cuauhtémoc Maldonado Zepeda, Dr. Feng Rao Wu, Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez y al Dr. José Egberto Bedolla Becerril. Por el tiempo y las aportaciones hechas para enriquecer este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
ÍNDICE DE TABLAS.	4
ÍNDICE DE FIGURAS.	5
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
INTRODUCCIÓN	10
JUSTIFICACIÓN	11
OBJETIVO GENERAL	12
Objetivos Particulares.....	12
HIPÓTESIS	12
CAPÍTULO 1	13
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	13
1.1 Características de los Hierros Colados.	13
1.2 Tipos de Hierro Colado.	13
1.3 Hierros Blancos de Alta Aleación.	19
1.3.1 Hierros blancos resistentes al desgaste abrasivo.	20
1.4 Características de Solidificación de los Hierros Ni-Cr.....	24
1.4.1 Carburos eutécticos.....	25
1.4.2 Modificación de los carburos eutécticos.	27
1.5 Comportamiento al Desgaste de los Hierros Blancos Alto Cromo.	28
CAPÍTULO 2	31
DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
2.1 Fabricación del Material.	31
2.2 Seccionamiento de Barras.	35
2.3 Análisis Químico por Espectrometría de Emisión Óptica o Chispa.....	36
2.4 Tratamientos Térmicos.	38
2.5 Caracterización.	40
2.5.1 Preparación metalográfica de las muestras.....	41
2.5.2 Cuantificación de carburos eutécticos y medición de espaciamiento de brazos dendríticos secundarios.....	42

2.5.3 Identificación y cuantificación de las otras fases presentes.	43
2.6 Dureza y Microdureza.	44
2.7 Ensayos de Desgaste.....	45
CAPÍTULO 3	46
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
3.1 Fabricación del Material.	46
3.1.1 Composición química del hierro experimental.....	46
3.2 Microestructura del Material en Condiciones de Colada, Para las Diferentes Dimensiones de Lingotes Colados Sin Adición de Mischmetal.	47
3.2.1 Análisis de difracción de rayos X (DRX).....	49
3.2.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB).....	50
3.2.3 Análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	52
3.3 Microestructura del Material en Condiciones de Colada, Para los Diferentes Espesores de Lingotes Colados con las Diferentes Adiciones de Mischmetal.	55
3.3.1 Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB).....	57
3.3.2 Análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	58
3.4 Medición de Brazos Dendríticos Secundarios Para las Diferentes Adiciones y Dimensiones de los Lingotes Colados.....	62
3.5 Medición del Volumen de Carburos Para las Diferentes Adiciones y Dimensiones de los Lingotes Colados.	64
3.6 Dureza y Microdureza.	66
3.7 Condiciones del Material Después de Aplicar Tratamiento Térmico.	69
3.7.1 Microestructura del material después del tratamiento térmico.....	70
3.8 Dureza y Microdureza.	73
3.9 Desgaste Antes y Después del Tratamiento Térmico.	75
CAPÍTULO 4	82
CONCLUSIONES	82
BIBLIOGRAFÍA	84

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla II.1: Composición química según especificación ASTM A-532 [3].....	32
Tabla II.2: Composición química de la aleación Sorel.....	32
Tabla II.3: Composición química de la aleación mischmetal [43].....	32
Tabla II.4: Relación Fe-Mo.	33
Tabla II.5: Balance de carga en función de 4 kg. por colada, para cuatro coladas con contenidos de 0, 0.1, 0.2 y 0.3 % en peso de mischmetal.....	34
Tabla II.6: Análisis químico de la muestra estándar de calibración, NCRM No. 4.	37
Tabla III.1: Resultados de los análisis químicos del hierro experimental hecho por espectrometría de emisión óptica.	46

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1: Microestructura típica de un hierro gris. Hojuelas de grafito en una matriz perlítica-ferrítica [6].	14
Figura 1.2: Microestructura típica de un hierro blanco. Las zonas oscuras son dendritas primarias de austenita transformada (perlita) en una red interdendrítica de carburo de hierro (Fe_3C , cementita) [6].	15
Figura 1.3: Microestructura típica de un hierro nodular [6].	16
Figura 1.4: Estructura característica de un hierro maleable ferrítico.	17
Figura 1.5: Estructura de hierro moteado con el exceso de carbono como grafito y carburo.	18
Figura 1.6: Microestructura de un hierro blanco alto-cromo mostrando una red de carburos eutécticos (M_7C_3) en una matriz austenítica (γ).	18
Figura 1.7: Esquina rica en hierro de la superficie líquida del diagrama metaestable Fe-Cr-C. [8].	25
Figura 2.1: Diagrama de flujo del procedimiento experimental.	31
Figura 2.2: Horno de inducción y colada de la aleación en molde de arena.	35
Figura 2.3: Cortes de sección transversal de las probetas con dimensiones 2.5x2.5x1 cm para ensayos de desgaste.	36
Figura 2.4: Espectrómetro por emisión óptica.	36
Figura 2.5: Estándar de calibración NCRM No. 4, utilizado como referencia para hacer el análisis químico.	37
Figura 2.6: Muestras para análisis químicos con diferentes adiciones de mischmetal. A) Condiciones de colada, B) Rectificadas, C) Después del ensayo de chispa.	38
Figura 2.7: Rectificadora utilizada para preparar las muestras de análisis químico.	38
Figura 2.8: Horno de resistencias eléctricas.	39
Figura 2.9: Diagrama TT utilizado para el calentamiento de las muestras.	39
Figura 2.10: Procedimiento para el tratamiento térmico a las muestras.	40
Figura 2.11: Microscopio óptico.	40
Figura 2.12: Pulidora metalográfica.	41
Figura 2.13: Medición de brazos dendríticos secundarios mediante software especializado en imagen SigmaScan 5.	42
Figura 2.14: Medición de carburos mediante software especializado en imagen SigmaScan5.	43
Figura 2.15: Difractómetro.	43
Figura 2.16: Microscopio electrónico de barrido.	44
Figura 2.17: Durómetro Vickers.	44

Figura 2.18: Máquina de desgaste abrasivo bajo la norma ASTM G65 [47].....	45
Figura 3.1: Microestructura del material base, las zonas oscuras es la fase austenita pro eutéctica (γ) y las zonas claras es la fase eutéctica carburo-austenita (M_3C). La micrografía A) corresponde al espesor de 1.27cm, la B) a 2.54 cm y la C) al espesor de 5.08 cm.	48
Figura 3.2: Patrones de difracción de rayos X del hierro base, para los diferentes espesores estudiados 1.27, 2.54 y 5.08 cm.	49
Figura 3.3: Microestructura del metal base con diferentes espesores, A) 1.27 cm. B) 2.54 cm. C) 5.08 cm. Dónde: M_3C (Carburo), γ (Austenita), α' (Martensita).	51
Figura 3.4: Análisis de EDS en diversos puntos de la muestra del material base (espesor de barra de 1.27 cm).	53
Figura 3.5: Análisis de EDS en diversos puntos del material base (espesor de barra de 2.54 cm.).	54
Figura 3.6: Análisis de EDS en diversos puntos del material base (espesor de la barra 5.08 cm).	55
Figura 3.7: Comparación de las microestructuras de las muestras de diferentes espesores y adiciones de mischmetal. Las zonas oscuras es la fase austenita pro eutéctica (γ) y las zonas claras es la fase eutéctica carburo-austenita (M_3C). Las micrografías A) corresponde al espesor de 1.27cm y, la B) a 2.54 cm y la C) al espesor de 5.08 cm. y los números 1, 2 y 3 hacen referencia a las adiciones de mischmetal de 0.1, 0.2 y 0.3 adición en % peso de mischmetal respectivamente.	56
Figura 3.8: Micrografías de comparación entre adición más baja .1% de mischmetal y la más alta .3% mischmetal. Las micrografías A) corresponde al espesor de 1.27cm y, la B) a 2.54 cm y la C) al espesor de 5.08 cm. y los números 1 y 3 hacen referencia a las adiciones de mischmetal de .1 y .3 adición en % peso de mischmetal.	58
Figura 3.9: EDS para la muestra con .1% mischmetal y espesor de 2.54 cm.	60
Figura 3.10: EDS de la localización de tierras raras en la muestra con adición .1% mischmetal y espesor de 2.54 cm.	60
Figura 3.11: EDS para muestra con .1% mischmetal con espesor de 5.08 cm y localización de tierras raras.	61
Figura 3.12: EDS para la muestra con .3% mischmetal con espesor de 2.54 cm y localización de tierras raras.	61
Figura 3.13: EDS para la muestra con .3% mischmetal con espesor de 5.08 cm y localización de tierras raras.	62
Figura 3.14: Gráfica de medición de espaciamento dendrítico de brazos secundarios de los diferentes espesores y contenidos de adición de mischmetal.	63
Figura 3.15: Gráfica de volumen de carburos contenidos en las muestras analizadas.	66
Figura 3.16: Gráfica de dureza de los hierros solidificados a los diferentes espesores y contenidos de mischmetal en condiciones de colada.	67

Figura 3.17: Gráfica de microdureza de la matriz en los diferentes espesores y contenidos de mischmetal en condiciones de colada.....	68
Figura 3.18: Gráfica de microdureza del carburo en los diferentes espesores y contenidos de mischmetal en condiciones de colada.....	69
Figura 3.19: Comparación del metal base en los diferentes espesores de las muestras antes y después del tratamiento térmico. Donde CS: Carburo secundario, γ' : Austenita retenida, γ : Austenita, α' : Martensita, M_3C : Carburo.	70
Figura 3.20: Comparación de la adición de .1% mischmetal en los diferentes espesores de las muestras antes y después del tratamiento térmico. Donde CS: Carburo secundario, γ' : Austenita retenida, γ : Austenita, M_3C : Carburo.	71
Figura 3.21: Comparación de la adición de .2% mischmetal en los diferentes espesores de las muestras antes y después del tratamiento térmico. Donde CS: Carburo secundario, γ' : Austenita retenida, γ : Austenita, M_3C : Carburo.	71
Figura 3.22: Comparación de la adición de .3% mischmetal en los diferentes espesores de las muestras antes y después del tratamiento térmico. Dónde γ : Austenita, M_3C : Carburo, CS: Carburo secundario, γ' : Austenita retenida, M_2C : Mo_2C	72
Figura 3.23: Gráfica de dureza de los diferentes espesores y contenidos de adición de mischmetal después del tratamiento térmico.....	74
Figura 3.24: Gráfica de microdureza de la matriz en los diferentes espesores y contenidos de adición de mischmetal después del tratamiento térmico.	75
Figura 3.25 Pérdidas de peso en los diferentes espesores y contenidos de adición de mischmetal en condiciones de colada ensayadas a una distancia de 5000 m y una carga de 130 N.	77
Figura 3.26 Pérdidas de peso en los diferentes espesores y contenidos de adición de mischmetal después del tratamiento térmico, ensayadas a una distancia de 5000 m. y una carga de 130 N.	77
Figura 3.27 Sección transversal de los diferentes espesores del hierro con 0.2% mischmetal en condiciones de colada. A) 1.27 cm, B) 2.54 cm, y C) 5.08 cm.	79
Figura 3.28 Sección transversal de los diferentes espesores del hierro con 0.2% mischmetal en condiciones de tratamiento térmico. A) 1.27 cm, B) 2.54 cm, y C) 5.08 cm.	80
Figura 3.29: Fotomicrografías de SEM mostrando detalle de la superficie desgastada del hierro con 0.2% de mischmetal en condiciones de tratamiento térmico. Note el detalle del surcamiento principalmente en la fase carburo.	81

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene como principal objetivo estudiar el efecto de la adición de mischmetal (aleación de tierras raras, principalmente cerio y lantano), como agente modificador del eutéctico austenita-carburo durante el proceso de solidificación de un hierro blanco *Ni-Hard 4 Clase 1 Tipo A* de acuerdo a la norma ASTM A-532. Además, evaluar las propiedades de resistencia al desgaste abrasivo en condiciones de colada y después de aplicar un tratamiento térmico.

Para éste estudio se utilizaron un hierro base y tres diferentes adiciones de mischmetal (0, 0.1, 0.2 y 0.3 %), el material se coló en moldes para obtener lingotes de diferentes espesores (1.27, 2.54 y 5.08 cm), lo cual implica diferentes velocidades de solidificación.

El hierro blanco se fabricó en un horno de inducción, la colada se hizo en moldes de arena con forma de barras de sección cuadrada con los espesores mencionados, para después córtalas utilizando disco abrasivo de corte con refrigeración por agua. La caracterización fue hecha mediante microscopía óptica (MO), difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y análisis de imagen mediante software especializado. Se aplicó un tratamiento térmico a muestras de cada composición a una temperatura de 900 °C con un tiempo de permanencia de 30 minutos para después templar en aire con el propósito de modificar la matriz. Se evaluó la dureza y microdureza mediante un indentador de diamante en las muestras con tratamiento térmico y en condiciones de colada. Por último, el material fue sometido a ensayos de desgaste abrasivo de acuerdo a la norma ASTM-G65 utilizando arena sílica como agente abrasivo

Los resultados obtenidos indican que el mischmetal funciona como agente refinador del eutéctico, pero solo en espesores delgados de sección transversal de 1.27 cm. Para espesores gruesos, el grado de segregación de elementos es tal que opaca el efecto segregante de los elementos de las tierras raras y no se presenta contribución alguna al refinamiento microestructural. La microestructura obtenida es relacionada con la dureza y la resistencia al desgaste del material tanto en condiciones de colada como tratado térmicamente.

Palabras clave: *Hierro Blanco, Carburo Eutéctico, Mischmetal, Tratamiento Térmico, Desgaste Abrasivo.*

ABSTRACT

This work studies the effect of mischmetal (rare earths alloy, mainly cerium and lanthanum) additions as a modifier agent of the austenite-carbide eutectic during the solidification process of a Ni-Hard 4 Class 1 Type A white iron according to standard ASTM A-532. In addition, hardness and abrasive wear behavior of the iron has been evaluated in both as-cast and heat treated conditions. For this study, a base material and three different mischmetal additions (0.1, 0.2 and 0.3%) were used, and the alloys were cast into sand moulds to get bars of different thicknesses (1.27, 2.54 and 5.08 cm), which means different solidification rates. The experimental alloys were melted in an open induction furnace, the liquid was cast into sand molds to get squared bar ingots of thicknesses shown above. The bars were then sectioned for sampling by using abrasive wheel and water as cooling agent. The microstructural characterization process was undertaken by optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and image analysis by using specialized software. A destabilization heat treatment was applied to the alloys at a temperature of 900°C with a soaking time of 30 minutes and then air cooled down to room temperature. Hardness and microhardness were evaluated by a diamond indenter and abrasive wear resistance was undertaken according to the standard ASTM-G65 by using silica sand as abrasive agent. The mechanical tests were undertaken for the alloys in both as-cast and heat treated conditions.

Results indicate that mischmetal has a positive effect on refining the eutectic, but just for thin sections. It seems that for thick sections, the normal segregation is high enough to hide the segregation effect of rare earth elements and no refining effect is observed. The obtained microstructure is correlated to hardness and wear resistance in both as-cast and heat treated conditions.

INTRODUCCIÓN

La ASM [1] clasifica a las fundiciones de hierro aleadas en: hierros blancos o resistentes al desgaste, hierros resistentes a la corrosión y hierros resistentes al calor.

Los hierros blancos resistentes al desgaste por abrasión se clasifican en cinco grupos principales basándose en su microestructura, en perlíticos (Fe_3C), Ni-Hard o Ni-Cr (M_3C), Ni-Hard 4 (M_7C_3), alto cromo (M_7C_3) y especiales (M_xC) [2].

Los hierros blancos aleados al alto cromo y hierros aleados al cromo-níquel, resistentes al desgaste son aleaciones ferrosas con elementos de aleación como molibdeno, manganeso, níquel, cromo, silicio y carbono de acuerdo a la norma ASTM A-532 [3], la microestructura de estas aleaciones consiste básicamente en carburos duros y frágiles interconectados del tipo M_3C , donde M representa la fase metálica que puede ser $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{C}$, en una matriz de austenita y pequeñas fracciones de martensita (en condiciones de colada), estas dos fases de la microestructura contribuyen a mejorar la resistencia al desgaste y la resistencia a la fractura.

La presencia de esos carburos, produce una resistencia elevada a la abrasión, por lo que esas aleaciones son comúnmente utilizadas donde se requiere resistencia a un ambiente de desgaste abrasivo severo. Algunas de sus aplicaciones son en las industrias de la minería y procesamiento de minerales, en la industria de producción de cemento, papel, acero y automotriz.

Se han estudiado varias estrategias para mejorar la resistencia al desgaste sin afectar la tenacidad a la fractura de estas aleaciones. Una de ellas ha sido utilizar elementos formadores de carburos para modificar la estequiometría y la forma y tamaño del carburo y la dureza del mismo; otra ha sido el uso de elementos altamente segregante que puedan alterar el proceso de solidificación y modifiquen el eutéctico para generar una estructura de carburos menos interconectada.

En la presente investigación se pretende modificar la estructura del eutéctico austenita/carburo de un hierro blanco con 4% en peso de Cr, mediante la adición sistemática de tierras raras (mischmetal de 0.1, 0.2 y 0.3% en peso); elementos prácticamente insolubles en la austenita y en el carburo.

JUSTIFICACIÓN

Los hierros blancos *Ni-Hard Clase 1 Tipo A* son aleaciones ferrosas conocidas por su elevada resistencia a la abrasión, lo que hace a estas aleaciones muy útiles donde se requiere resistencia a un ambiente de desgaste severo, por ejemplo en la industria de la minería y procesamiento de minerales, la producción de cemento, papel, y algunas industrias manufactureras de acero. A pesar de que el hierro blanco, es un material que se ha estado estudiando por muchos años, aún existe una amplia área de estudio para mejorar este tipo de aleaciones.

La industria automotriz en muchos países avanzados, está realizando investigación con mucho ímpetu en toda la gama de hierros colados para continuar usando este material relativamente barato. En el caso de los hierros blancos para aplicaciones de desgaste, se han utilizado elementos muy afines por el carbono para mejorar la resistencia al desgaste por la formación de carburos más duros y mejor distribuidos en la matriz; se han utilizado técnicas de solidificación rápida, direccional, etc., Para modificar la estructura se ha hecho uso de adiciones de elementos poco solubles para alterar el proceso de solidificación también y obtener estructuras eutécticas modificadas, todo esto, con fines de mejorar la resistencia al desgaste.

La intención de la industria automotriz y la industria de la minería, es seguir utilizando este tipo de aleaciones que representan solo una fracción del costo, del uso de aleaciones más avanzadas, sobre todo por el uso masivo o en gran tonelaje de este material que de otra manera elevaría enormemente los costos de producción si se tratara de otras aleaciones.

OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto que causa la adición de mischmetal como elemento modificador del eutéctico austenita/carburo durante el proceso de solidificación de hierros blancos con bajo porcentaje de Cr, con composición química según especificación ASTM A-532 (4% Cr, 3% C, 6% Ni, 0.5% Si, 1% Mo, 1% Mn) conocido comercialmente como Ni-Hard Clase I Tipo A, y evaluar las propiedades de resistencia al desgaste por abrasión.

Objetivos Particulares.

- Evaluar la cantidad (fracción volumétrica) de los carburos eutécticos M_3C en la estructura del hierro blanco sin adición de mischmetal en diferentes espesores colados (1.27, 2.54 y 5.08 cm.) del material.
- Analizar el efecto del mischmetal en la precipitación de carburos secundarios producto del tratamiento térmico.
- Analizar el efecto de la adición sistemática del mischmetal en el volumen (fracción volumétrica) y forma de los carburos eutécticos M_3C .
- Determinar el efecto del mischmetal en la modificación del eutéctico γ - M_3C .

HIPÓTESIS

Se considera que la adición de elementos de tierras raras (mischmetal) por su alto grado de segregación y baja solubilidad en las fases presentes en la aleación promoverá una zona sobre-enfriada constitucionalmente en la interface solidus-liquidus durante la solidificación, esto modificará el proceso de solidificación y por lo tanto el eutéctico austenita/carburo, para así obtener un refinamiento en la estructura de los carburos eutécticos, produciendo carburos más finos, de menores tamaños y menos interconectados. Se espera obtener hierros Ni-Hard tipo 1 clase A con un eutéctico refinado lo que puede ayudar a mejorar la resistencia al desgaste de la aleación sin afectar la tenacidad a la fractura del mismo.

CAPÍTULO 1

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 Características de los Hierros Colados.

Al igual que los aceros, los hierros colados son aleaciones de hierro y carbono Fe-C; con la diferencia que los hierros colados contienen mucho más carbono que el necesario para saturar la austenita a cualquier temperatura. Es decir, contienen un exceso de carbono que sobrepasa en mucho al 2% necesario para saturar la austenita a la temperatura eutéctica. Este exceso de carbono tiende a generar una alta fragilidad en los hierros colados, por lo que el contenido máximo en la mayoría de las aleaciones comerciales no sobrepasa el 4%. Los rangos de carbono comúnmente encontrados en aleaciones de hierro comerciales oscilan entre 2.5 y 4%.

La naturaleza frágil de los hierros colados indica que son aleaciones a las que no se puede aplicar un procesamiento termomecánico; es decir, no son dúctiles ni maleables, lo que limita su uso en algunas aplicaciones [4]. No se pueden deformar a altas temperaturas mucho menos a temperatura ambiente. Sin embargo, una ventaja que tienen es su alta colabilidad, es decir, se pueden fabricar piezas con formas muy complicadas, las cuales como etapa final de manufactura se maquinan hasta las dimensiones finales, pero no llevan otro procesamiento. Debido a que el proceso de fundición y colada es el proceso de manufactura de la mayoría de piezas de este tipo de hierros, se les conoce como hierros colados o hierros fundidos, o fundiciones.

Aunque de manera general los hierros colados son frágiles (a excepción del hierro dúctil o nodular) y de la misma manera presentan propiedades mecánicas inferiores a la mayoría de los aceros, estas aleaciones son baratas de producir y tienen propiedades muy útiles. Mediante un adecuado proceso de fundición, de aleación, de solidificación, y de posterior tratamiento térmico, se pueden obtener propiedades adecuadas para usos específicos y con amplios rangos de propiedades.

1.2 Tipos de Hierro Colado.

Los hierros fundidos se clasifican de acuerdo a su estructura metalográfica [5]. Las variables a considerar son: contenido de carbono, contenido de aleación e impurezas, rapidez de enfriamiento durante o después de la solidificación, tratamiento térmico después de fundirse.

Estas variables controlan la forma física y condición del carbono que puede estar combinado en forma de carburo de hierro (cementita, Fe_3C) o existir como carbono sin combinar (o libre) en forma de grafito. La forma y distribución de las partículas de carbono sin combinar influirá grandemente en las propiedades mecánicas del hierro fundido. Los tipos de hierro fundido se pueden clasificar como sigue:

Hierros grises, en estos hierros la mayoría o todo el carbono esta sin combinar en forma de hojuelas o escamas de grafito, con muy alto grado de interconexión entre ellas. Se caracterizan porque además del carbono, contienen silicio en cantidades entre 2 a 4%. Con estos contenidos de silicio, el exceso de carbono que se presenta se ve reflejado en una precipitación, de manera que la estructura está compuesta por hojuelas de carbono (grafito) en una matriz que puede ser perlita, ferrita o una mezcla de ambas fases (Fig. 1.1). Esa es la característica típica del hierro gris y es una estructura que se forma por el proceso natural de solidificación de esta aleación.

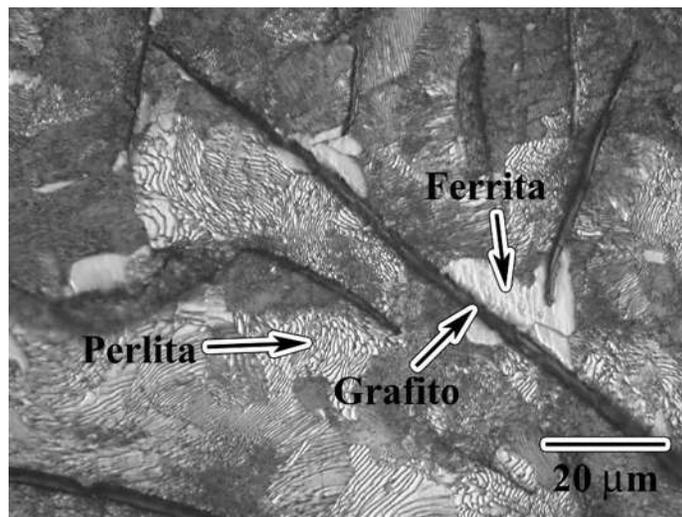


Figura 1.1: Microestructura típica de un hierro gris. Hojuelas de grafito en una matriz perlítica-ferrítica [6].

Hierros blancos, en ellos todo el carbono se presenta en forma combinada formando un compuesto químico, llamado cementita Fe_3C . Tienen aproximadamente la misma composición de los hierros grises, con la diferencia de que los blancos generalmente no contienen silicio.

La ausencia de silicio promueve que el exceso de carbono se precipite en la aleación en forma de carburo de hierro (Fe_3C) tal como se observa en la Fig. 1.2. Este carburo se encuentra en la estructura del material completamente interconectado, de manera que estos materiales además de ser muy duros son muy frágiles. Su uso está bastante limitado por la alta fragilidad.

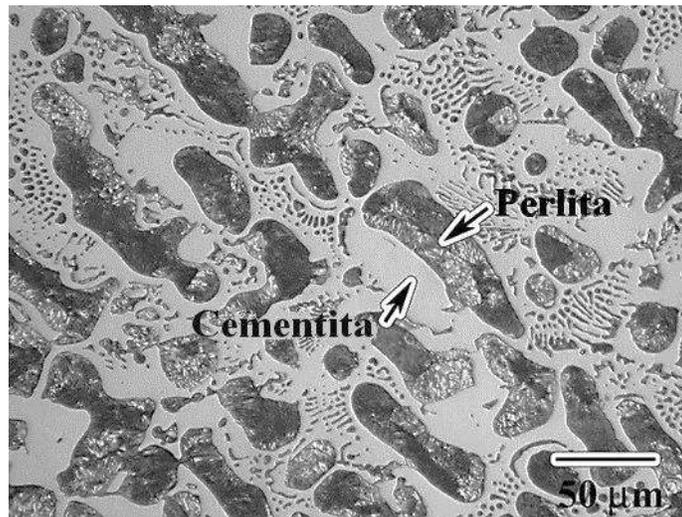


Figura 1.2: Microestructura típica de un hierro blanco. Las zonas oscuras son dendritas primarias de austenita transformada (perlita) en una red interdendrítica de carburo de hierro (Fe_3C , cementita) [6].

Hierros nodulares, se adicionan aleaciones especiales como magnesio o cerio durante el proceso de fabricación en estado líquido; estas adiciones promueven la formación de grafito libre en forma de esferas o nódulos aislados. Esta estructura difiere del hierro maleable en que se obtiene directamente desde la solidificación y las esferas de carbono son de forma mucho más regular. Presentan la misma composición que los hierros grises. En el hierro nodular el exceso de carbono también precipita en forma de grafito gracias a la presencia de silicio. La diferencia entre hierro gris y hierro nodular estriba básicamente en la morfología del grafito.

Mientras en el hierro gris el grafito se presenta en forma de hojuelas, en el nodular el grafito se encuentra en forma de esferas (Fig. 1.3). La razón por la cual el grafito es esférico en el hierro nodular es un tratamiento con magnesio o cerio que se le da a la aleación en el estado líquido.

Estos elementos tienen una muy alta afinidad química por el oxígeno y el azufre, de manera que forma óxidos de magnesio/cerio y sulfuros de magnesio/cerio. Al eliminar a estos dos elementos “tensoactivos” S y O el grafito puede crecer en forma de esferas.

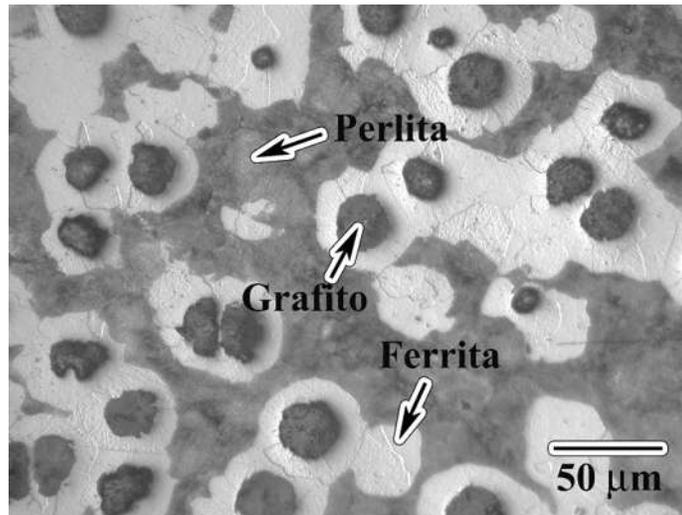


Figura 1.3: Microestructura típica de un hierro nodular [6].

Hierros maleables, la mayoría o todo el carbono está sin combinar en forma de partículas redondas irregulares, conocidas como carbono revenido; este tipo de hierro con una matriz totalmente ferrítica se obtiene mediante un largo tratamiento térmico del hierro blanco. Son tipos especiales de hierros producidos por el tratamiento térmico de la fundición blanca. Estas fundiciones se someten a prolongados tiempos de exposición a temperaturas altas y dan por resultado una descomposición de la cementita en grafito. La reacción de descomposición se ve favorecida por las altas temperaturas, por la presencia de impurezas sólidas no metálicas, por contenidos de carbono más elevados y por la presencia de algunos elementos que ayudan a la descomposición del Fe_3C [7]. La maleabilización tiene por objeto transformar todo el carbono que en forma combinada contiene la fundición blanca, en nódulos irregulares de carbono de revenido (grafito) y en ferrita (Fig. 1.4).

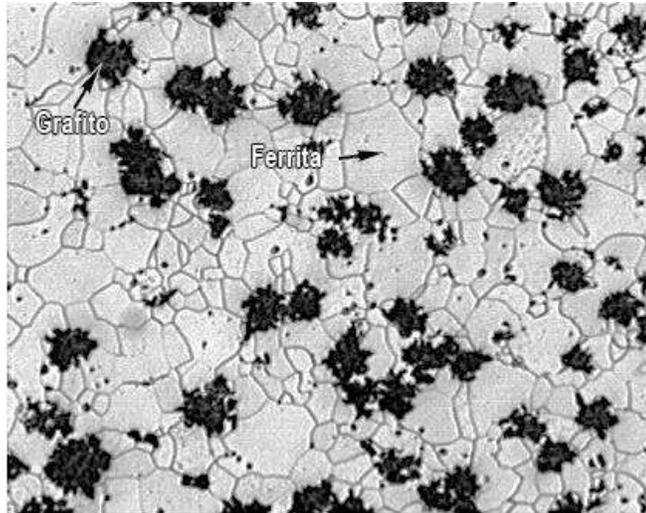


Figura 1.4: Estructura característica de un hierro maleable ferrítico.

Hierros moteados, es un tipo de hierro en los cuales una capa superficial de hierro blanco esta combinada con una interior de hierro gris; esta microestructura combinada se presenta por diferencias en la velocidad de enfriamiento siendo el exterior la parte de solidificación más rápida. Son aleaciones con una estructura que es una mezcla de hierro blanco y hierro gris/nodular; es decir, el exceso de carbono precipita parcialmente como carburo y parcialmente como grafito. Es común en estas aleaciones la presencia de elementos formadores de carburos (Cr, Mn, Mo, etc.) para formar el carburo M_3C ; en adición, se requiere de la presencia de silicio y níquel para promover la formación de grafito. Si el hierro es tratado con magnesio en el estado líquido, el grafito se presenta en forma de esferas como en el hierro dúctil; de otra manera, se presentará como hojuelas como en el hierro gris. La Fig. 1.5 muestra una microestructura típica de un hierro moteado con 3.2%C-0.52%Mn-2.24%Si-0.53%Cr-3.49%Ni-0.56%Mo-0.2%Cu. El hierro fue tratado con magnesio para obtener nódulos de grafito y la principal aplicación de este hierro es en rodillos de laminación.

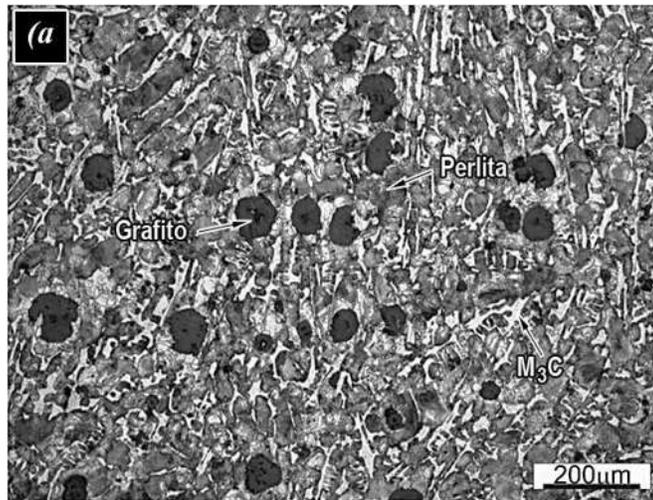


Figura 1.5: Estructura de hierro moteado con el exceso de carbono como grafito y carburo.

Hierros aleados, son variaciones de diferentes tipos de hierro, en los cuales las propiedades o la estructura de cualquiera de los tipos mencionados anteriormente se modifican mediante la adición de elementos de aleación [5]. Son aleaciones que contienen Ni, Cr, Mo, Cu, etc., en porcentajes suficientes para mejorar las propiedades mecánicas de los hierros comunes o para generarles alguna otra propiedad especial, como resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, al calor etc. La Fig. 1.6 muestra la estructura de un hierro blanco alto-cromo con características especiales para resistencia al desgaste.

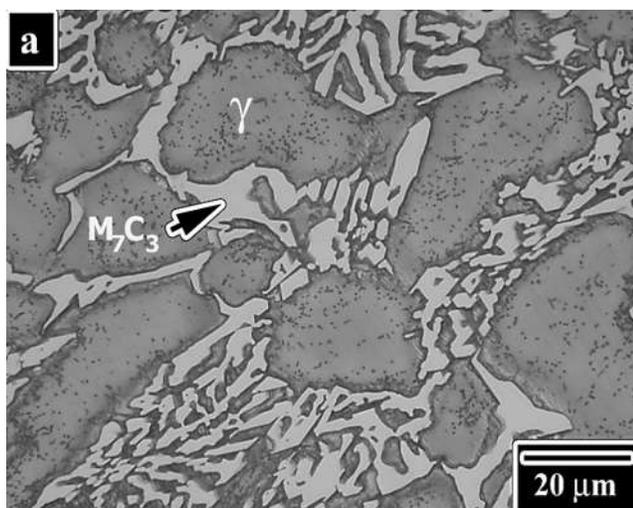


Figura 1.6: Microestructura de un hierro blanco alto-cromo mostrando una red de carburos eutécticos (M_7C_3) en una matriz austenítica (γ).

Existe una relación muy directa entre la microestructura de un material, su composición química y sus propiedades mecánicas. La composición química obviamente afecta la microestructura y por lo tanto sus propiedades. En aleaciones de hierro, es posible modificar la estructura sin cambiar la composición química. Este procedimiento se lleva a cabo en el estado sólido por procesos de difusión. A estos procedimientos de modificación de microestructura a altas temperaturas se les llama *Tratamientos Térmicos*. El tratamiento térmico consiste en calentar el material hasta una temperatura determinada donde la aleación se transforma a una matriz austenítica, posteriormente se le aplica un enfriamiento que de acuerdo a su velocidad generará cierta estructura en la aleación.

Los tratamientos térmicos son una de las herramientas más utilizadas por los metalurgistas en el control microestructural de aleaciones de hierro. Esto debido a que el hierro por ser un metal alotrópico (que puede cambiar su estructura cristalina a diferentes temperaturas) permite un amplio abanico de transformaciones estructurales en el estado sólido.

1.3 Hierros Blancos de Alta Aleación.

Un importante grupo de hierros aleados que caen fuera de los tipos ordinarios, ha sido designado como hierros blancos de alta aleación. Estas aleaciones se clasifican por separado debido a que el contenido de aleación excede el 3% a diferencia de los hierros de composición estándar. Por el alto contenido de aleantes, estos hierros tiene un costo de producción generalmente alto y su comportamiento mecánico es mejor que las composiciones ordinarias en aquellas aplicaciones que involucran condiciones de servicio severas.

Los hierros de alta aleación son entonces diseñados generalmente para usos bajo condiciones de servicio más específicas y hasta la fecha con resultados generalmente satisfactorios y a costos relativamente apropiados.

A continuación se listan varias aleaciones diseñadas para ser utilizadas bajo tres clases de condiciones:

Resistencia a la corrosión:

- a) Hierros aleados con níquel (13.5-36% Ni).
- b) Hierros de alto silicio (14-17% Si).

Para servicio a temperaturas elevadas:

- a) Hierros aleados con níquel (29-32% Ni).
- b) Hierros de alto silicio (5.0-6.0% Si).
- c) Hierros aleados con aluminio (20-25% Al).
- d) Hierros blancos alto cromo (15-35% Cr).

Hierros blancos resistentes al desgaste abrasivo:

- a) Hierros blancos al níquel-cromo (Ni-Hard).
- b) Hierros blancos de alto cromo.
- c) Hierros blancos al molibdeno-cromo.

Muchos de estos hierros especiales son considerados por las especificaciones estándar, pero algunos son de una composición única. Algunos otros requieren tratamiento térmico para obtener sus propiedades más deseables.

1.3.1 Hierros blancos resistentes al desgaste abrasivo.

Algunos de los hierros blancos colados de alta aleación están especialmente calificados para aplicaciones de resistencia a la abrasión.

Los carburos, predominantes en su microestructura, proveen la alta dureza que es necesaria en las piezas para triturar o moler otros materiales sin sufrir degradación. La estructura de la matriz que los contiene puede ser ajustada mediante el contenido de aleación y/o el tratamiento térmico para desarrollar el más efectivo balance en costos entre resistencia a la abrasión y la tenacidad requerida para soportar cargas de impacto repetidamente. Los hierros blancos de alta aleación son colados en formas que requieren los medios de molienda o trituración o para el manejo de materiales abrasivos.

La resistencia a la abrasión no es una propiedad específica de un metal o aleación sino que involucra las condiciones bajo las cuales estos son utilizados. La habilidad de una parte para resistir a la pérdida de peso debido a la abrasión depende en gran parte de su microestructura, la operación a la cual la pieza está sometida y el tipo y tamaño de material que está siendo removido, impactado o desbastado.

En muchas operaciones, el criterio de valor es la vida útil de la pieza. En muchas aplicaciones de impacto y desgaste, la vida de una parte o una pieza puede estar limitada por su capacidad para soportar cargas de impacto repetidas sin fracturarse. En aplicaciones en las cuales las cargas de impacto no son severas la vida de una pieza colada dependerá de su capacidad para soportar el movimiento del medio abrasivo a lo largo de la superficie del metal con una pérdida de metal mínima. Los hierros blancos como una clase de material ofrecen una considerable versatilidad en propiedades para una variedad de aplicaciones de resistencia a la abrasión. La composición de los hierros blancos utilizados para producir una pieza colada dada, puede ser seleccionada y se pueden especificar los tratamientos térmicos para desarrollar la distribución de carburos y la microestructura de la matriz que proporcionará un máximo servicio de vida y efectividad en costos.

Muchos de los hierros blancos designados para aplicaciones de resistencia a la abrasión caen dentro de la categoría de hierros de alta aleación; pero los hierros blancos sin aleación son comúnmente producidos y proveen un servicio satisfactorio donde el material de abrasión no es fino y donde la sustitución de piezas no es frecuente o no es cara.

Todos los hierros aleados contienen cromo para prevenir la formación de grafito y para asegurar la estabilidad de los carburos en la microestructura. Muchos de los hierros blancos aleados también contienen níquel, molibdeno, cobre o combinaciones de esos metales para prevenir o minimizar la formación de perlita en la microestructura.

Las piezas coladas de hierro blanco sin aleación desarrollan durezas en el rango de 350 a 550 HB (Brinell). Su microestructura consiste de carburos de hierro primarios con una microdureza de 900 a 1200 HV (Vickers) en una matriz de perlita con una microdureza de 220 a 300 HV. Los hierros blancos martensíticos aleados, sin embargo, desarrollan durezas Brinell en el rango de 500 a 700 HB. La dureza de los carburos permanece en el nivel de 900 a 1200 HV, pero la martensita (siempre asociada con algo de austenita retenida) exhibe una microdureza de 600 a 700 HV. Para muchas aplicaciones de resistencia a la abrasión el hierro colado aleado, con una estructura de matriz martensítica provee el servicio más económico [7]. Muchas piezas coladas son ordenadas bajo estas especificaciones, sin embargo, una gran proporción de hierros blancos resistentes a la abrasión son comprados de acuerdo con modificaciones recomendadas por la fundidora para aplicaciones específicas.

Para un comportamiento económico es deseable que los diseñadores, los metalurgistas y los fundidores trabajen en conjunto para especificar la composición óptima, el tratamiento térmico y la práctica de fusión para desarrollar las mejores piezas resistentes a la abrasión para cada aplicación.

Los hierros blancos martensíticos caen dentro de dos grandes grupos: a) el grupo de bajo cromo con 1 a 4% de cromo y 3 a 5% de níquel con alguna modificación la cual contiene de 7 a 11% de cromo; b) los hierros de alto cromo que contienen de 14 a 28% de cromo con 1 a 3% de molibdeno, algunas veces más fuertemente aleados con adiciones de níquel o cobre. Una tercera pero menor categoría comprende los hierros blancos con 25 a 28% de cromo [7].

Hierros blancos Ni-Cr, Ni-Hard, el primer hierro blanco de alta aleación en lograr importancia industrial fue el níquel-cromo, de tipos martensíticos con un contenido de carbono en el rango de 2.5 a 3.6%. Estos hierros son comúnmente identificados como *Ni-Hard*. Por muchos años estos fueron los materiales más efectivos en costo para desgaste por impacto que estaban disponibles. En estos hierros, el níquel es el elemento primario de aleación debido a que su presencia de 3.3 a 5% es efectiva para suprimir la transformación de la matriz austenítica a perlítica, y asegurando una estructura final de martensita y/o austenita. El cromo está incluido en la composición en niveles de 1.4 a 3.5% para asegurar que los hierros solidifiquen con el exceso de carbono en forma de carburos estables y contrarresten el efecto de grafitización del níquel. La combinación de los carburos y la matriz martensítica desarrollan excelente resistencia a niveles de abrasión bajo y medio.

La composición óptima de un hierro blanco níquel-cromo dependerá de las dimensiones de la pieza colada y de las propiedades requeridas para el servicio. La dureza y la resistencia a la abrasión son generalmente función de la cantidad de carburos presentes en la microestructura. Cuando la resistencia a la abrasión es el requisito primario y la carga de impacto el secundario, se recomiendan contenidos de carbono en el rango de 3.2 a 3.6%; pero bajo condiciones donde se requiere resistencia al impacto repetitivo, el contenido de carbono deberá mantenerse en el rango de 2.7 a 3.2%. La cantidad de níquel requerido depende de la velocidad de enfriamiento y/o de la sección transversal de la pieza. Para piezas coladas con secciones de 3 a 5 cm de espesor, contenidos de níquel de 3.4 a 4.2% serán suficientes para suprimir la transformación de perlita y asegurar una matriz completamente martensítica.

Las piezas con secciones más gruesas pueden requerir contenidos de níquel de 4.5 a 5.5% para evitar la formación de perlita en su estructura.

Comercialmente existen cuatro tipos de hierros blancos martensíticos níquel-cromo, *Ni-Hard*, que son generalmente reconocidos y recomendados para aplicaciones particulares. Los hierros blancos níquel-cromo bajo la especificación ASTM A-532 Clase I Tipo D, constituyen modificaciones de los tipos básicos A y B, haciendo necesario un incremento en el nivel de cromo hasta 7 a 11% y con un incremento del contenido de níquel de 5 a 7%. Este grado es generalmente conocido como *Ni-Hard 4*, este es usualmente producido para especificaciones más estrictas que la de los tipos A y B. Los carburos correspondientes a los tipos A y B, son del tipo M_3C y se presentan en forma masiva con patrones de redes generalmente continuas. Los carburos de los hierros con mayor contenido de cromo, tipo D, son discontinuos y forman la estructura cristalina hexagonal M_7C_3 y su distribución es en partículas menos continuas que proveen un apreciable mejoramiento en resistencia a la fractura bajo cargas de impacto repetitivas [7].

Si un hierro blanco tipo D es fabricado para cumplir la especificación *Ni-Hard 4* su composición estará dentro de los siguientes rangos: 2.8 a 3.2% de carbono, 1.5 a 2.0% de silicio, 0.4 a 0.7% de manganeso, 7.5 a 9.0% de cromo y 5.5 a 6.5% de níquel. En condiciones de colada este hierro exhibe una dureza cercana a 550 HB debido a su microestructura con una matriz predominante austenítica. El hierro tipo D es usualmente tratado térmicamente para convertir una importante fracción de austenita retenida a martensita para maximizar su resistencia al desgaste. El tratamiento térmico eleva la dureza hasta 600 a 800 HB. Para formas simples es recomendable que las piezas coladas sean calentadas hasta 750 °C y se mantengan a esa temperatura por 8 horas seguido de un enfriamiento al aire. Para formas complejas de sección transversal variable es recomendable que se mantenga a 550 °C por 4 horas y enfriados al aire hasta temperatura ambiente, seguido de un calentamiento por 16 horas a 450 °C y un enfriamiento al aire. La resistencia a la tensión de los hierros blancos tratados térmicamente esta usualmente en el rango de 520 a 550 MPa. Esos hierros pueden ser colados en arena o en moldes metálicos permanentes. Las coladas en moldes metálicos de *Ni-Hard* exhiben resistencias y tenacidad más altas que las coladas en arena debido a que los carburos son más finos.

Es recomendado que la cara a utilizarse de las piezas níquel-cromo este en condición de enfriamiento rápido.

Usualmente es necesario tratar térmicamente todas las piezas *Ni-Hard* a temperaturas de 200 a 230 °C por al menos 4 horas antes de que estos sean puestos en servicio. Este tratamiento térmico es comúnmente llamado relevado de esfuerzos debido a que relevan los esfuerzos presentes de la transformación martensítica en la colada y promueve la transformación de mucha de la austenita retenida. La resistencia mecánica y la resistencia al impacto pueden ser incrementadas del 50 hasta el 80% mediante el relevado de esfuerzos, sin alterar la resistencia a la abrasión [7].

Debido a sus costos comparativamente bajos y su excelente servicio, los hierros blancos martensíticos níquel-cromo son utilizados en grandes toneladas en diferentes operaciones de minería de cobre, para los molinos de bolas de los pulverizadores. Estos son especialmente efectivos en molinos pesados donde las piezas coladas no están sujetas a impactos severos. El tipo 1 *Ni-Hard* es utilizado para aplicaciones donde una máxima dureza y resistencia a la abrasión es requerida, tales como tuberías, bombas, pulverizadores, rodillos de laminadora, ruedas de molinos, moldes de ladrillos, tuberías transportadoras de abrasivos y discos. El tipo 2 es recomendado para aplicaciones que requieren resistencias elevadas y moderada resistencia al impacto y es satisfactoriamente utilizado para pequeñas placas de molinos, molinos cóncavos y pulverizadores. El hierro tipo D de la ASTM (*Ni-Hard 4*) ha sido utilizado en el manejo de mezclas abrasivas donde este se comporta mejor que los tipos A o B. El tipo D es también utilizado en mesas o rodillos de pulverizadores de carbón [7].

1.4 Características de Solidificación de los Hierros Ni-Cr.

La Fig. 1.6 muestra la esquina rica en hierro de la superficie líquida del diagrama Fe-Cr-C para ilustrar la secuencia de solidificación de este tipo de aleaciones, las líneas en el diagrama indican las isothermas. De este diagrama puede observarse que para la composición típica de cromo y carbono en estas aleaciones (2.5-3% C y 1.5-4% Cr), el proceso de solidificación empieza por la formación de dendritas de austenita, el líquido remanente se enriquece en carbono a medida que va descendiendo la temperatura y más austenita es formada, hasta llegar a la línea U₂-E₁, donde todo el líquido enriquecido en carbono se transforma en el eutéctico

Para ambos tipos de carburo eutéctico, el aumento en el contenido de cromo en la aleación incrementa la proporción de cromo en el carburo [10], lo que a su vez aumenta la dureza del carburo. Maratray [11] ha sugerido una fórmula empírica para determinar la fracción de volumen de carburos eutécticos (%FVC) en un hierro alto-cromo basada en los contenidos de cromo y carbono con una confiabilidad de $\pm 2.1\%$ FVC, la fórmula es:

$$\% FVC = 12.33(\%C) + 0.55(\%Cr) - 15.2$$

Este tipo de ecuación correlaciona muy bien con resultados experimentales, sin embargo, debe subrayarse que es válida solo para hierros alto-cromo, donde el tipo de carburo eutéctico es M_7C_3 . Esta fórmula no aplica en aleaciones donde la composición estequiométrica del carburo es M_3C .

La estructura de carburos eutécticos en hierros blancos alto-cromo se creía por muchos años que era una distribución discontinua de carburos en forma de placas o barras [9]. Sin embargo, investigaciones de microscopía electrónica de barrido en muestras con ataque profundo para remover parte de la matriz [12,13], han revelado que la morfología tridimensional de dichos carburos no es totalmente discontinua. Pearce [14] ha demostrado que la mayoría de los carburos son barras huecas de sección transversal hexagonal, y dirección de crecimiento preferencial con el eje [0001] perpendicular al plano basal hexagonal. El diámetro de las barras es típicamente entre 1 y 4 μm , mientras que el hueco, lleno con matriz del material, tiene un diámetro de entre 0.2 y 0.6 μm .

La presencia de carburos duplex también se ha observado en algunas aleaciones de cromo [15-17]; particularmente en hierros Ni-Cr [17]. Estos pueden existir como carburos M_7C_3 encapsulados por una cáscara de M_3C . Se cree que estos carburos dúplex se forman por difusión en el estado sólido durante el enfriamiento posterior a la solidificación, cuando la aleación entra al campo de austenita + M_3C . Similarmente, Pearce y Elwell [15] observaron carburos dúplex que consistían de una cáscara de carburo $M_{23}C_6$ rodeando al carburo eutéctico M_7C_3 en hierros blancos alto cromo (28-30% Cr, 2-2.7% C). Esto fue observado después de someter la aleación a un tratamiento térmico de homogenización a alta temperatura. En este caso, se cree que el carburo termodinámicamente estable $M_{23}C_6$ reemplaza al carburo metaestable M_7C_3 durante el tratamiento térmico.

1.4.2 Modificación de los carburos eutécticos.

Como ya se mencionó antes, una posible estrategia para mejorar la tenacidad de los hierros blancos así como su resistencia al desgaste en situaciones específicas, es el refinamiento de la estructura de carburos eutécticos, produciendo carburos más finos, más regulares y menos interconectados.

Para este propósito se han seguido varias estrategias, como enfriamientos rápidos [18,19], bajos subenfriamientos [12]. Se han utilizado elementos de aleación para modificar la estructura del carburo eutéctico [20-28] aunque con limitado éxito.

Se ha utilizado también la adición de elementos formadores de carburos como niobio [29,30] o vanadio y titanio [31] en los cuales por cambio en la composición estequiométrica se puede cambiar la forma del carburo.

También se ha utilizado el boro, en pequeñas cantidades (0.1-0.3%) [21,25,27] particularmente en hierros alto cromo. Se cree que el boro disminuye la solubilidad de carbono en la austenita produciendo un incremento en el número de núcleos para la precipitación de carburos. Se ha investigado también el efecto del silicio y los resultados reportados son contradictorios, algunos autores [21] reportan un refinamiento de la estructura de carburos ya que consideran que el silicio inhibe el crecimiento de éstos. Por otro lado, otros autores [24,26] han encontrado que el silicio disminuye el proceso de nucleación de carburos pero no afecta su crecimiento, por lo que según ellos, se tienen estructuras gruesas.

El uso de adiciones de tierras raras para modificar el crecimiento eutéctico ya ha sido estudiado. Qinxiang y colaboradores [28] encontraron que la red continua de carburos podía ser cambiada por una estructura de carburos más aislados cuando adicionaron tierras raras a una aleación Cr-Ni (1.7%Cr-4.5%Ni-3%C). Explican este fenómeno en base a que las tierras raras se segregan frente del cristal de austenita durante la solidificación y se forma un sobreenfriamiento que permite la formación de policristales en lugar del crecimiento de uno solo. Durante el crecimiento de la austenita, los cristales dendríticos están en contacto uno con otro lo cual evita el crecimiento de los carburos M_3C en la dirección [010], su dirección preferencial de crecimiento. Por otro lado, Qian y colaboradores [20] encontraron que la cementita en hierros blancos de baja aleación podía ser modificada en bloques irregulares al adicionar un modificador complejo que consiste de tierras raras-aluminio-nitrógeno-titanio.

Atribuyen esos resultados a los efectos combinados de los elementos presentes en la aleación modificadora. Los elementos de las tierras raras tienen gran afinidad química por el oxígeno y el azufre e incrementan la tensión superficial de la aleación. Promueven la formación de un eutéctico aislado y refinan la microestructura incluyendo las dendritas primarias de austenita, todo esto causa un rompimiento de la red de cementita. El aluminio actúa como desoxidante de la aleación, mientras que la formación de carbonitruros de titanio Ti-(CN) contribuye a la nucleación de dendritas de austenita. La adición de este modificador fue más efectiva en hierros de bajo carbono.

En experimentos de solidificación direccional, Li y Smith [22] observaron que la estructura ledeburítica de carburos se convertía en barras o láminas durante la solidificación del eutéctico austenita/(Fe, Cr)₃C cuando se adicionó cerio. Argumentan que la alta concentración de soluto reduce la temperatura local de equilibrio sólido-líquido y retarda el crecimiento de la fase carburo.

De acuerdo a lo anterior, se puede observar que se ha logrado una modificación de la estructura de carburos principalmente en hierros blancos de baja aleación, donde el tipo de eutéctico es austenita/M₃C. En el presente trabajo se obtuvo resultado positivo pero solo en espesores delgados de dimensiones de 1.27cm, la microestructura obtenida es correlacionada con ensayos de dureza y resistencia al desgaste abrasivo, y los resultados son explicados en función de los contenidos de tierras raras adicionados y del espesor del lingote colado.

1.5 Comportamiento al Desgaste de los Hierros Blancos Alto Cromo.

Respecto a este tipo de aleaciones, se ha realizado mucho trabajo de investigación sobre su comportamiento bajo condiciones de desgaste abrasivo, debido a que es esta la aplicación más común de estos hierros. Se utilizan en procesos industriales donde el material está expuesto a contacto abrasivo e impacto repetitivo con una serie de materiales como minerales, lodos, fluidos con partículas abrasivas, etc.; operaciones de molienda y trituración en la industria minera, etc. [32,33].

El volumen de carburos eutécticos tiene una fuerte influencia sobre el desgaste abrasivo, se podría esperar que entre mayor volumen de carburos mejor resistencia al desgaste, sin

embargo, el comportamiento real depende del sistema tribológico y de las condiciones particulares de operación real durante la vida útil del material [34].

El tamaño de los carburos es otro factor que está íntimamente ligado al desgaste, se ha demostrado que en condiciones de alto esfuerzo y mecanismo de desgaste abrasivo, la presencia de carburos pequeños y uniformemente distribuidos genera una mejor resistencia al desgaste, ya que carburos muy grandes se fracturan con facilidad desestabilizando la superficie y generando pérdidas de volumen de material grandes [35].

La matriz del hierro desempeña también un papel fundamental y complejo, su rol depende también de las condiciones de operación y del tamaño del abrasivo utilizado. Si el abrasivo es relativamente grande, la resistencia al desgaste la proveen los carburos y en esas circunstancias el papel de la matriz es el de dar soporte a los carburos, por lo que se requeriría una matriz tenaz. Si el abrasivo es relativamente pequeño, la matriz puede sufrir también desgaste directo y en estas condiciones se necesitaría una matriz dura. Por ello es muy importante determinar las condiciones de operaciones reales para poder seleccionar la matriz más adecuada, una matriz tenaz o una matriz muy dura, así como su capacidad de endurecimiento por deformación o por transformación martensítica inducida por la misma deformación.

Zum-Gahr [36] describe el desgaste abrasivo como remoción de material “debido a la penetración de partículas duras o asperezas de un cuerpo duro en la superficie de uno más suave bajo un contacto relativo o deslizante”.

Las condiciones de este desgaste, dependen de varios factores como la microestructura de la superficie, tipo de abrasivo, tamaño del abrasivo, movimiento relativo, la carga aplicada, el grado de impacto implicado, además de la temperatura o algún efecto químico que pueda estar involucrado, etc. Este desgaste abrasivo se basa en micromecanismos de desgaste específicos como micro-surcamiento, micro-corte, micro-fatiga y micro-agrietamiento. La interacción de estos factores produce un sistema tribológico muy complejo y la respuesta del material al desgaste es entonces dependiente de muchos factores.

De la misma manera, es un poco complicado extrapolar los resultados del laboratorio a una aplicación real y garantizar el buen comportamiento del material bajo esas condiciones.

Como cada aplicación de material presenta condiciones específicas, es necesario que un ensayo de laboratorio se realice lo más cercano a la realidad, dependiendo de la aplicación de la pieza.

Por ello, se han desarrollado una gran cantidad de ensayos de laboratorio, dependiendo de la aplicación, muchos de los cuales no están normalizados. Ensayos pin-on-ring [37], rueda abrasiva [38,39], de ralladura [34,40], erosión por medio de arena y granallado[41,42], etc., son algunos ejemplos.

Para cada ensayo, se utilizan condiciones estándar de carga aplicada, dimensiones de probeta, distancias de deslizamiento, tiempo de ensayo y se mide la pérdida de masa debido a la abrasión. La resistencia a la abrasión de varios materiales puede ser comprada mediante la conversión de pérdida de masa, pérdida de volumen.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los métodos experimentales bajo los cuales se desarrolló el presente proyecto. En la Fig. 2.1 se visualiza el diagrama de flujo del procedimiento experimental.

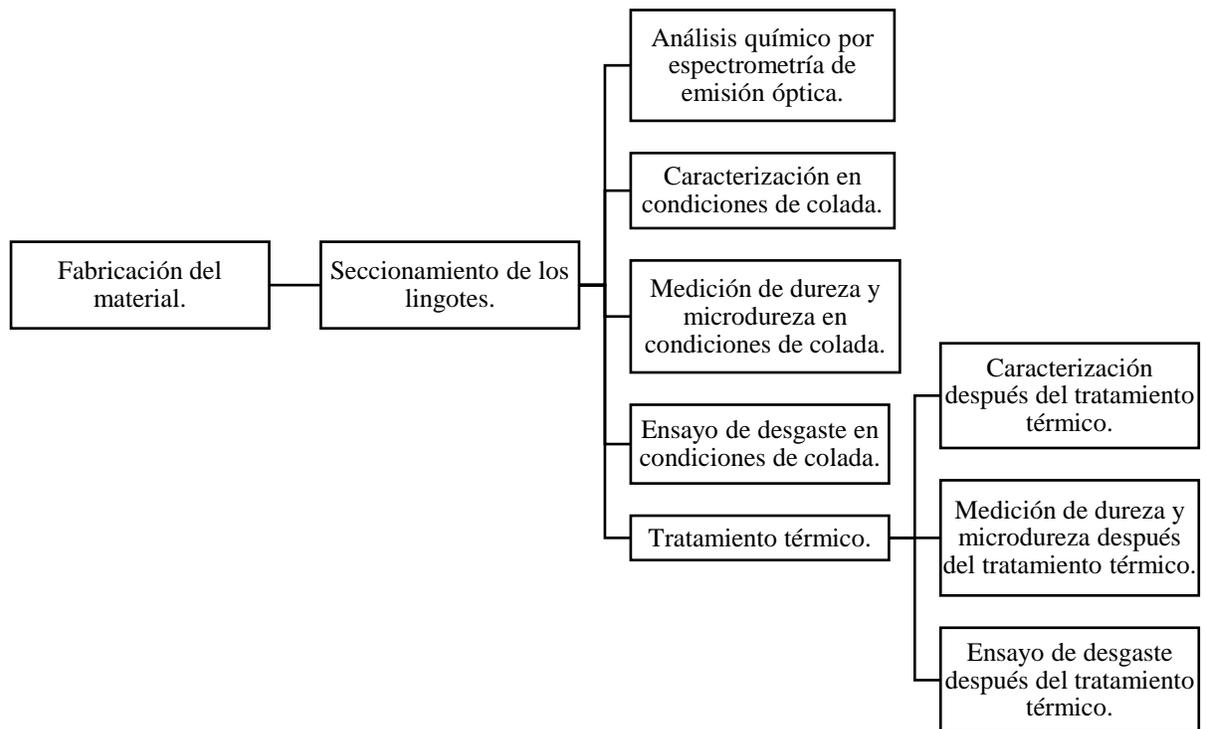


Figura 2.1: Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

2.1 Fabricación del Material.

La fabricación del material se realizó en las instalaciones del I.I.M.M. en el laboratorio de fundición, se utilizó un horno de inducción con capacidad para 25 kilogramos (Fig. 2.2). La composición química de la fundición se seleccionó respetando la especificación de la norma ASTM A-532 para un hierro Ni-Hard clase 1 tipo A, representado en la Tabla II.1, a ésta composición se le adicionó sistemáticamente 0.1, 0.2 y 0.3% mischmetal para las diferentes coladas realizadas.

Tabla II.1: Composición química según especificación ASTM A-532 [3].

CLASE	TIPO	DESCRIPCION	% C	% Mn	% Si	% Ni	% Cr	% Mo
I	A	Ni- Cr-Hc	2.8 - 3.6	2.0 máx.	0.8 máx.	3.3 - 5.0	1.4 - 4.0	1.0 máx.

Como material base para la fabricación de estas aleaciones, se utilizó la aleación comercial “Metal Sorel” con una composición química especificada en la Tabla II.2, que básicamente es una aleación de hierro con 4% C.

Tabla II.2: Composición química 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

La composición química de la aleación comercial de tierras raras (mischmetal) se muestra en la Tabla II.3.

Tabla II.3: Composición química de la aleación mischmetal [43].

Elemento	Cerio	Lantano	Neodimio	Praseodimio	Hierro
Contenido % en peso	50.2	26.67	15.28	5.37	0.65

La fabricación se realizó de manera independiente para cada aleación, utilizando un crisol de carburo de silicio y considerando una carga de material de 4 kg. Se realizaron 4 coladas y de acuerdo al tiempo de fusión, al lapso en que el material permanece líquido durante la fabricación y al grado de reactividad química de cada elemento con el oxígeno, se consideraron pérdidas de un 25% para el carbono, 20% para el cromo, 10% para el molibdeno, silicio y manganeso. Las pérdidas se consideran básicamente debido a la presencia de oxígeno en el ambiente que provoca descarburación y oxidación de los elementos presentes.

Se utilizó Cr, Ni, Mn, Si, en estado puro para evitar alterar la composición química elemental de la aleación, y se utilizó Fe-Mo al 61.10% de Mo, por lo que se hizo un ajuste en el

cálculo de este elemento para obtener el 100% de molibdeno necesario para fabricar la aleación, esta relación está dada en la Tabla II.4.

Tabla II.4: Relación Fe-Mo.

FeMo(61.10%Mo)	Mo (100%)
65.46 gramos	40 gramos

El cálculo para el balance de la carga se realizó de acuerdo a la fórmula:

$$\text{Elemento} = \frac{\% \text{ en peso deseado} \times \text{perdidas} \times \text{peso total}(g)}{\text{pureza del elemento}}$$

Donde:

Elemento: cantidad de elemento o ferroaleación a adicionar (gramos).

% en peso deseado: cantidad del elemento deseado en la aleación (% en peso).

Pérdidas: factor que toma en cuenta las pérdidas durante todo el proceso de fundición.

Peso total: masa total a fabricar de la aleación (gramos)

Pureza del elemento: pureza del elemento en la aleación (%).

Los resultados arrojados de aplicar la fórmula anterior para el cálculo de carga se tabularon de manera tal que sea más fácil su comprensión, estos datos están representado en la Tabla II.5.

El procedimiento de fusión se realizó de la siguiente manera, se cargó el metal sobre dentro de un crisol de carburo de silicio, para proceder a realizar la fusión en el horno, una vez líquido y a temperaturas del orden de 1450 °C se comenzaron a adicionar los aleantes como níquel, silicio, ferro-molibdeno y cromo en ese orden, dando un tiempo para la disolución de cada elemento antes de agregar otro.

La adición de tierras raras (mischmetal) se realizó en tres de las cuatro coladas y se hizo justo antes de vaciar el crisol para evitar pérdidas por oxidación. La adición se realizó en el crisol ya fuera del horno y justo antes de vaciar al molde dando tiempo solo a una agitación mecánica.

Tabla II.5: Balance de carga en función de 4 kg. por colada, para cuatro coladas con contenidos de 0, 0.1, 0.2 y 0.3 % en peso de mischmetal.

No. de colada	Variables	Elementos contenidos en la carga							
		mischmetal	Cr	C	Si	Ni	Mo	Mn	Sorel
Colada 1	% en peso del elemento (%)	0.0	4.0	3.0	0.5	4.0	1.0	1.0	85.5
	Peso del elemento (g)	0.0	160	120	20	160	65.46	40	3420
	Pérdidas (%)	0.0	20	25	10	0	10	10	0
	Total en gramos	0.0	192	150	22	160	72	44	3420
Colada 2	% en peso del elemento	0.1	4.0	3.0	0.5	4.0	1.0	1.0	85.5
	Peso en gramos	4.0	160	120	20	160	65.46	40	3420
	Pérdidas	0.0	20	25	10	0	10	10	0
	Total en gramos	4.0	192	150	22	160	72	44	3420
Colada 3	% en peso del elemento	0.2	4.0	3.0	0.5	4.0	1.0	1.0	85.5
	Peso en gramos	8.0	160	120	20	160	65.46	40	3420
	Pérdidas	0.0	20	25	10	0	10	10	0
	Total en gramos	8.0	192	150	22	160	72	44	3420
Colada 4	% en peso del elemento	0.3	4.0	3.0	0.5	4.0	1.0	1.0	85.5
	Peso en gramos	12	160	120	20	160	65.46	40	3420
	Pérdidas (%)	0.0	20	25	10	0	10	10	0
	Total en gramos	12	192	150	22	160	72	44	3420

El metal fue vaciado en moldes de arena en verde, cada molde contó con tres cavidades en forma de barras de sección cuadrada, donde las dimensiones de la sección fueron de 1.27, 2.54 y 5.08 cm, con una longitud de 20 cm cada una. De tal manera que se pudieron obtener de cada colada, tres barras de diferente espesor para analizar las diferentes velocidades de solidificación como una variable del proceso.

En la Fig. 2.2 se puede apreciar algunos pasos para realizar la fundición del material, desde los elementos de aleación utilizados, la carga de metal sorel en el crisol de carburo de

silicio, la fusión dentro horno de inducción y por último el vaciado dentro de los moldes de arena.



Figura 2.2: Horno de inducción y colada de la aleación en molde de arena.

Durante el proceso de vaciado se tomaron muestras para análisis químico, las cuales fueron solidificadas rápidamente para evitar la segregación de elementos y obtener un resultado confiable.

2.2 Seccionamiento de Barras.

Para el corte y seccionamiento de las probetas, se utilizó un disco abrasivo para cortadora metalográfica, con bombeo de líquido refrigerante. La aplicación de flujo abundante de refrigerante es necesario para evitar en gran medida daño superficial y modificación de la microestructura del material.

De cada barra se cortaron muestras de dimensiones apropiadas para preparación metalográfica, ensayos de dureza, microdureza, y la respectiva caracterización.

También se cortaron muestras de dimensiones de 2.54x2.54x1 cm. para los ensayos de desgaste. Estas se pueden apreciar en la Fig. 2.3.



Figura 2.3: Cortes de sección trasversal de las probetas con dimensiones 2.5x2.5x1 cm para ensayos de desgaste.

2.3 Análisis Químico por Espectrometría de Emisión Óptica o Chispa.

Se realizó el análisis químico elemental de cada una de las 4 aleaciones en espectrómetro mostrado en la Fig. 2.4, utilizando un estándar especial para hierros blancos de acuerdo a la ASTM E-415 [44].



Figura 2.4: Espectrómetro por emisión óptica.

El método consiste en detectar las longitudes de onda característica de cada elemento cuando sus electrones son excitados mediante una chispa [45], para que pueda realizar la lectura de las longitudes de onda es necesario calibrar el equipo con un estándar que contenga una matriz que se aproxime a los mismos elementos de la muestra a analizar, el estándar que se

utilizó fue un hierro fundido níquel-cromo NCRM No. 4, mostrado en la Fig. 2.5, y fue preparado por un método especial de fundición que proporciona al material una composición uniforme para su uso como estándar de calibración en análisis por espectroscopía de emisión óptica.



Figura 2.5: Estándar de calibración NCRM No. 4, utilizado como referencia para hacer el análisis químico.

La composición del estándar de calibración, de acuerdo a los laboratorios BCIRA (*British Cast Iron Research Association*) y BAS (*Bureau of Analysed Samples Ltd*), es la mostrada en la Tabla II.6.

Tabla II.6: Análisis químico de la muestra estándar de calibración, NCRM No. 4.

NCRM No.		Masa contenida en el análisis en %								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
NCRM 4	Promedio	2.66	2.13	0.40	0.203	0.012	7.94	0.57	5.34	0.68
	Desviación estándar	0.04	0.03	0.02	0.010	0.001	0.04	0.01	0.03	0.01

Para realizar el análisis químico del material experimental para este trabajo, fue necesario preparar las muestras enfriadas rápidamente para las diferentes composiciones de cada

colada, mediante un rectificado, las condiciones iniciales y finales de las probetas una vez preparadas se ilustran en la Fig. 2.6.



Figura 2.6: Muestras para análisis químicos con diferentes adiciones de mischmetal. A) Condiciones de colada, B) Rectificadas, C) Después del ensayo de chispa.

El proceso de rectificado de las muestras se realizó con el propósito de eliminar una pequeña fracción de la superficie del material y obtener una superficie rugosa apropiada para el análisis. La rectificadora utilizada para este propósito se muestra en la Fig. 2.7.



Figura 2.7: Rectificadora utilizada para preparar las muestras de análisis químico.

2.4 Tratamientos Térmicos.

Los tratamientos térmicos de desestabilización de la fase austenita y precipitación de carburos secundarios, se realizaron en el horno de resistencias eléctricas ilustrado en la Fig. 2.8,

calentando gradualmente 15° por minuto hasta una temperatura de 900°C como se representa en el diagrama de tiempo-temperatura mostrado en la Fig. 2.9, una vez estabilizada la temperatura dentro del horno se dio un tiempo de permanencia de 30 minutos, después del cual las muestras fueron extraídas del horno y se dejaron enfriar en aire calmado hasta temperatura ambiente.

Este procedimiento fue el mismo para las diferentes composiciones y espesores de barra, por esta razón, el tratamiento térmico se realizó para todas las muestras de material en una sola sesión tal como se ilustra en la Fig. 2.10.



Figura 2.8: Horno de resistencias eléctricas.

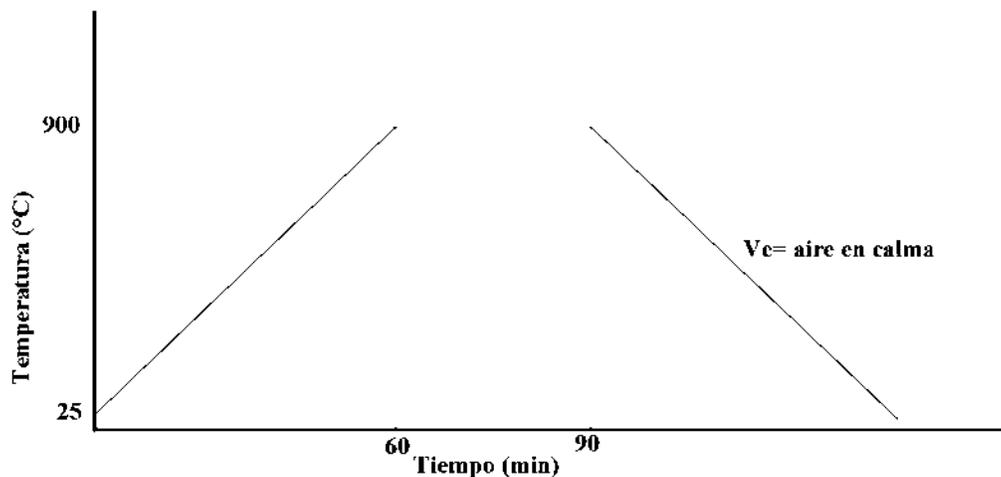


Figura 2.9: Diagrama TT utilizado para el calentamiento de las muestras.



Figura 2.10: Procedimiento para el tratamiento térmico a las muestras.

2.5 Caracterización.

La caracterización del material en condiciones de colada y después de los tratamientos térmicos se realizó por microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (DRX) y el uso de software especializado en análisis de imágenes, instalado en una computadora, para la medición de contenido de carburos y espaciamiento dendrítico. La Fig. 2.11 ilustra el microscopio óptico utilizado para caracterizar el material.



Figura 2.11: Microscopio óptico.

2.5.1 Preparación metalográfica de las muestras.

Las probetas fueron desbastadas en papel abrasivo de carburo de silicio de diferentes grados de manera sucesiva (80, 180, 320, 400, 600, 800 y 2000).

Posteriormente se sometieron a un pulido utilizando un paño de nylon y pasta de diamante de 6 μm como abrasivo y lubricante mezclado con alcohol.

Para finalizar con un pulido fino con pasta de diamante de 1 μm . La máquina utilizada para esto fue una pulidora metalográfica ilustrada en la Fig. 2.12.



Figura 2.12: Pulidora metalográfica.

Una vez pulidas las probetas, se atacaron químicamente con dos reactivos diferentes dependiendo del propósito. Reactivo Villela (5 ml HCl, 1 g de ácido pícrico, 100 ml etanol) por espacio aproximadamente de 20 a 30 segundos para revelar la microestructura, esto de acuerdo a la norma ASTM E-407 [46]; o mediante una solución de 50 ml de FeCl_3 , 20 ml de HCl disueltos 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 microestructura de la aleación cuando se analiza bajo el microscopio óptico muestra un alto contraste entre carburos y matriz.

2.5.2 Cuantificación de carburos eutécticos y medición de espaciamiento de brazos dendríticos secundarios.

La cuantificación de carburos y la medición de espaciamiento de brazos dendríticos secundarios de los lingotes para las diferentes composiciones en condiciones de colada se hicieron mediante el uso del software *SigmaScan 5* especializado en análisis de imágenes. Para las diferentes adiciones de mischmetal y dimensiones de los lingotes se utilizaron 10 fotografías digitalizadas del microscopio óptico tomadas con el objetivo a 100x y 50x, las mediciones se hicieron en áreas seleccionadas aleatoriamente en cada muestra.

El refinamiento microestructural, dado por el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios, fue medido en las muestras atacadas con el reactivo Villela, las mediciones se hicieron en zonas con un crecimiento dendrítico muy marcado como se ilustra en la Fig. 2.13, esto con la finalidad de medir el espaciamiento entre brazos dendríticos secundarios de manera confiable. En las muestras sometidas a ataque químico profundo se hicieron las mediciones para cuantificar el volumen de carburos eutécticos como se ve en la Fig. 2.14.

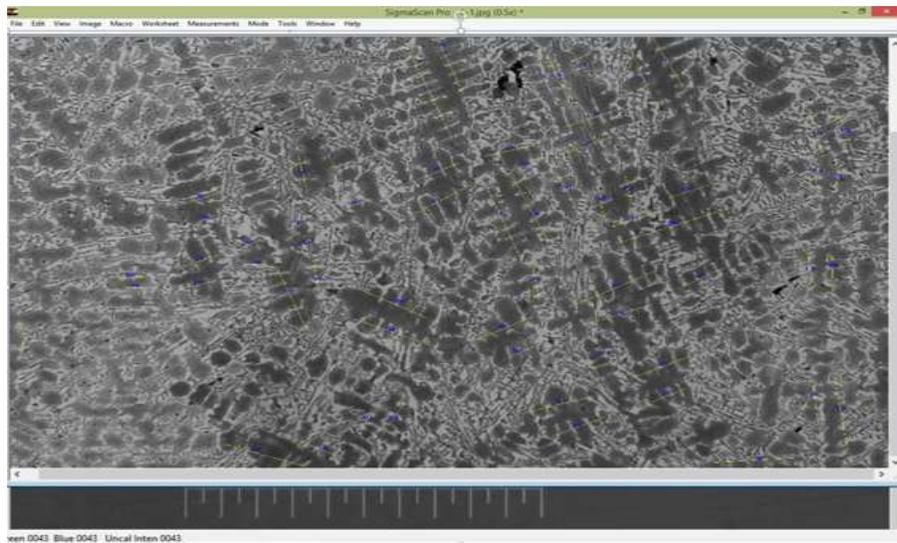


Figura 2.13: Medición de brazos dendríticos secundarios mediante software especializado en imagen SigmaScan 5.

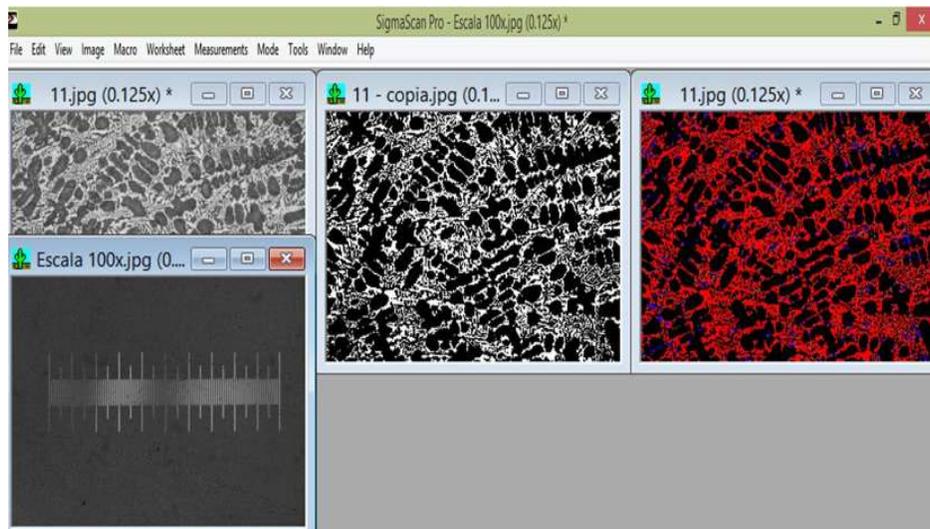


Figura 2.14: Medición de carburos mediante software especializado en imagen SigmaScan5.

2.5.3 Identificación y cuantificación de las otras fases presentes.

Se realizaron ensayos de DRX 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 ilustrado en la Fig. 2.15, utilizando radiación $\text{Cu-K}\alpha$ en un rango de 2θ de 30 a 100° a 0.3 s/p.

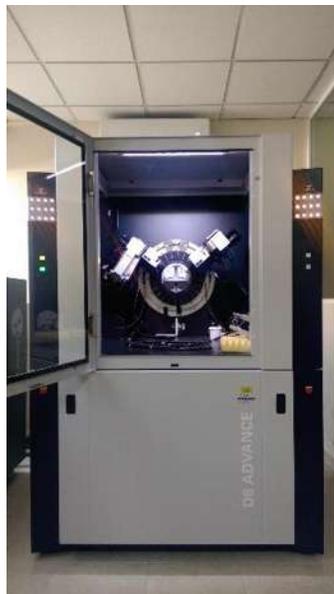


Figura 2.15: Difractómetro.

También se caracterizó las muestras en un microscopio electrónico de barrido mostrado en la Fig. 2.16, operado a 20 kV para obtener imágenes de la microestructura y microanálisis por EDS para el análisis de la posible segregación de los elementos de las tierras raras en la microestructura.



Figura 2.16: Microscopio electrónico de barrido.

2.6 Dureza y Microdureza.

El ensayo de dureza se realizó en un durómetro Vickers mostrado en la Fig. 2.17, utilizando una carga de 50 kg por lapsos de 10 segundos en muestras atacadas con reactivo Villela, en condiciones de colada y después de los tratamientos térmicos.



Figura 2.17: Durómetro Vickers.

La microdureza se realizó en un microdurómetro Vickers utilizando una carga de 100 g. por lapsos de 10 segundos. Para las probetas en condiciones de colada las indentaciones se realizaron en la matriz austenita y el carburo eutéctico, y para las probetas tratadas térmicamente las indentaciones se hicieron en la matriz donde precipitaron los carburos secundarios y en los carburos eutécticos, además las probetas fueron atacadas previamente con reactivo Vilella (1 g de ácido pícrico, 5 ml de HCl, 100 ml etanol).

2.7 Ensayos de Desgaste.

Los ensayos de desgaste se realizaron en una máquina para desgaste abrasivo, utilizando como elemento abrasivo partículas de arena de sílice, bajo la norma ASTM G-65 [47]. Se utilizaron probetas de 2.5x2.5x1 cm. de longitud, aplicando fuerzas de 130 N, a velocidad de 500 rpm por un tiempo de 15 minutos, y arena de sílice 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 la realización del ensayo, las probetas se prepararon de la siguiente manera, se desbastaron en papel abrasivo de carburo de silicio en diferentes grados sucesivos 80, 180, 320, 400, 600, 1200, 2000 y se pulieron 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 por el proceso de abrasión. La Fig. 2.18 ilustra la maquina donde se realizaron los ensayos de desgaste abrasivo.

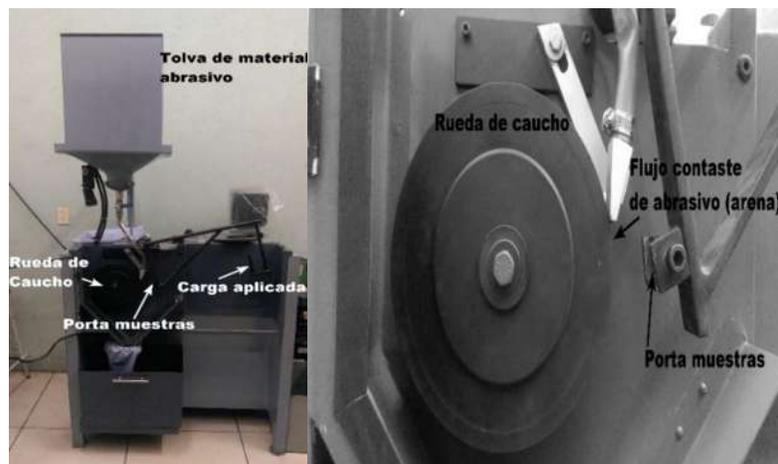


Figura 2.18: Máquina de desgaste abrasivo bajo la norma ASTM G65 [47].

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se analizan los resultados obtenidos de la fase experimental, la información aquí obtenida, así como los fenómenos observados, se discuten y se contrastan con resultados reportados en la bibliografía consultada.

3.1 Fabricación del Material.

La fabricación del material se llevó a cabo en el laboratorio de fundición del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales tal como se describe en el desarrollo experimental; las barras obtenidas de diferente espesor de sección transversal mostraron una apariencia de material sano, lo cual fue corroborado después del proceso de corte. Al interior de las barras se presentaron microporosidades producto de la contracción natural del material y al atrapamiento de gases durante la solidificación; dichas microporosidades fueron más pronunciadas en las barras de mayor espesor.

3.1.1 Composición química del hierro experimental.

De las muestras solidificadas rápidamente, se obtuvieron las lecturas de análisis químico por espectroscopía de emisión óptica, y los resultados se presentan en la Tabla III.1.

Tabla III.1: Resultados de los análisis químicos del hierro experimental hecho por espectrometría de emisión óptica.

No. de colada	Masa contenida en el análisis en % en peso										
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe	Ce	La	P*	S*
Colada 1	3.23	3.14	3.75	0.91	1.01	0.59	86.79	0	0	0.07	<0.15
Colada 2	3.03	3.78	3.70	0.93	1.01	0.55	86.33	0.03	0.02	0.07	<0.15
Colada 3	3.08	4.49	3.93	0.95	1.06	0.49	85.20	0.06	0.04	0.07	<0.15
Colada 4	3.09	4.64	3.96	1.0	1.07	0.66	84.65	0.12	0.08	0.07	<0.15

*Nota: Los valores de **P** y **S** indicados en la Tabla III.1, se deben a la calibración del equipo. Debido a que los contenidos de P y S es mucho menor en la aleación Sorel (ver Tabla II.2), la cual aporta estos elementos al sistema. Por lo tanto, los valores no deben presentar variación significativa.

En base a la norma ASTM A-532, para esta aleación se especifican valores mínimos y máximos de 2.8-3.6 % carbono, 1.4-4.0% cromo, 3.3-5.0% níquel y valores máximos de 2.0% manganeso, 0.8% silicio, 1.0% molibdeno. De la composición química obtenida, es claro que los valores de las aleaciones del presente trabajo están dentro del rango especificado por la norma; por lo que la aleación se puede clasificar dentro de los hierros blancos NI-Hard Tipo 1 Clase A.

La variación que se presenta en los valores de cerio y lantano principales componentes del mischmetal, son debido a las adiciones intencionales de tierras raras realizadas durante el proceso de fabricación del materia; lo cual representa el motivo de estudio del presente trabajo.

3.2 Microestructura del Material en Condiciones de Colada, Para las Diferentes Dimensiones de Lingotes Colados Sin Adición de Mischmetal.

La microestructura en condiciones de colada del material consiste en carburos eutécticos del tipo M_3C en una matriz de austenita (γ) para todas las aleaciones fabricadas, independientemente del espesor solidificado. Las micrografías en la Fig. 3.1, muestran la red continua de carburos eutécticos (color claro) en la matriz de austenita (color oscuro) de la aleación base, sin adición de mischmetal. Las micrografías fueron obtenidas a la misma magnificación, y en ellas se observa claramente el efecto de la velocidad de solidificación: la micrografía 3.1A corresponde al espesor de 1.27 cm, la B al de 2.54 cm y la C al espesor de 5.08 cm. A mayor espesor, menor velocidad de solidificación y por lo tanto, estructura más gruesa, tal como se revela en las micrografías.

El efecto microestructural de refinamiento de los brazos dendríticos secundarios así como el refinamiento de los carburos eutécticos por efecto de la velocidad de solidificación, ha sido bien documentado para varios tipos de hierros blancos por Tabrett et al [32]. Velocidades de solidificación rápida producen estructuras más refinadas, lo cual resulta muy benéfico para las propiedades de desgaste del material. Sin embargo; desafortunadamente la mayoría de las piezas que se fabrican de este tipo de aleaciones son de gran masa, es decir, de espesores muy gruesos (arriba de 20 cm). Bajo estas condiciones no es posible generar velocidades de solidificación rápida como en secciones delgadas [48].

Aunado a esta dificultad, estos mismos autores advierten que si se pudiera realizar un enfriamiento rápido a las piezas (tal como una solidificación en molde metálico o por otro

medio) la presencia en exceso de una fase cerámica (carburos) y una fase metálica (austenita) con coeficientes de expansión térmica tan diferentes, daría lugar a una muy alta concentración de esfuerzos que seguramente producirían agrietamiento y fractura en las piezas.

Por regla general, este tipo de aleaciones deben solidificarse y enfriarse bajo condiciones de enfriamiento lento [49]. Otra manera alterna de generar refinamiento microestructural es por la acción de elementos químicos [20-23,28].

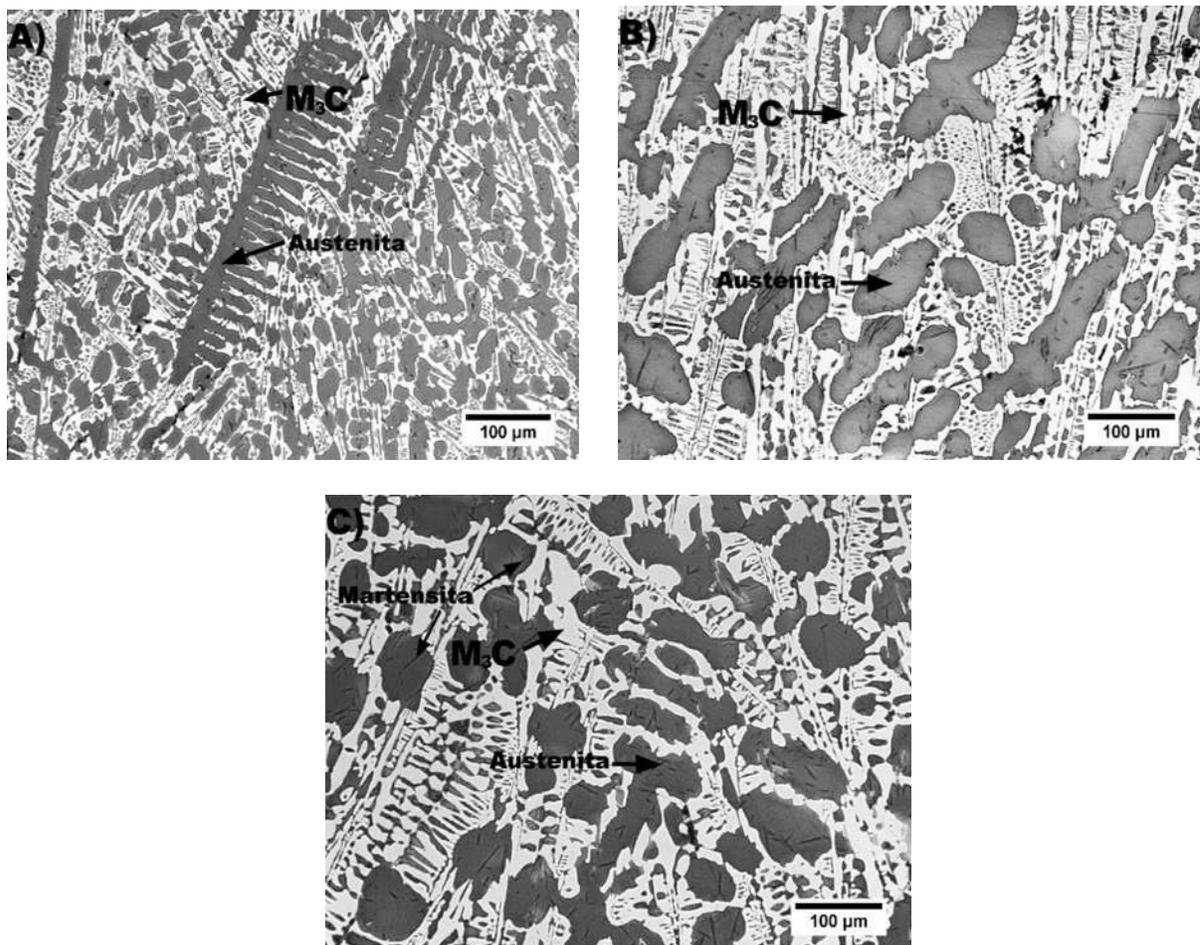


Figura 3.1: Microestructura del material base, las zonas oscuras es la fase austenita pro eutéctica (γ) y las zonas claras es la fase eutéctica carburo-austenita (M_3C). La micrografía A) corresponde al espesor de 1.27cm, la B) a 2.54 cm y la C) al espesor de 5.08 cm.

3.2.1 Análisis de difracción de rayos X (DRX).

La estructura del hierro en condiciones de colada es ampliamente conocida, sin embargo es necesario corroborar las fases anteriormente descritas y verificar la presencia o no de alguna otra fase menor, como la presencia de algún carburo diferente por la presencia de molibdeno principalmente. En este mismo esquema, por observaciones microestructurales se aprecian pequeñas cantidades de martensita, por ello es necesario realizar estudios de difracción de rayos X para verificar la presencia de las fases que componen la microestructura del hierro. La figura 3.2 muestra tres difractogramas correspondientes al hierro sin adiciones de mischmetal y solidificado en los tres espesores estudiados (1.027 cm, 2.54 cm y 5.08 cm).

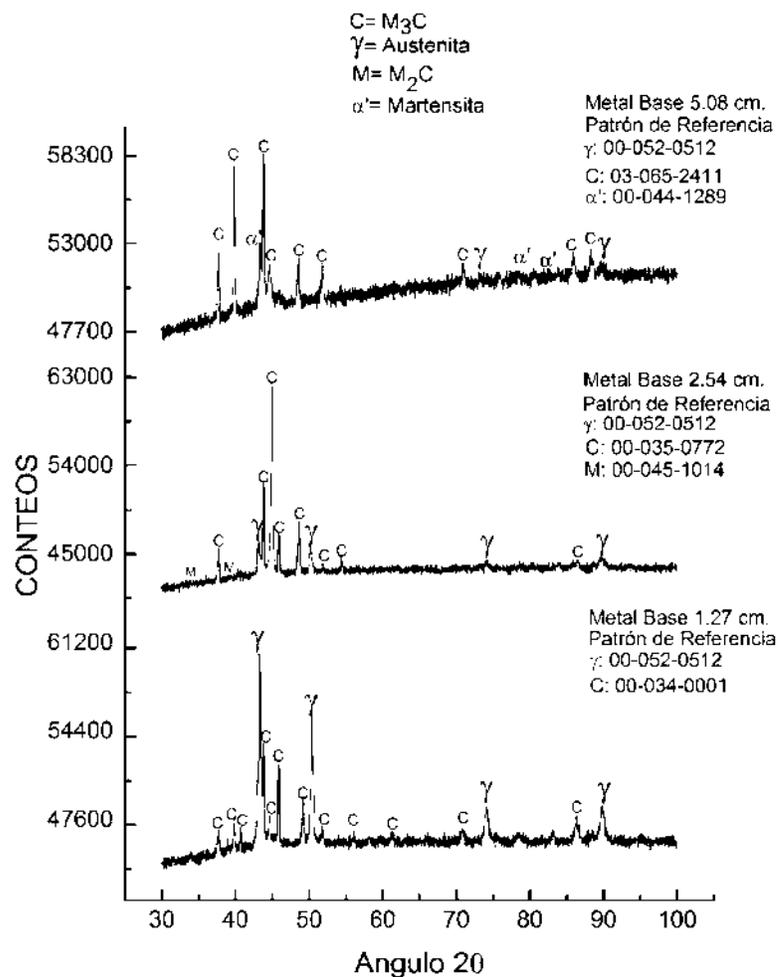


Figura 3.2: Patrones de difracción de rayos X del hierro base, para los diferentes espesores estudiados 1.27, 2.54 y 5.08 cm.

Los difractogramas revelan la presencia de picos de difracción correspondientes a la fase austenita y al carburo del tipo M_3C ; además de carburos del tipo M_2C ricos en molibdeno, esto se corrobora en las micrografías tomadas por SEM. Este tipo de carburos se han detectado con frecuencia en este tipo de aleaciones debido a la presencia de este elemento formador de carburos y por efecto de la segregación y el bajo punto de fusión del carburo, el cual se forma en la última etapa del proceso de solidificación. Es altamente probable que exista una mayor cantidad de este carburo en el hierro solidificado de mayor espesor, debido a las velocidades de solidificación lentas que promueven mayor segregación. La cantidad de este carburo es muy pequeña y ha sido considerada no afectar ni beneficiar a las propiedades del hierro. También se ha detectado la presencia de martensita en los difractogramas de patrones de difracción de rayos X, pero que sin embargo se presenta en algunas zonas del eutéctico; la formación de estas dos fases menores será discutida más adelante.

3.2.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB).

La Fig. 3.3 muestra tres microestructuras a la misma magnificación, que corresponden a los tres espesores estudiados del hierro sin adiciones de mischmetal, es decir, el hierro base. De la misma manera que en las micrografías ópticas de la Fig. 3.1, se observan principalmente las fases austenita y carburo. Claramente se observa que a mayor espesor, la estructura es más gruesa, la fase carburo se observa más continua; en la fase carburo se observan pequeños huecos de una fase más brillante, probablemente martensita, como se explica a continuación. También se observan unas zonas de característica brillante en áreas adjuntas al carburo eutéctico; estas pequeñas características microestructurales son carburos ricos en molibdeno con una estequiometría M_2C , como se probará más adelante.

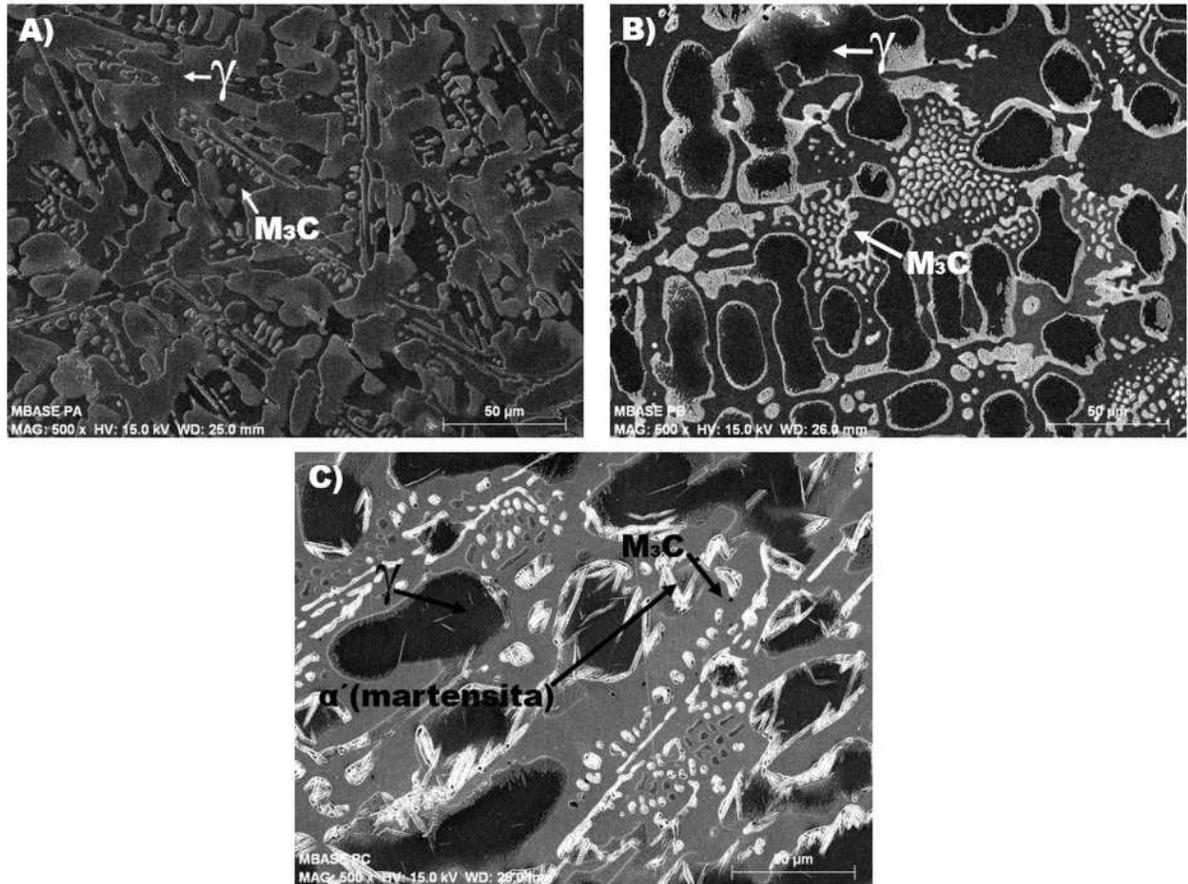


Figura 3.3: Microestructura del metal base con diferentes espesores, A) 1.27 cm. B) 2.54 cm. C) 5.08 cm. Dónde: M₃C (Carburo), γ (Austenita), α' (Martensita).

El proceso de solidificación para los hierros blancos bajo cromo, es descrito por Laird *et al.* [2] que lo describen de la siguiente manera: En un hierro de composición hipoeutéctica, lo primero en solidificar son dendritas de austenita, las cuales van creciendo a medida que la temperatura disminuye, de la misma manera, estas dendritas van rechazando soluto, cromo y carbono principalmente, hacia el líquido remanente; una vez alcanzada la temperatura y la composición eutéctica, se desarrolla la formación del conjunto austenita/carburo a partir del líquido rico en cromo y carbono. Al final de este mismo proceso, se forman pequeñas cantidades del carburo M₂C por la segregación de molibdeno. El cual, se disuelve parcialmente en austenita aumentando su templabilidad, parcialmente en el carburo eutéctico aumentando su dureza, y parcialmente forma su propio carburo; éste efecto del molibdeno ha sido ampliamente reportado [50].

Una vez solidificado el material, durante el enfriamiento pueden ocurrir algunas transformaciones, la más común, es la transformación parcial de austenita a martensita. Tabrett *et al.* [32] explican este fenómeno como sigue: una vez solidificado el hierro, durante el posterior enfriamiento, la solubilidad de carbono en la austenita disminuye, este carbono es absorbido por el carburo adyacente a la austenita; por lo tanto es común que durante ese enfriamiento se generen zonas de austenita empobrecidas en carbono. Estas zonas son exclusivamente la austenita eutéctica y la periferia de la austenita primaria, aquella que está en contacto con el carburo. Una austenita empobrecida en carbono, es más susceptible a transformarse a martensita durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente; esto es lo que ocurre en el presente caso.

Si se observan las fotomicrografías de la Fig. 3.3; particularmente la sección más gruesa, es la que solidifica más lentamente y hay más tiempo para la difusión, se observan agujas de martensita en la periferia de las zonas de austenita primaria, y las zonas o huecos brillantes al interior del carburo son zonas donde se tiene una mezcla de austenita y martensita.

3.2.3 Análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

La Fig. 3.4 muestra una zona donde claramente se observa la presencia de agujas de martensita en la clásica formación de zigzag, en el hierro de menor espesor, éstas agujas se formaron en la matriz austenítica en la vecindad de dos carburos eutécticos, es decir, una zona empobrecida en carbono durante el enfriamiento. De esa misma figura, se observan diversos microanálisis por EDS; en la fase carburo se presentan elementos como Fe, Cr, Mo y Mn, mientras que en la fase matriz, se presentan, además de los elementos anteriores, el silicio y níquel. En este tipo de aleaciones, tanto el silicio como el níquel se difunden totalmente en la matriz y están ausentes en el carburo. Nótese también que el contenido de cromo, por la intensidad del pico, es mayor en la fase carburo que en la matriz. Los microanálisis de los otros puntos no tienen mayor relevancia, siendo parte de la matriz, los elementos detectados son los mismos, no podríamos distinguir si es martensita o austenita por un análisis de EDS.

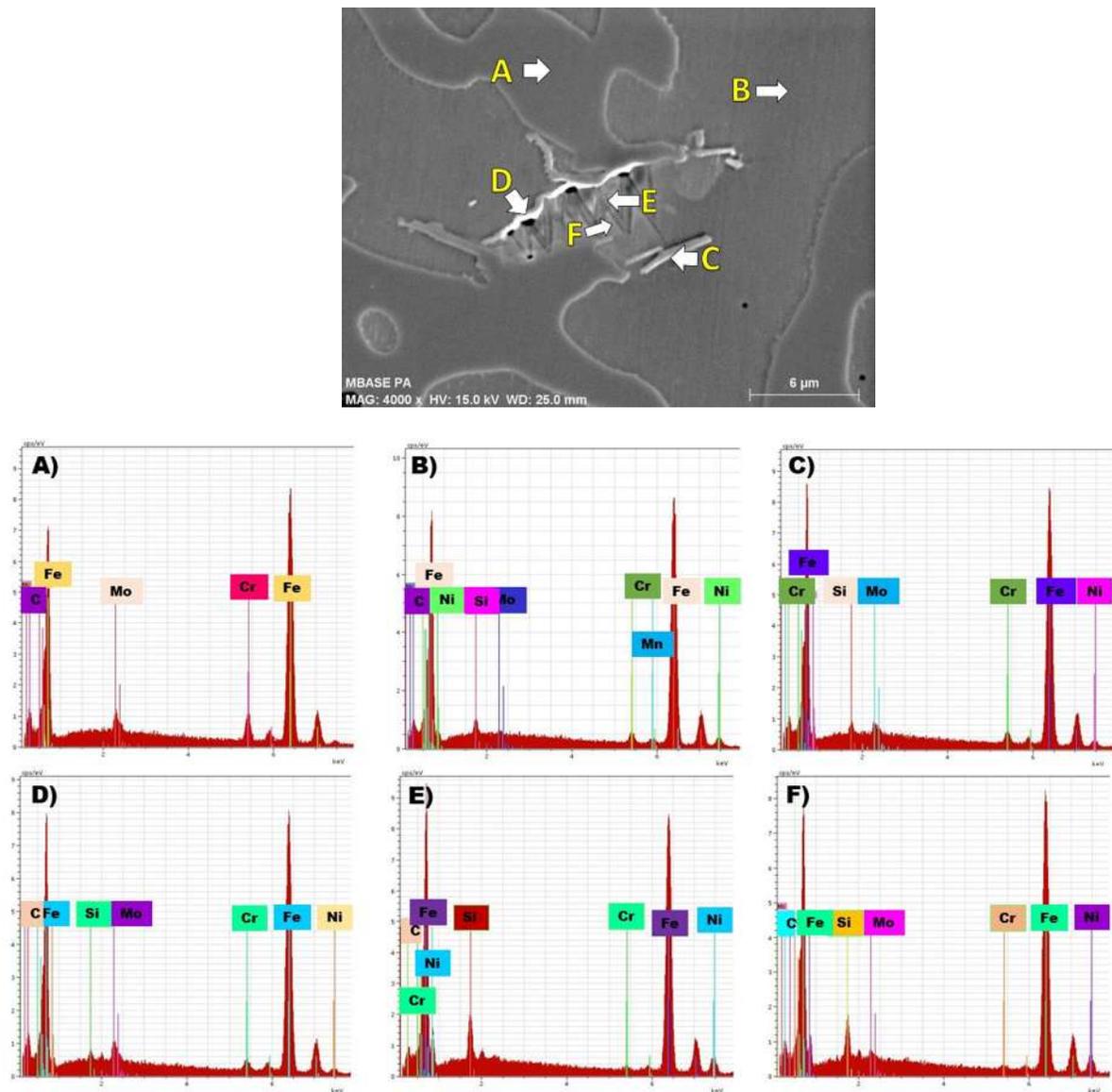


Figura 3.4: Análisis de EDS en diversos puntos de la muestra del material base (espesor de barra de 1.27 cm).

Las Fig. 3.5 y 3.6 muestran análisis por EDS en diversos puntos de la estructura, pero para los espesores de 2.54 cm y 5.08 cm respectivamente. Los resultados del microanálisis son similares a los obtenidos para el espesor de 1.27 cm. Donde la matriz tiene elementos como molibdeno, manganeso, silicio y níquel, y la fase carburo además de carbono tiene elementos como cromo, hierro, molibdeno y manganeso. Todos estos elementos se difunden parcialmente en la matriz y además forman la especie metálica del carburo.

En dichas micrografías, se puede observar con mayor claridad y detalle la formación de martensita en la periferia de la austenita primaria y el desarrollo de algunas agujas con la forma típica de esta fase.

La presencia de martensita es más evidente en los espesores más gruesos debido a que durante el enfriamiento del material, hay más tiempo para la difusión del carbono de la periferia de la austenita hacia la fase carburo, de esta manera, esas zonas empobrecidas en carbono transforman a martensita. El contenido de martensita es considerablemente más alto en la estructura de las piezas más gruesa debido al mayor tiempo de solidificación.

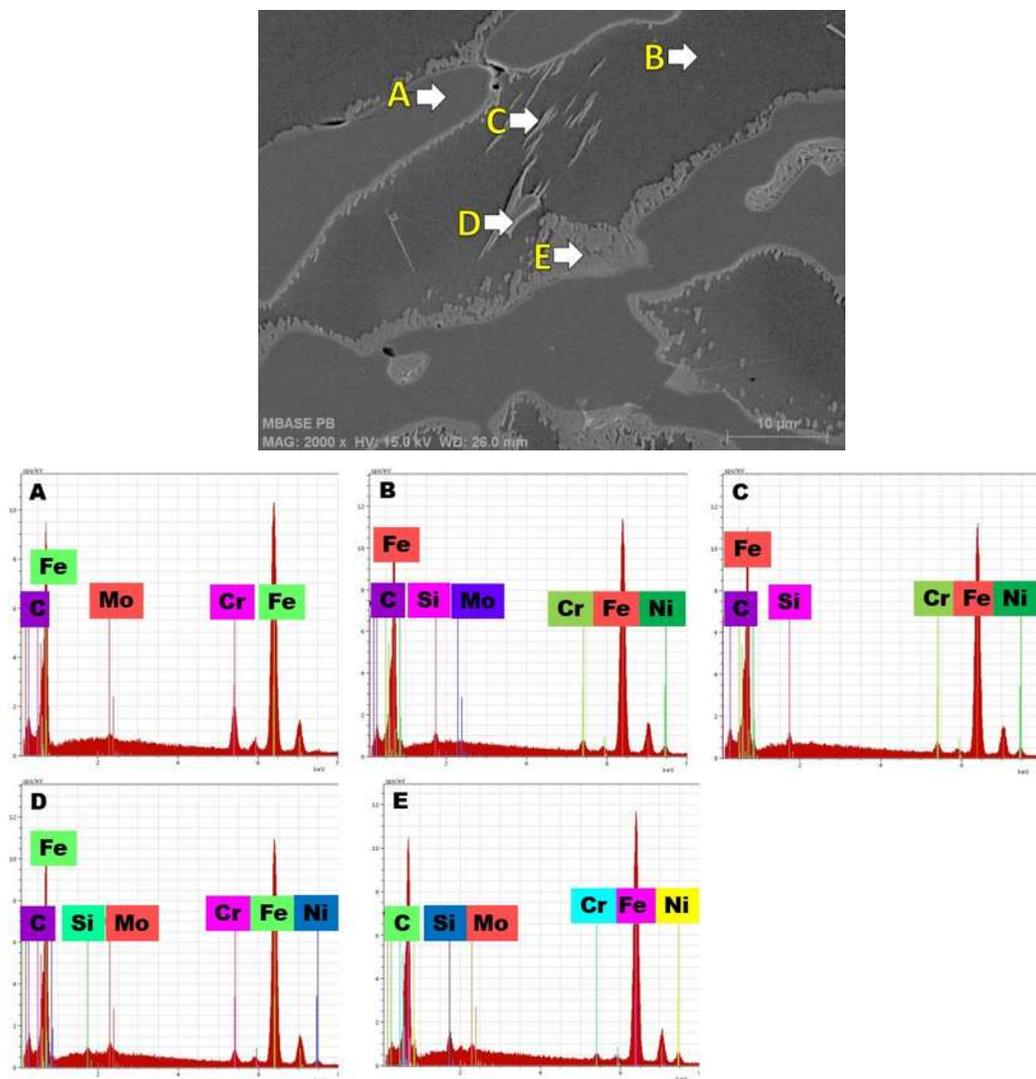


Figura 3.5: Análisis de EDS en diversos puntos del material base (espesor de barra de 2.54 cm.).

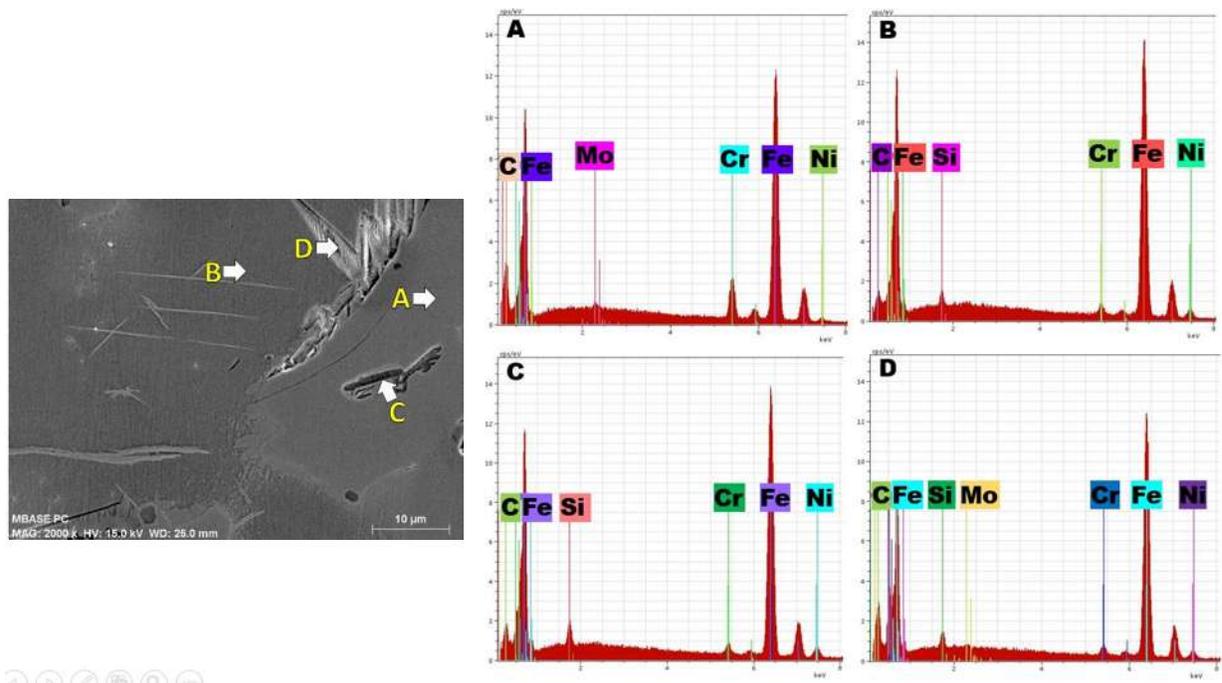


Figura 3.6: Análisis de EDS en diversos puntos del material base (espesor de la barra 5.08 cm).

3.3 Microestructura del Material en Condiciones de Colada, Para los Diferentes Espesores de Lingotes Colados con las Diferentes Adiciones de Mischmetal.

La Fig. 3.7 muestra una secuencia de micrografías de los hierros experimentados con adiciones de mischmetal y diferentes espesores de solidificación. El objetivo es tratar de visualizar la diferencia microestructural por efecto del espesor y por efecto de la adición de tierras raras en la estructura del hierro.

Al igual que en el hierro base, sin adición de tierras raras, el efecto del espesor solidificado es muy evidente. Entre más grueso el espesor más burdo o gruesa es la microestructura. Velocidades lentas de solidificación dan lugar a tiempos más largos para facilitar la difusión de los diversos elementos y hay tiempo suficiente para que las fases que se están formando durante el proceso de solidificación crezcan a tamaños más grandes.

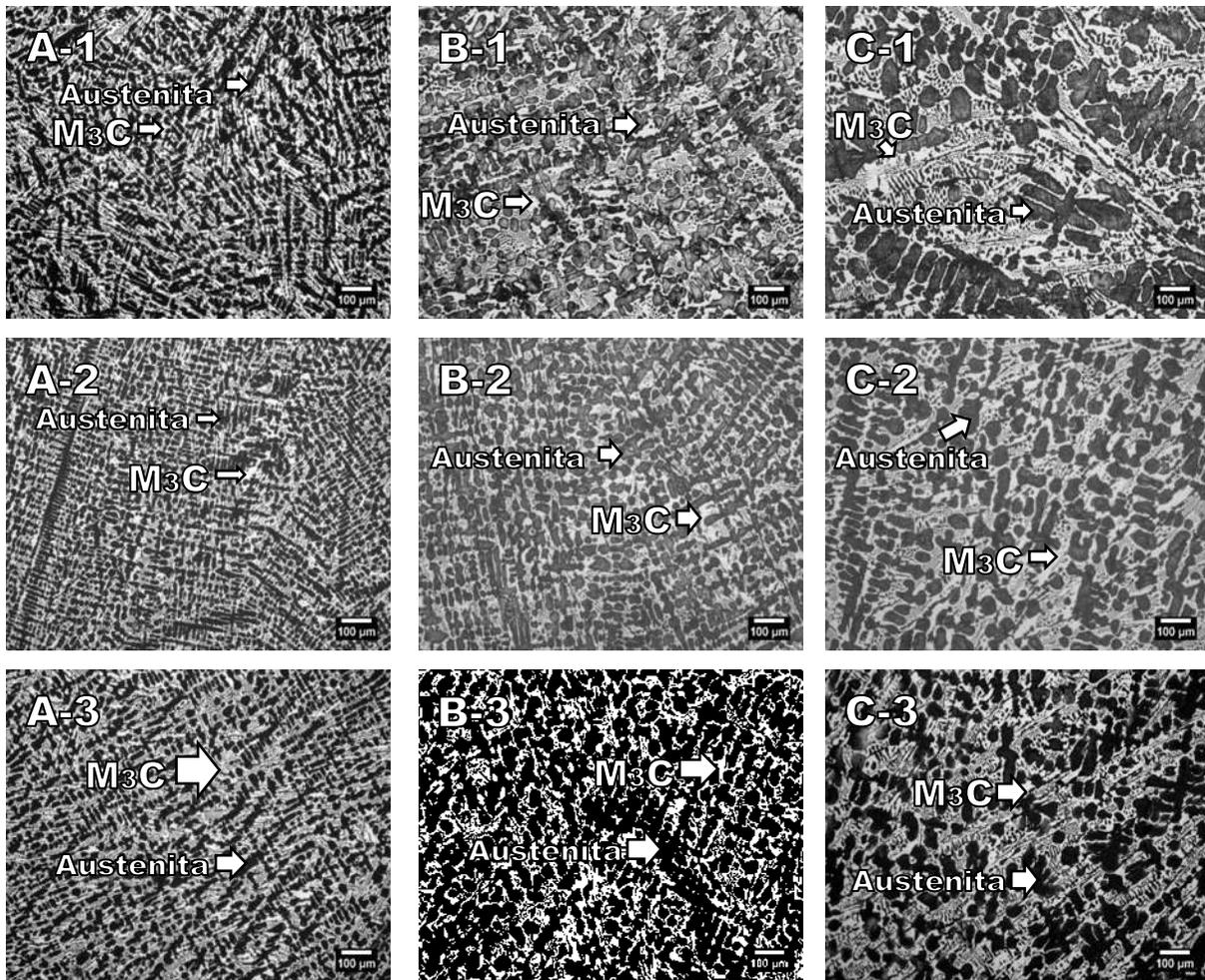


Figura 3.7: Comparación de las microestructuras de las muestras de diferentes espesores y adiciones de mischmetal. Las zonas oscuras es la fase austenita pro eutéctica (γ) y las zonas claras es la fase eutéctica carburo-austenita (M_3C). Las micrografías A) corresponde al espesor de 1.27cm y la B) a 2.54 cm y la C) al espesor de 5.08 cm. y los números 1, 2 y 3 hacen referencia a las adiciones de mischmetal de 0.1, 0.2 y 0.3 adición en % peso de mischmetal respectivamente.

Con respecto al efecto de la adición de mischmetal, es un poco complicado observar diferencia microestructural por medio de las micrografías; sin embargo, por medio de mediciones realizadas por análisis de imágenes podemos afirmar que existe un ligero refinamiento microestructural descrito por el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios, como se demostrará más adelante.

Debido a la forma de la microestructura de este tipo de aleaciones, no es posible definir un tamaño de grano eutéctico o colonia eutéctica; la forma más adecuada de medir el

refinamiento es mediante el espaciamiento que hay entre los brazos dendríticos secundarios. Si el material no ha sido solidificado de manera direccional, como es el presente caso donde el proceso de solidificación es anisotrópico, los brazos dendríticos primarios no son paralelos entre sí, por lo tanto, la medición debe realizarse sobre los brazos secundarios. Otra manera de medir el refinamiento, es mediante la forma y tamaño de los carburos eutécticos, tal como lo describe Laird [12]; sin embargo, para espesores más gruesos esto se complica por la altísima continuidad del carburo.

Otra característica importante que se puede observar en las microestructuras es el grado de interconexión de los carburos. La red de carburos se observa más continua a mayores espesores. Esto se explica por la lenta velocidad de solidificación en estos espesores. La velocidad de nucleación del eutéctico es más baja, de manera que se forman pocos núcleos y tienen tiempo de crecer a tamaños grandes; esto genera la formación de la red de carburo eutéctico de tamaño grande y continuo a través de toda la matriz del hierro [2]. Este efecto no se observa para los diferentes contenidos de mischmetal, donde el grado de interconexión de los carburos parece ser muy similar en cada espesor para los diferentes contenidos de mischmetal adicionados.

3.3.1 Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB).

La Fig. 3.8 muestra una secuencia de fotomicrografía de MEB para los diferentes espesores estudiados del hierro con 0.1% de mischmetal y para el de 0.3% de mischmetal. La microestructura observada bajo el microscopio electrónico de barrido, como era de esperarse es similar al del material base. Una red de carburos del tipo M_3C en una matriz compuesta principalmente por austenita y algo de martensita. En el caso de las aleaciones con adiciones de tierras raras, se realizó un estudio más minucioso, particularmente con microanálisis por EDS para poder detectar el comportamiento de los elementos de las tierras raras.

Por esta misma razón, se detectaron algunas impurezas, que seguramente también se presentan en el material base, pero que no fueron detectadas por el análisis menos profundo y detallado que se realizó.

Las micrografías de la Fig. 3.8 señalan mediante flechas algunas de las características microestructurales, que serán descritas en el siguiente apartado por el análisis de EDS.

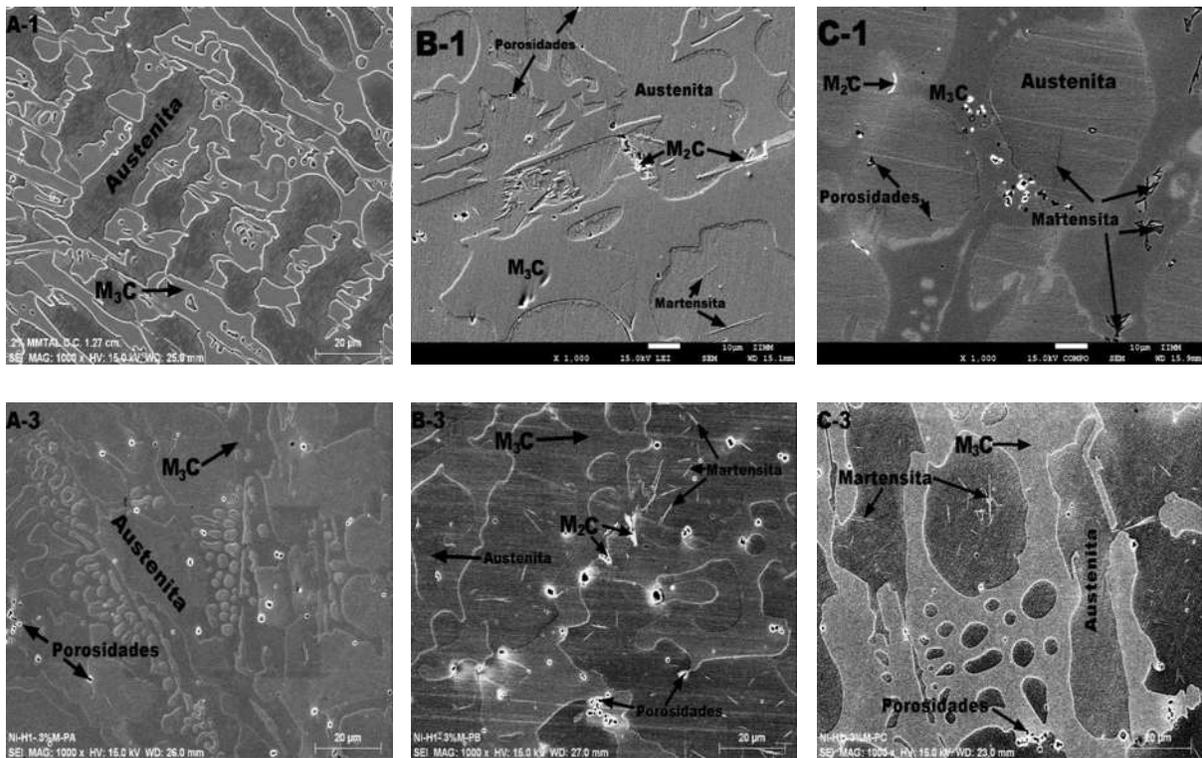


Figura 3.8: Micrografías de comparación entre adición más baja .1% de mischmetal y la más alta .3% mischmetal. Las micrografías A) corresponde al espesor de 1.27cm y la B) a 2.54 cm y la C) al espesor de 5.08 cm. y los números 1 y 3 hacen referencia a las adiciones de mischmetal de .1 y .3 adición en % peso de mischmetal.

3.3.2 Análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Las Fig. 3.9 a la 3.13 muestran una secuencia de fotomicrografías y microanálisis por EDS de los hierros con adiciones de mischmetal para los diferentes espesores solidificados. El objetivo principal de este análisis es analizar la zona eutéctica y particularmente la interfase carburo/austenita para la posible detección de segregación principalmente de elementos de las tierras raras a esa zona.

El eutéctico es la última zona en solidificar y dado que las tierras raras son prácticamente insolubles en la austenita y en el carburo, es factible detectar dichos elementos en la interfase carburo/matriz. Se realizó microanálisis en diversos puntos de los diversos espesores para cada aleación, y los resultados son muy similares. La estructura está compuesta para todos los hierros y los diferentes espesores, la matriz es austenítica con trazas de martensita y el carburo eutéctico

M₃C. La distribución de los elementos de aleación corresponde también a la ya mostrada para los diferentes espesores del material base, cromo, hierro, carbono, manganeso y molibdeno tanto en la matriz como en el carburo y los elementos silicio y níquel exclusivamente en la matriz.

Cabe señalar que en los microanálisis realizados para los hierros con adiciones de mischmetal, no se detecta la presencia de elementos de tierras raras en el carburo únicamente en la interfase carburo-matriz.

Se detectaron carburos del tipo M₂C (carburos de molibdeno) en pequeñas cantidades adheridos al carburo eutéctico (Fig. 3.9, microanálisis C); la formación de este tipo de carburos es común en estos hierros por el efecto del molibdeno de difundir tanto en la matriz como en el carburo y formar además su propio carburo. Se detectó también la presencia de algunas impurezas de fósforo, el análisis químico indica la presencia de oxígeno, por lo que se deduce que la impureza es P₂O₅, un pentóxido de fósforo que se forma en aleaciones ferrosas conteniendo fósforo. El análisis químico de la materia prima utilizada indica contenidos muy bajos de fósforo, por lo que la formación de este tipo de impurezas debe ser extremadamente baja y sin perjuicio alguno para las propiedades del material.

Lo importante en el estudio de microanálisis, es la detección de los elementos de las tierras raras. La Fig. 3.10 muestra una fotomicrografía donde aparecen una serie de partículas brillantes y cuyo análisis químico revela la presencia de cerio. Si se observa con detalle, las partículas, que además contienen oxígeno indican que es un óxido de cerio debido a la alta afinidad del cerio por el oxígeno, se encuentran en o muy cerca de la interfase carburo/matriz. El cerio o todos los elementos de las tierras raras son muy afines por el oxígeno, así que en presencia de éste, formarán óxidos. La casi nula solubilidad de las tierras raras en el carburo y en la matriz indica que segregarán hacia la interfase formada por estas dos fases. También debe notarse que las partículas de cerio, están asociadas con una oquedad. La presencia de ese hueco, debido a microcontracción, indica que estas partículas son las últimas en solidificar, así que de este análisis se evidencia el grado de segregación de los elementos de las tierras raras durante el proceso de solidificación. Este grado de alta segregación afecta el proceso de solidificación y la microestructura de manera importante, como será discutido más adelante.

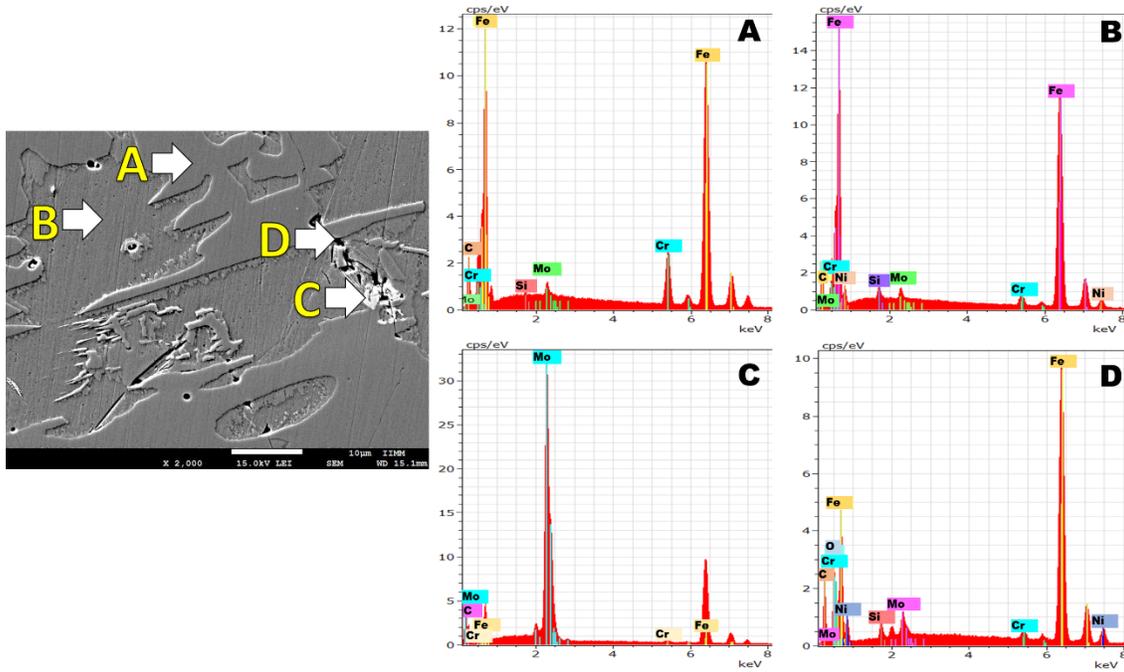


Figura 3.9: EDS para la muestra con .1% mischmetal y espesor de 2.54 cm.

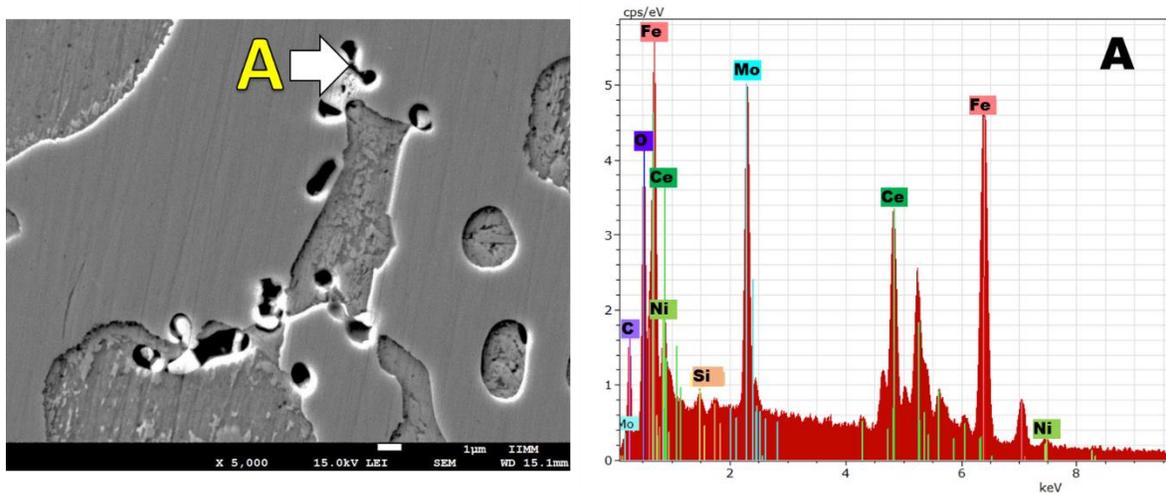


Figura 3.10: EDS de la localización de tierras raras en la muestra con adición .1% mischmetal y espesor de 2.54 cm.

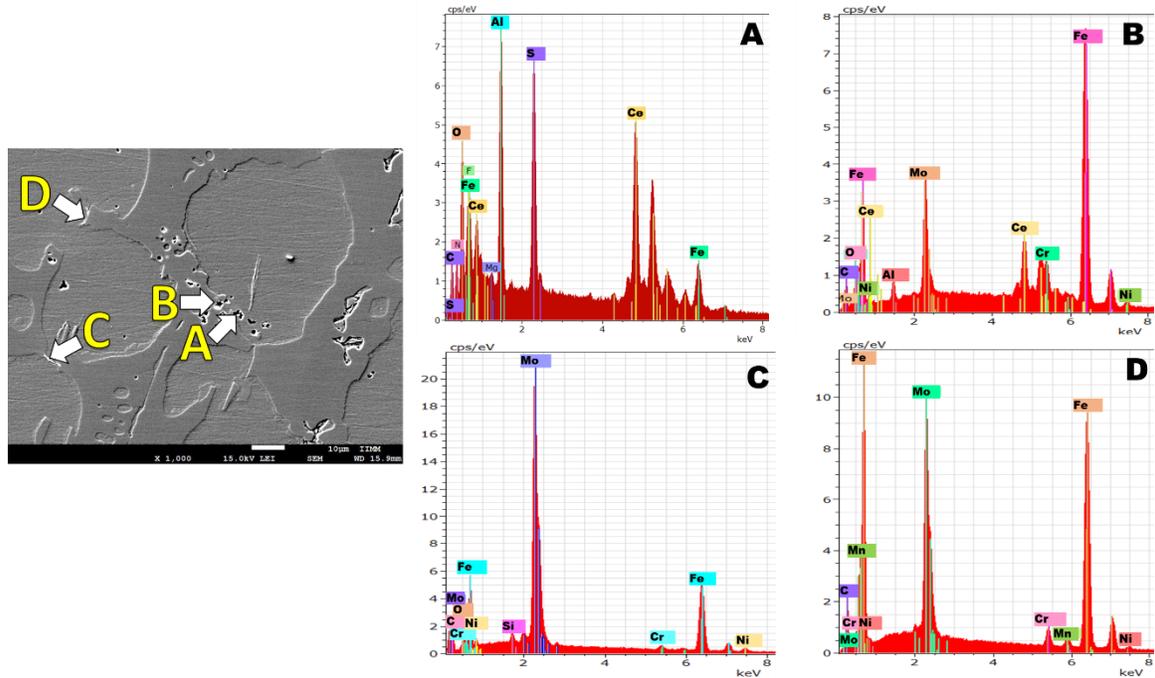


Figura 3.11: EDS para muestra con .1% mischmetal con espesor de 5.08 cm y localización de tierras raras.

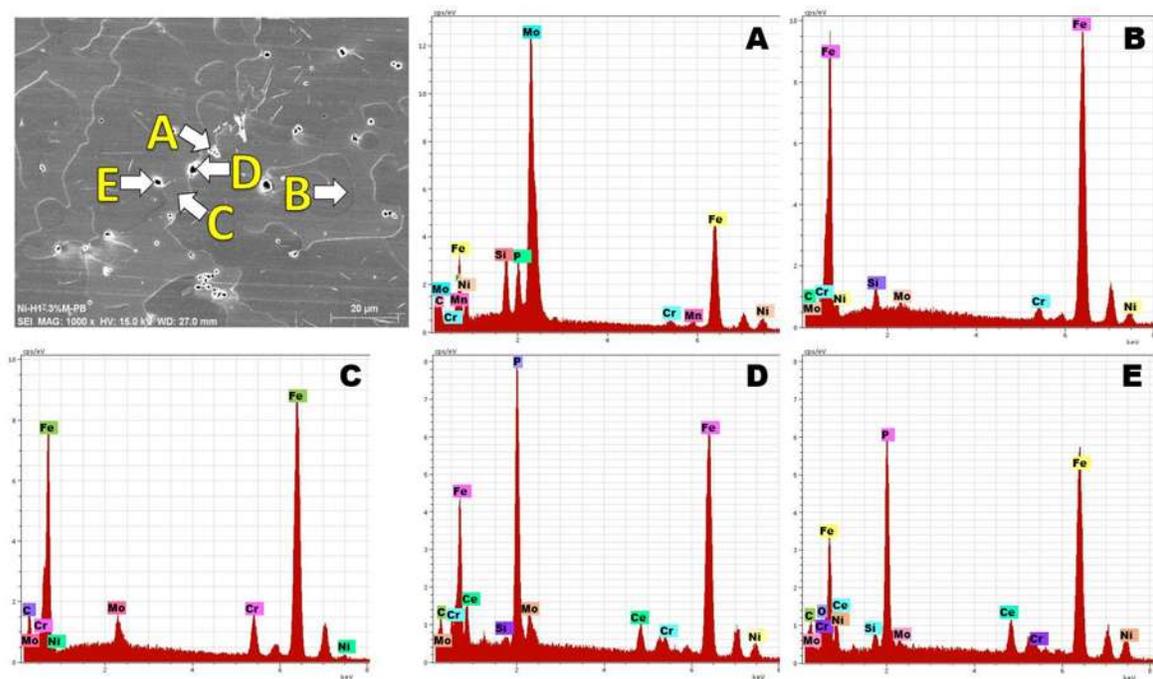


Figura 3.12: EDS para la muestra con .3% mischmetal con espesor de 2.54 cm y localización de tierras raras.

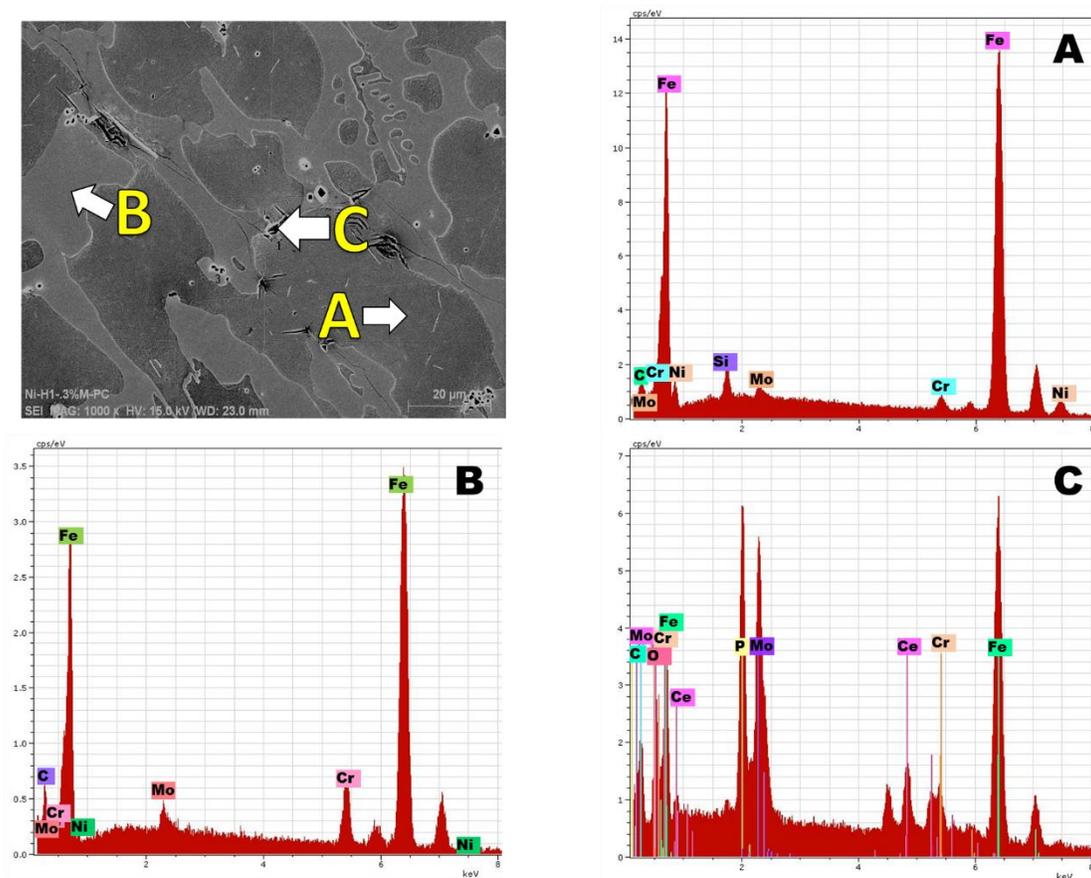


Figura 3.13: EDS para la muestra con .3% mischmetal con espesor de 5.08 cm y localización de tierras raras.

3.4 Medición de Brazos Dendríticos Secundarios Para las Diferentes Adiciones y Dimensiones de los Lingotes Colados.

La Fig. 3.14 muestra la gráfica de los resultados de la medición del espaciamiento entre los brazos dendríticos secundarios, como una referencia al grado de refinamiento microestructural observado en los hierros experimentales. De manera general en la gráfica se observa una tendencia a incrementar el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios a medida que aumenta el espesor. Las velocidades de enfriamiento rápidas y rangos de solidificación cortos producen estructuras más finas [51] en todas las aleaciones y particularmente en hierros colados. A velocidades de solidificación rápidas, la nucleación de la fase austenita es mucho mayor, dando lugar a la formación de muchas dendritas de tamaño pequeño y espaciamiento corto, de la misma manera que el eutéctico que se desarrolla en las zonas interdendríticas cuando la

reacción ocurre, y tendrá una forma mucho más refinada que en una sección solidificada de manera lenta.

El efecto segregante de los elementos de las tierras raras se ha evidenciado en la sección anterior, es entonces esperado que la segregación de estos elementos hacia el líquido durante el proceso de solidificación de la austenita primaria, genere un subenfriamiento constitucional en el frente de solidificación. El subenfriamiento local genera una estructura dendrítica refinada [7], por lo tanto se esperaría un refinamiento microestructural a media que se adiciona mischmetal. Si se observa la gráfica, el refinamiento es claro para los espesores delgados no para las variaciones en composición. En el caso del hierro base, se presenta un espaciamiento de brazos dendríticos secundarios de 35 micrones para el espesor de 1.27 cm y este crece a 56 micrones para el espesor de 5.08 cm. En el caso del hierro con adición de 0.3% mischmetal, el espaciamiento va de 25 micrones para el espesor de 1.27 cm, hasta 55 micrones para el espesor de 5.08 cm.

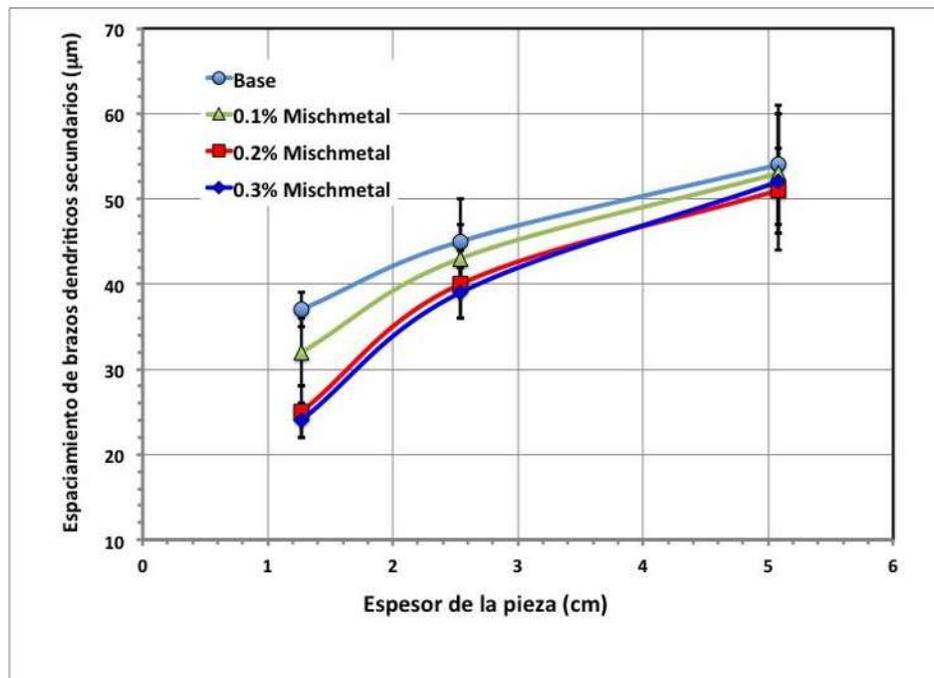


Figura 3.14: Gráfica de medición de espaciamiento dendrítico de brazos secundarios de los diferentes espesores y contenidos de adición de mischmetal.

De esta gráfica se puede observar que existe un refinamiento microestructural debido a la adición de mischmetal, pero solo en el espesor de 1.27 cm, el grado de segregación y subenfriamiento constitucional que generan los elementos de las tierras raras promueve un refinamiento de los brazos dendríticos secundarios. Debido al rango del espaciamiento dendrítico que se presenta desde el metal base hasta la aleación con contenido de .3% mischmetal, hay un refinamiento de espaciamiento desde 35 micrones para el hierro sin tierras raras a 25 micrones para un contenido de 0.3% de mischmetal.

En el caso del espesor de 2.54 cm se nota también una ligera refinación en función de la composición. Para el caso del espesor de 5.08 cm, no se observa mayor efecto de la adición de tierras raras y el espaciamiento es mínimo para todos los hierros.

Cuando el espesor es mayor (espesores gruesos), la velocidad de extracción del calor es muy baja y la velocidad de solidificación es tan lenta, que el grado de subenfriamiento constitucional que pudieran generar las tierras raras y el efecto que eso pudiera tener en la microestructura queda opacado. Este fenómeno ha sido reportado entre otros por Dodd y Park [48] utilizando molibdeno en secciones gruesas de hierros blancos. Por lo tanto la adición de tierras raras no influye en el refinamiento microestructural en espesores de 2.54 y 5.08 cm., debido a que el refinamiento en éstos espesores se da principalmente por mecanismos como son velocidad de solidificación y temperatura de solidificación, más que por el sobreenfriamiento constitucional que generan la adición de las tierras raras.

Otro aspecto importante que se debe notar de la gráfica, es que no hay diferencia en el efecto que causa la adición de 0.2 y 0.3% de mischmetal; las dos curvas prácticamente se traslapan. El grado de solubilidad de las tierras raras en la fase austenita es tan baja, que el efecto debe ser causado solo por cantidades muy pequeñas de esta adición. Cantidades mayores aparentemente ya no tienen un efecto benéfico y probablemente pudieran tener un efecto negativo.

3.5 Medición del Volumen de Carburos Para las Diferentes Adiciones y Dimensiones de los Lingotes Colados.

La microestructura de este tipo de aleaciones de hierro es muy sensible al espesor como ya se demostró en la sección anterior por el refinamiento del espacio entre brazos dendríticos secundarios. De la misma manera, el volumen de las fases presentes se ve afectado por el espesor de la pieza, entre más grueso es el lingote, más lenta es la solidificación y por tanto se obtendrá

una estructura de mayor equilibrio [2]. Para éste tipo de aleaciones resulta muy simple medir el volumen de la fase carburo por técnicas metalográficas. Un ataque profundo contrasta muy bien la fase carburo de la fase austenita bajo el microscopio óptico. La Fig. 3.15 muestra la gráfica de la medición del volumen de carburos eutécticos en las diferentes aleaciones. De manera general se observa una ligera tendencia a disminuir el contenido de carburos al aumentar el espesor. Para el espesor delgado de 1.27 cm el volumen de carburos está entre 33 y 36%, y si se desprecian las pequeñas cantidades de las fases menores (martensita y M_2C) el contenido de austenita estará entre 64 y 67%; para el caso del espesor de 5.08 cm, el volumen de carburos está entre 31 y 28% y de austenita entre 68 y 71%.

En hierros colados, solidificados rápidamente se promueven la precipitación de la fase carburo; este fenómeno ha sido observado por varios autores [11,31,32] quienes han reportado mayor contenido de carburos en espesores delgados, que en espesores gruesos, independientemente de la composición del material.

Con respecto al contenido de mischmetal, la gráfica no muestra un efecto claro de las adiciones de estos elementos sobre el volumen de carburos. Los rangos de contenido de carburos en cada espesor se traslapan con las barras de error, por lo que no se puede afirmar de un efecto claro, aunque algunos autores han reportado que elementos de las tierras raras tienden a promover la precipitación de carburos. Esto ha sido observado principalmente en hierros nodulares.

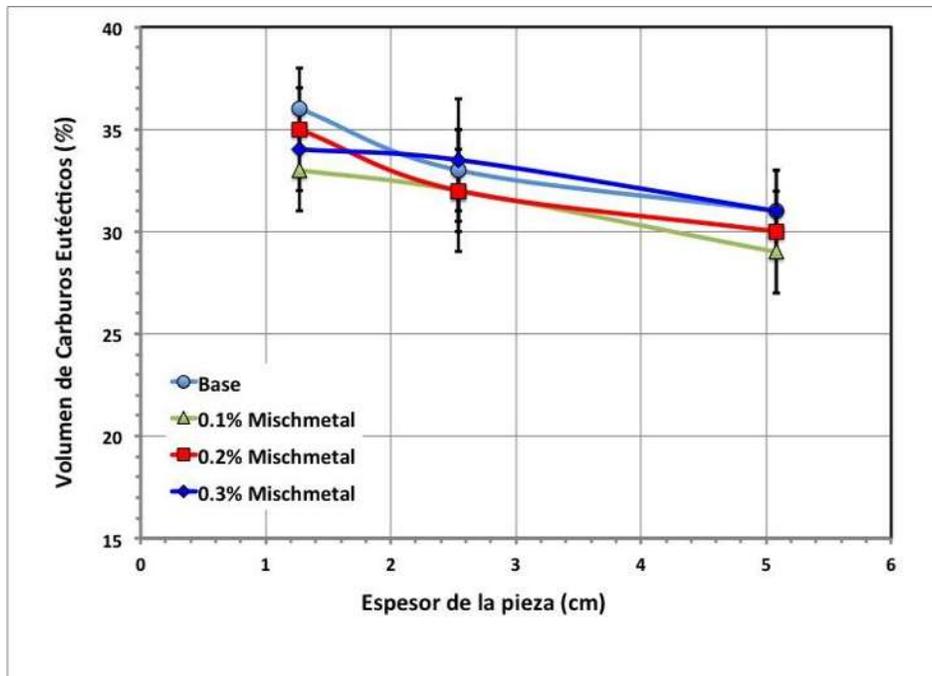


Figura 3.15: Gráfica de volumen de carburos contenidos en las muestras analizadas.

3.6 Dureza y Microdureza.

La Fig. 3.16 muestra la gráfica de dureza obtenida para los diferentes hierros en condiciones de colada. De manera general se observa una tendencia a disminuirla desde el espesor delgado hasta el más grueso. Esta tendencia a la disminución de dureza al aumentar el espesor tiene una explicación muy lógica, pues espesores delgados mostraron un alto refinamiento microestructural y un mayor volumen de carburos que los espesores gruesos. Por otra parte, el efecto de la composición química, o adición de tierras raras, solo se puede observar de manera clara en el espesor delgado. Los hierros que contienen 0.2 y 0.3% de mischmetal presentaron valores de dureza ligeramente mayores. Debe recordarse que particularmente para espesores delgados, el grado de refinamiento microestructura se observó solo para espesores menores de 2.54 cm.

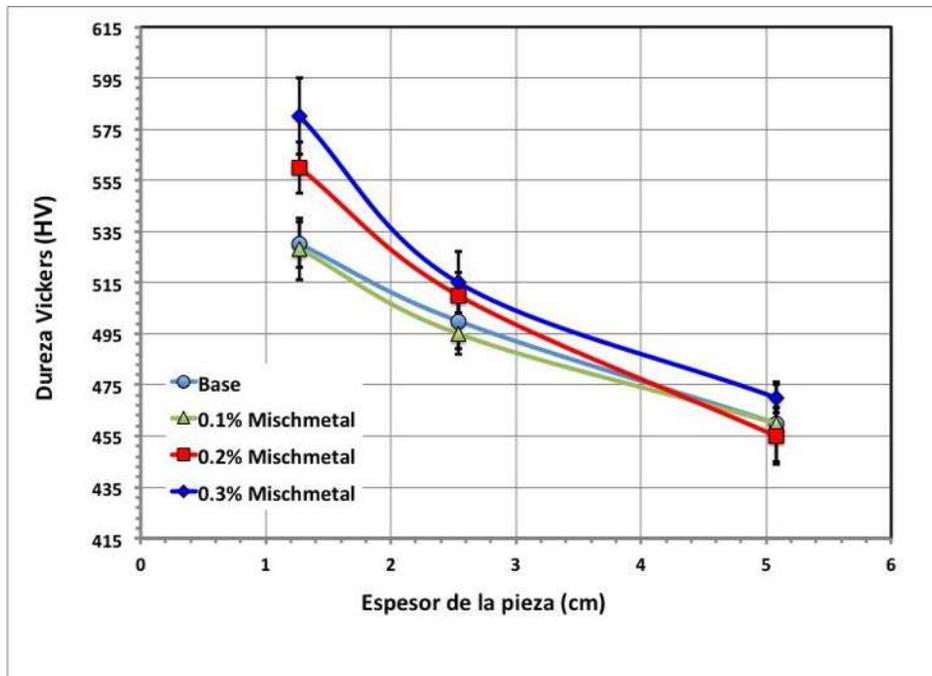


Figura 3.16: Gráfica de dureza de los hierros solidificados a los diferentes espesores y contenidos de mischmetal en condiciones de colada.

La Fig. 3.17 muestra la gráfica de dureza de la matriz en cada uno de los hierros. La tendencia general es a disminuir el valor de dureza a medida que aumenta el espesor. Para espesores delgados se tienen rangos de dureza entre 340 y 380 HV₁₀₀, mientras que para los espesores gruesos, los valores de dureza oscilan entre 290 y 310 HV₁₀₀. Esta disminución general en dureza se explica como sigue: cuando la solidificación es más lenta, como es el caso de los espesores gruesos, hay tiempo suficiente para la difusión de elementos, así que la austenita primaria que está solidificando rechaza una buena cantidad de elementos, principalmente cromo y carbono, que después formarán el eutéctico. Así esta austenita que solidifica más lenta tendrá un contenido de cromo y carbono mucho más bajo que la austenita que solidifica más rápido en los espesores delgados. Esta diferencia en elementos de aleación disueltos en la fase austenita genera endurecimiento por solución sólida en esta fase. Por esta razón, la austenita en espesores más delgados es más dura que la obtenida en espesores gruesos.

No se observa un efecto de los elementos de las tierras raras en la dureza de la matriz. La solubilidad de estos elementos en austenita es casi nula, y que no contribuyen a un endurecimiento por solución sólida.

Por otra parte, la Fig. 3.18 muestra el mismo perfil de microdureza pero para el carburo eutéctico en cada uno de los hierros. En este caso, la tendencia general es a aumentar el valor de dureza al aumentar el espesor de la pieza. Para espesores delgados los valores de dureza están entre 690 y 740 HV₁₀₀, mientras que para los espesores gruesos los valores están entre 770 y 800 HV₁₀₀. La única explicación lógica para este incremento en la dureza del carburo en espesores más gruesos, es que la relación de cromo a hierro en el carburo es mayor para estos espesores. A solidificaciones más lentas, la austenita rechaza más cromo y carbono que serán utilizados para formar el eutéctico, es entonces esperado que el contenido de cromo disponible para la formación del carburo sea mayor que en espesores delgados, por lo que la presencia más alta de cromo en la fase carburo podría contribuir a aumentar su dureza al desplazar átomos de hierro en la especie metálica del compuesto M₃C donde M es Cr y Fe.

De la misma manera que para el caso de la dureza de la matriz, no se observa un efecto de los elementos de las tierras raras en la dureza del carburo, pues son insolubles en esta fase.

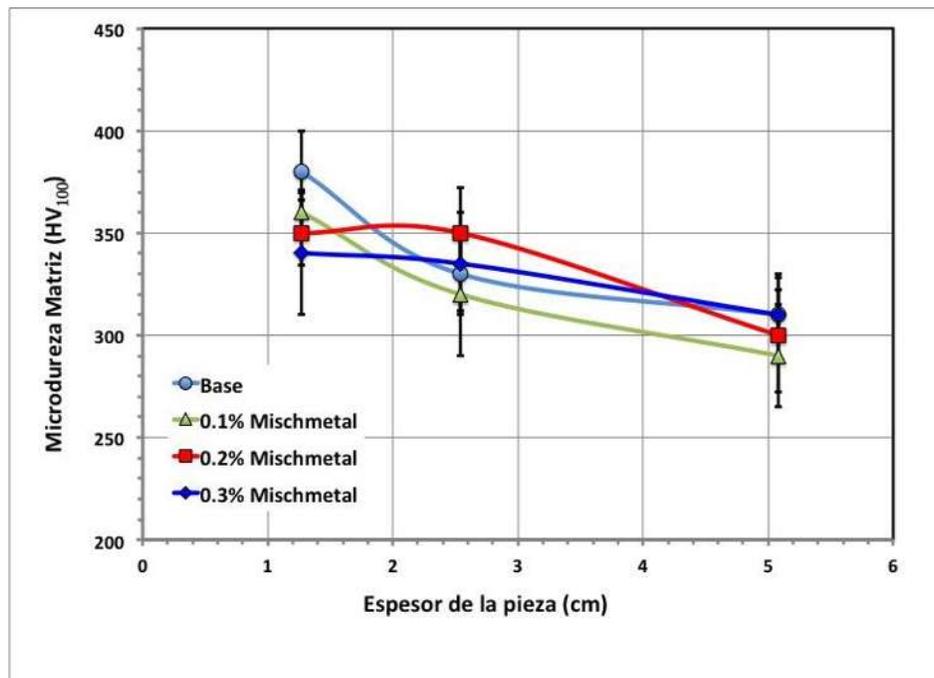


Figura 3.17: Gráfica de microdureza de la matriz en los diferentes espesores y contenidos de mischmetal en condiciones de colada.

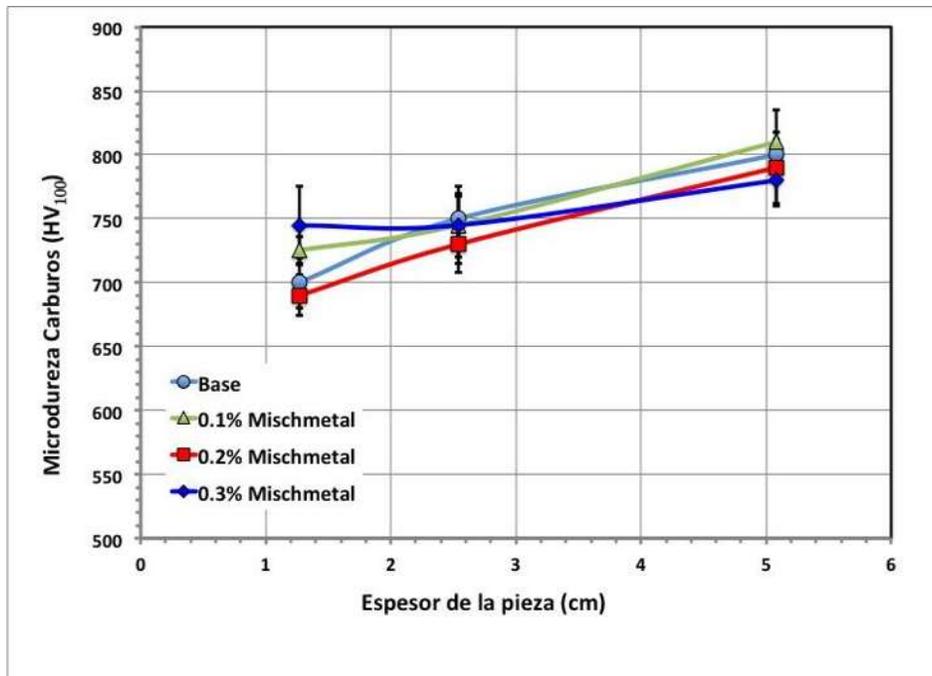


Figura 3.18: Gráfica de microdureza del carburo en los diferentes espesores y contenidos de mischmetal en condiciones de colada.

3.7 Condiciones del Material Después de Aplicar Tratamiento Térmico.

La matriz en condiciones de colada es austenítica, y básicamente es una austenita metaestable, es decir, no es completamente estable a temperatura ambiente ya que contiene algunos elementos de aleación que retienen la estructura FCC a temperatura ambiente. El principal de esos elementos es el carbono. La presencia de carbono disuelto en la fase austenita baja la temperatura de inicio de la transformación martensítica, estabilizando esta fase o reteniéndola en grandes cantidades a temperatura ambiente [52-54].

Cuando esta fase es calentada a una temperatura relativamente alta, ocurre una difusión de carbono y cromo disueltos en esta matriz y producen la precipitación de carburos de cromo, llamados “carburos secundarios”, por precipitar durante el tratamiento térmico.

El grado de precipitación de carburos secundarios en este tipo de aleaciones depende de la temperatura de tratamiento y del nivel de cromo y carbono disuelto en la fase austenita en condiciones de colada [53]. Para determinar la temperatura óptima de tratamiento, debe analizarse la composición de la aleación según el diagrama Fe-Cr-C; ya que el contenido de

romo define el rango de estabilidad de la fase austenita. Temperaturas bajas de tratamiento, determinadas por la composición de la aleación, producen alta precipitación de carburos secundarios. Debido a que la solubilidad de carbono en la austenita disminuye con la temperatura; así que a menores temperaturas, hay más carbono disponible para precipitar carburos. Sin embargo, el tiempo de precipitación es más largo, pues a menores temperaturas el proceso de difusión atómica es mucho más lento.

De acuerdo a lo anterior, es de esperarse que la austenita que se tiene en condiciones de colada en los espesores delgados sea más rica en cromo y carbono que la de los espesores gruesos. Esto concuerda con la dureza que se obtuvo para la matriz de los diferentes espesores.

3.7.1 Microestructura del material después del tratamiento térmico.

Las Fig. 3.19 a la 3.22 muestran una serie de micrográficas de SEM de los diferentes hierros para los diferentes espesores en condiciones de colada y después de haber aplicado el tratamiento térmico. Las diferencias microestructurales respecto a la modificación de la matriz son evidentes de esas micrográficas.

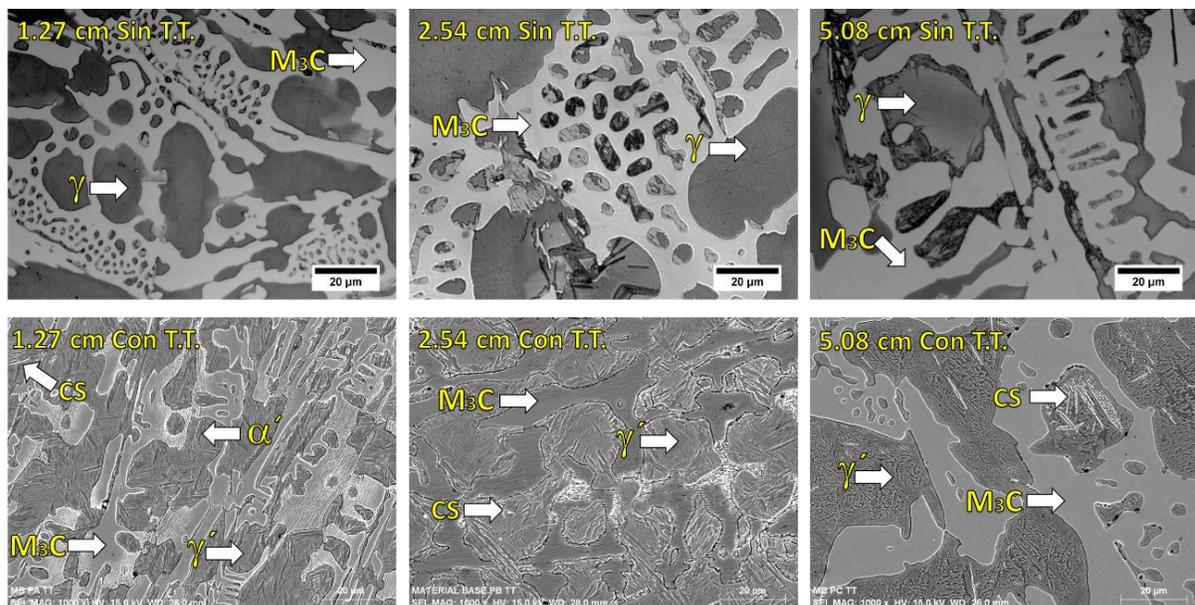


Figura 3.19: Comparación del metal base en los diferentes espesores de las muestras antes y después del tratamiento térmico. Donde CS: Carburo secundario, γ' : Austenita retenida, γ : Austenita, α' : Martensita, M_3C : Carburo.

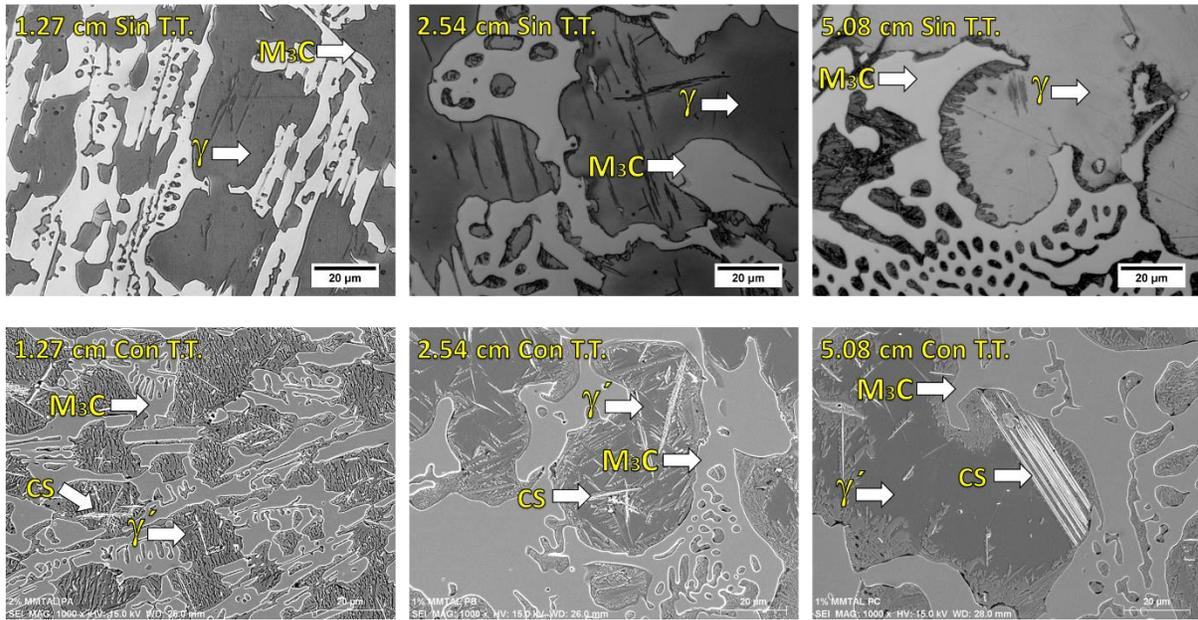


Figura 3.20: Comparación de la adición de .1% mischmetal en los diferentes espesores de las muestras antes y después del tratamiento térmico. Donde CS: Carburo secundario, γ' : Austenita retenida, γ :Austenita, M_3C : Carburo.

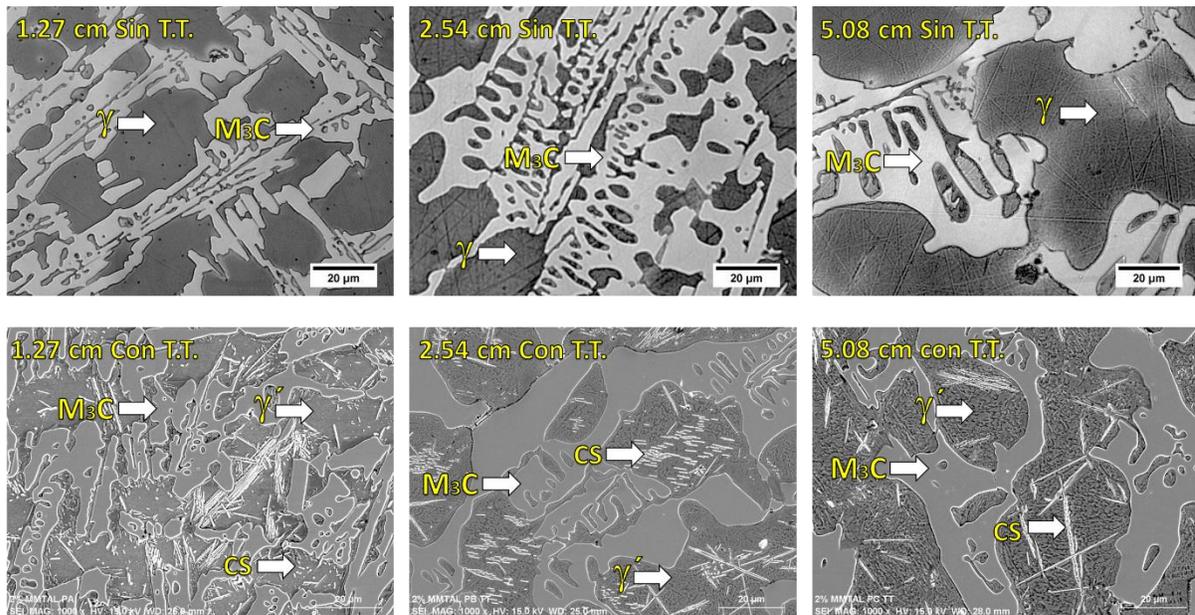


Figura 3.21: Comparación de la adición de .2% mischmetal en los diferentes espesores de las muestras antes y después del tratamiento térmico. Donde CS: Carburo secundario, γ' : Austenita retenida, γ :Austenita, M_3C : Carburo.

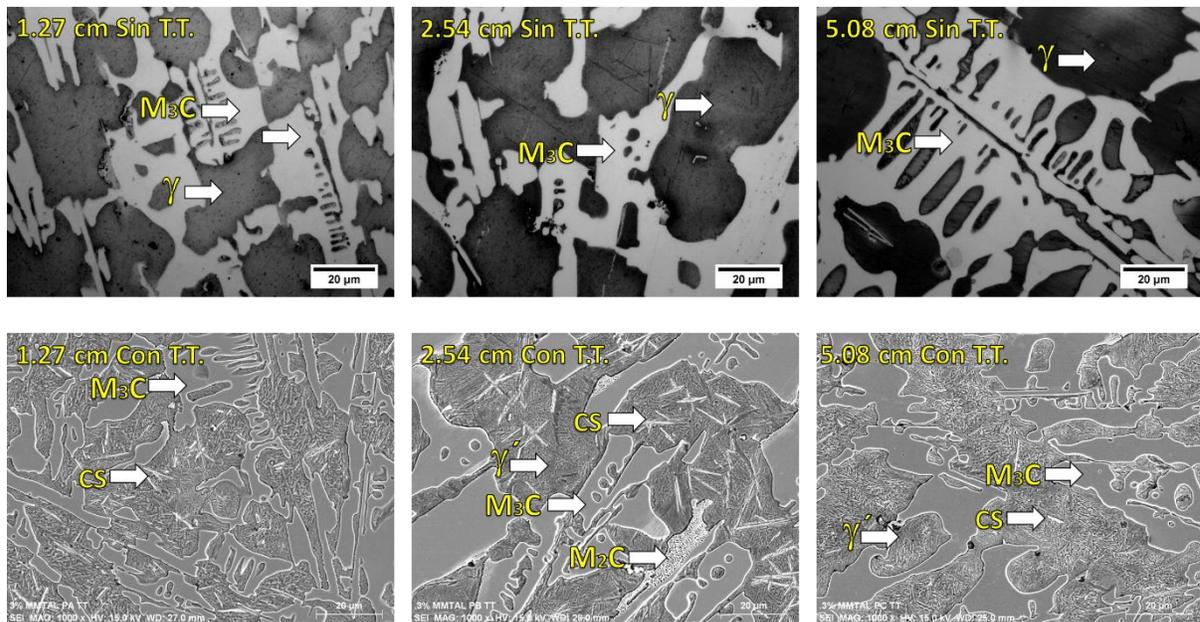


Figura 3.22: Comparación de la adición de .3% mischmetal en los diferentes espesores de las muestras antes y después del tratamiento térmico. Dónde γ : Austenita, M_3C : Carburo, CS: Carburo secundario, γ' : Austenita retenida, M_2C : Mo_2C .

Si se analizan las micrografías de las Fig. 3.19 a la 3.22, se notará que los espesores más delgados presentan un mayor nivel de precipitación de carburos secundarios para todos los hierros. Esto debido a que la austenita de colada de los espesores gruesos contiene menores cantidades de cromo y carbono disponibles para la precipitación que se realizó a la misma temperatura y por el mismo tiempo para todos los hierros. Los carburos secundarios se presentan en forma de pequeñas barras alargadas al interior de la matriz de austenita; que durante el enfriamiento, y por efecto del empobrecimiento en cromo y principalmente en carbono, transforma en un alto porcentaje a martensita. Así que la estructura final después del tratamiento es la red de carburos que permanece sin cambios y la matriz que transforma de austenita a una matriz de martensita, más austenita retenida más carburos secundarios, tal como está reportado por otros autores [32,55].

Un fenómeno importante a notar, es que en los espesores gruesos la precipitación de los carburos está muy marcada en la periferia de la matriz. En estos casos, las velocidades de enfriamiento lentas generan un proceso de difusión de carbono de la austenita desde su interior hacia la fase carburo. El tiempo de enfriamiento nunca es lo suficientemente lento (condiciones de equilibrio) como, para que ese carbono pase por difusión a formar parte del carburo y queda

atrapado en la austenita pero cerca del carburo; esto ocurre durante el proceso de solidificación y durante el enfriamiento en estado sólido [53]. De esta manera, durante el tratamiento térmico, en esos espesores gruesos, la austenita que presenta un gradiente de composición bien marcado, generará un mayor número de carburos secundarios en la periferia que en el centro de la dendrita, por efecto de la segregación explicada anteriormente.

3.8 Dureza y Microdureza.

La Fig. 3.23 muestra la gráfica con los valores de dureza obtenidos para los diferentes espesores de los hierros después del tratamiento térmico. La tendencia en dureza es similar que para los mismos hierros en condiciones de colada. La dureza disminuye a medida que aumenta el espesor. Sin embargo, los valores de dureza son mayores para los hierros tratados térmicamente que para los obtenidos de colada. La razón fundamental de este aumento en dureza por efecto del tratamiento térmico, es debido a la transformación de la matriz. En condiciones de colada la matriz es casi completamente austenítica, mientras que después del tratamiento térmico la matriz es una mezcla de austenita, martensita y carburos secundarios. De la misma manera que para los hierros en condiciones de colada, el efecto de la adición de mischmetal sobre la dureza solo se ve reflejada en el espesor de 1.27 cm.

La estructura más refinada que se tiene desde colada en este espesor para este hierro se conserva siempre durante el tratamiento térmico, y todos los hierros aumentan su dureza de manera proporcional por efecto del tratamiento. Para espesores de 2.54 cm y 5.08 cm, no se observa ningún efecto debido la adición de tierras raras.

Es entonces la transformación de la matriz y su aumento en dureza lo que incrementa de manera general la dureza de los hierros durante el tratamiento térmico. La Fig. 3.24 muestra la microdureza de la matriz después de someter las diferentes aleaciones a los tratamientos térmicos.

De esta gráfica se observan, nuevamente, valores de dureza de la matriz más altos en los espesores delgados que en los gruesos. Recuérdese que microestructuralmente, los espesores delgados producen una mayor precipitación de carburos secundarios que los espesores gruesos, por el mayor contenido de cromo y carbono disueltos en la austenita de colada antes del tratamiento. Nótese también, comparando esta gráfica con los valores de dureza de la matriz del

material en condiciones de colada (Fig. 3.17) que el incremento en dureza de la matriz por efecto del tratamiento térmico es más pronunciado en los espesores delgados. Los valores de dureza de la matriz de colada están entre 340 y 380 HV₁₀₀ y después del tratamiento suben hasta 460-490 HV₁₀₀; un aumento de alrededor de 100 HV₁₀₀. En cambio, para los espesores gruesos, la matriz austenítica de colada presenta valores de dureza de 290-320 HV₁₀₀, y después del tratamiento térmico estos valores están entre 330 y 350 HV₁₀₀, es decir, solo sube un máximo de 50 HV₁₀₀. La razón de este pequeño aumento en la dureza después del tratamiento térmico en los espesores gruesos, es debido a que esa matriz de colada no tiene mucho cromo y carbono por precipitar, por lo que el grado de endurecimiento que presenta después del tratamiento térmico es mínimo.

Otra vez, no se presenta ningún efecto considerable de la adición de mischmetal y el tratamiento térmico; las únicas diferencias en los valores de dureza son debido al espesor, efecto más notable con el refinamiento obtenido con el espesor más delgado.

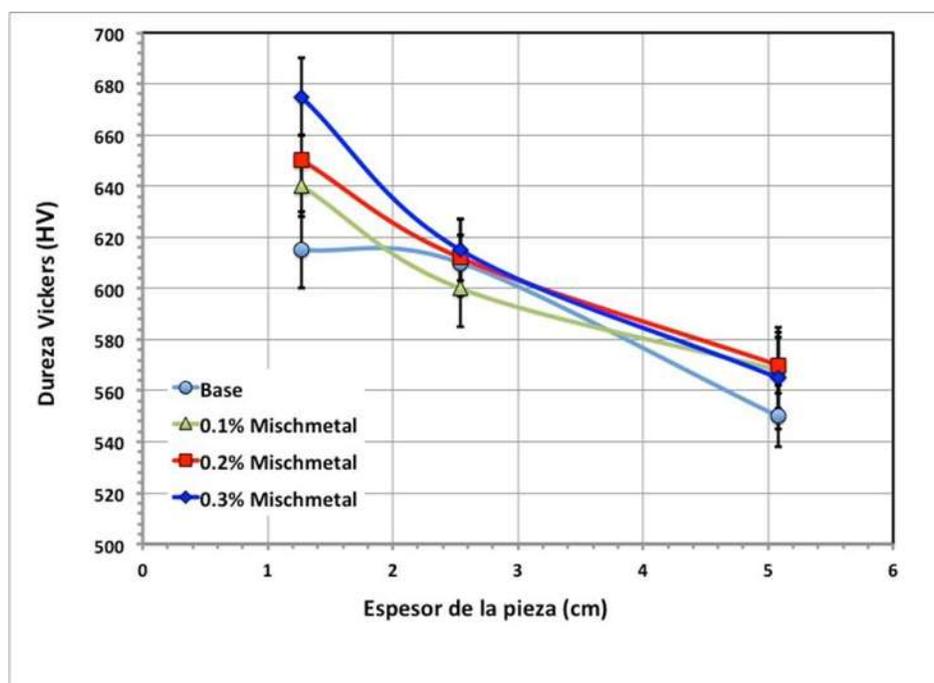


Figura 3.23: Gráfica de dureza de los diferentes espesores y contenidos de adición de mischmetal después del tratamiento térmico.

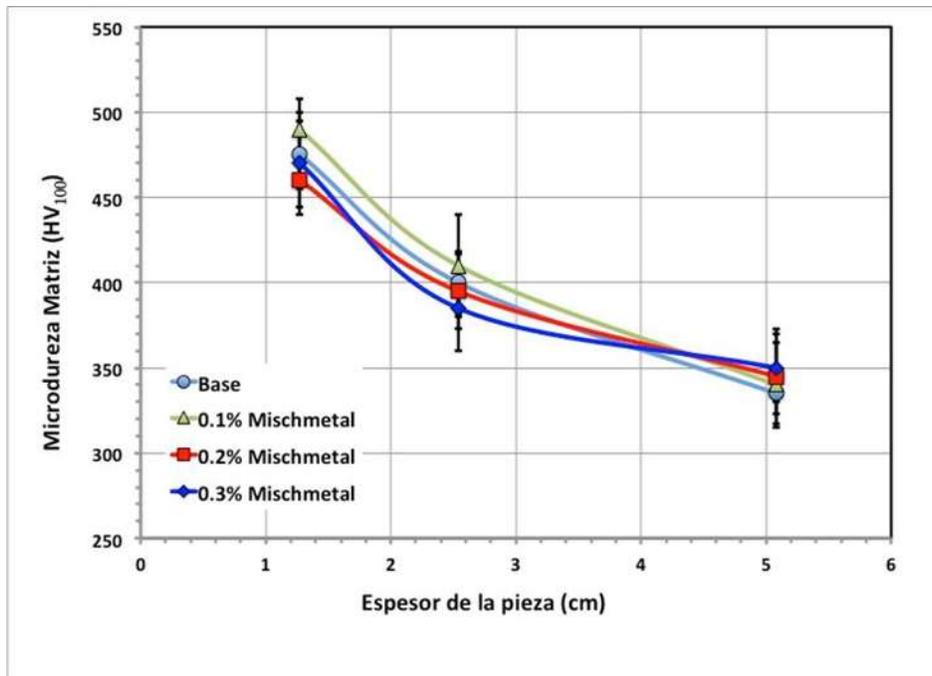


Figura 3.24: Gráfica de microdureza de la matriz en los diferentes espesores y contenidos de adición de mischmetal después del tratamiento térmico.

3.9 Desgaste Antes y Después del Tratamiento Térmico.

Los ensayos de desgaste se realizaron de acuerdo a lo descrito en el apartado de Procedimiento Experimental bajo la norma ASTM G-65 [47], que determina el procedimiento para desgaste abrasivo en seco y utilizando partículas abrasivas. En este caso particular, se utilizó arena sílice como abrasivo. Las muestras fueron pesadas con precisión antes y después del ensayo de desgaste para establecer las pérdidas de peso producto del mismo. Los resultados se muestran en las Fig. 3.25 para los hierros en condiciones de colada, y en la Fig. 3.26 para los hierros tratados térmicamente.

De las gráficas se muestra una concordancia con los resultados de dureza reportados. A espesores menores, menores pérdidas de peso durante el ensayo; recuérdese que los espesores menores presentan los valores de dureza más elevados. Estos altos valores de dureza en los espesores delgados son generados por una estructura refinada y un mayor volumen de carburos. La ley de Archard nos indica que la resistencia al desgaste abrasivo es directamente proporcional

a la dureza del material. A medida que el espesor aumenta, y su dureza disminuye, las pérdidas de peso debido al desgaste abrasivo son mayores.

Para el caso de las aleaciones en condiciones de colada (Fig. 3.25), para espesores delgados las pérdidas de peso están entre 0.1 y 0.18 g. después de haber realizado el ensayo; para el espesor más grueso, esas pérdidas de peso están entre 0.26 y 0.3g. Nuevamente, solo para los espesores delgados se aprecia un efecto de los elementos de las tierras raras; los hierros con 0.2 y 0.3% de mischmetal muestran el mejor comportamiento por las menores pérdidas de peso. Esto concuerda con la mayor refinación microestructural observada y la mayor dureza reportada. Para espesores gruesos, el efecto de las tierras raras es nulo; lo cual también está acorde a lo observado en la microestructura y la dureza de estos espesores.

El comportamiento de las aleaciones después de haber realizado el tratamiento térmico, presenta una tendencia muy similar, como era de esperarse, espesores delgados mayor resistencia al desgaste o menores pérdidas de peso (Fig. 3.26). Sin embargo, si se comparan las gráficas del comportamiento del material en condiciones de colada y después del tratamiento térmico, se podrá observar que existe una marcada diferencia en los valores obtenidos de pérdidas de peso en los espesores delgados pero no en los espesores gruesos.

Es decir, por efecto del tratamiento térmico, la resistencia al desgaste se ve bastante favorecida en los hierros solidificados en un espesor delgado, mientras que en los hierros solidificados en espesor grueso, la resistencia al desgaste en condiciones de colada y después de realizar el tratamiento térmico, es prácticamente la misma. Este comportamiento está directamente relacionado con la microestructura y los valores de dureza obtenidos. Los espesores gruesos tanto en condiciones de colada como después de haber sido tratados térmicamente, presentan valores de dureza muy similares. La razón de ello es que la matriz, que es la única que sufre cambio después del tratamiento térmico, solo precipita una cantidad muy pequeña de carburos secundarios, por lo que la contribución en dureza a la aleación en general es mínima. En cambio, espesores delgados generan un buen endurecimiento de la matriz por efecto del tratamiento térmico, lo que en turno, se refleja como una mejora considerable en la resistencia al desgaste abrasivo.

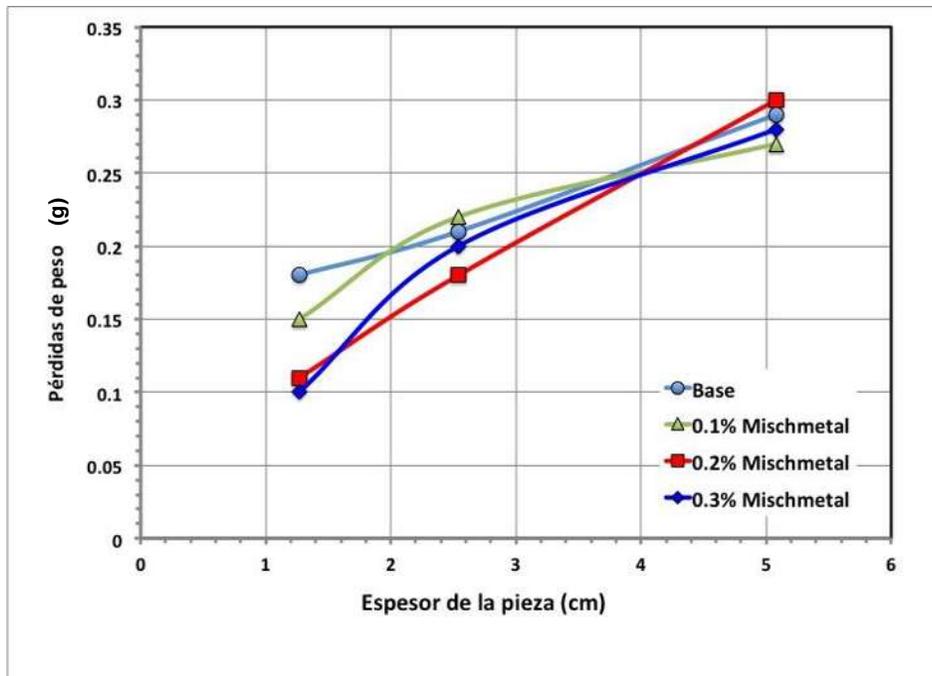


Figura 3.25 Pérdidas de peso en los diferentes espesores y contenidos de adición de mischmetal en condiciones de colada ensayadas a una distancia de 5000 m y una carga de 130 N.

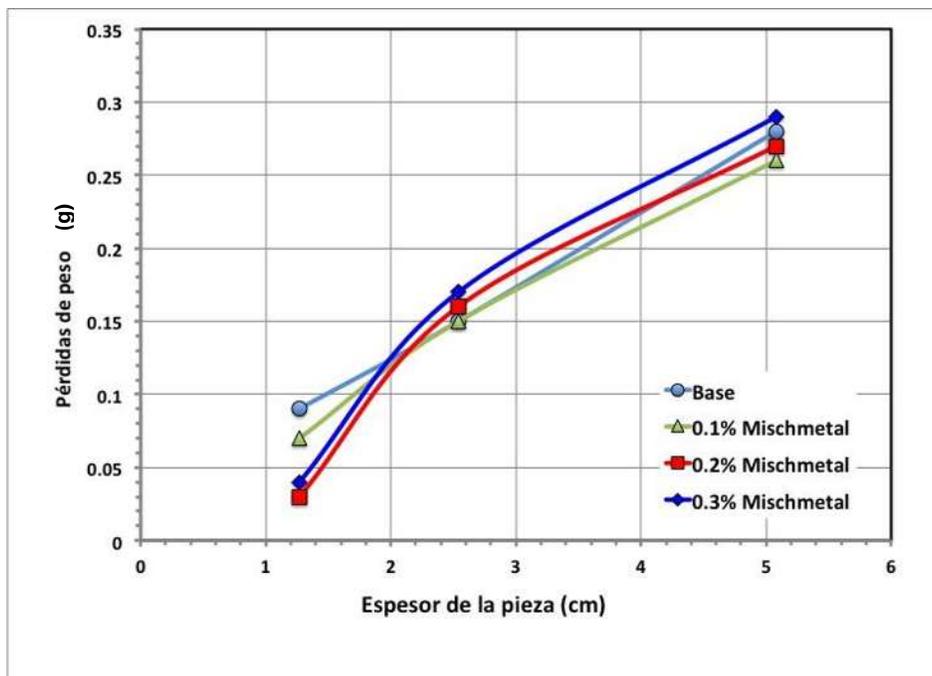


Figura 3.26 Pérdidas de peso en los diferentes espesores y contenidos de adición de mischmetal después del tratamiento térmico, ensayadas a una distancia de 5000 m. y una carga de 130 N.

Investigadores como Kishore et Al. [56] reportan la gran importancia que tiene el porcentaje de carburos en la resistencia al desgaste abrasivo en este tipo de aleaciones. Podría pensarse que la fase carburo, que es la que genera mayor dureza en el material y que es la principal responsable de la buena resistencia al desgaste de estos materiales, debería aumentar con el propósito de mejorar la resistencia al desgaste del material; sin embargo, esto no es del todo cierto, sino que deben considerarse otros factores operativos. La velocidad de deslizamiento, el tipo, dureza y tamaño de las partículas abrasivas, la carga aplicada durante el ensayo, etc. son factores que determinan el comportamiento del material bajo la acción de contacto abrasivo. Por otra parte, el volumen, la forma, tamaño y distribución de la fase carburo también determinan el comportamiento final del material.

Si las condiciones operativas de desgaste son tan severas que el contacto de la superficie del hierro con las partículas abrasivas causa fractura de los carburos, si estos carburos se encuentran interconectados en el volumen del material (una red continua de carburos), es muy probable que el material sufra pérdidas por desgaste severas aunque el volumen de carburos sea alto. Si los carburos son pequeños y menos interconectados, los esfuerzos generados por el contacto con las partículas abrasivas son disipados a la matriz que absorbe dichos esfuerzos y los carburos permanecen sin fractura, por lo que la pérdida de material en este caso será menor.

La Fig. 3.27 muestra una serie de fotomicrografías de SEM de la sección transversal por debajo de la superficie desgastada del hierro con 0.2% de mischmetal en condiciones de colada, para los tres espesores estudiados.

Claramente se observa en la micrografía B) y C) de la Fig. 3.27; donde los carburos son grandes y más interconectados en todo el volumen del material, que se generan pequeñas grietas. Estas pequeñas grietas se propagan por clivaje a lo largo de los carburos grandes. Esto representa una desestabilización superficial severa y causa pérdidas de material [35,57]. Es por ello, que para las condiciones de ensayo realizadas aquí, la resistencia al desgaste de los hierros con espesores gruesos es menor que en espesores delgados donde los carburos son más pequeños y menos susceptibles a fracturarse.

Cuando el material ha sido tratado térmicamente, el aumento en la resistencia al desgaste abrasivo es considerable solo en el espesor más delgado, debido a un alto grado de precipitación

de carburos secundarios que refuerzan la matriz y por la parcial transformación a martensita que también la endurece.

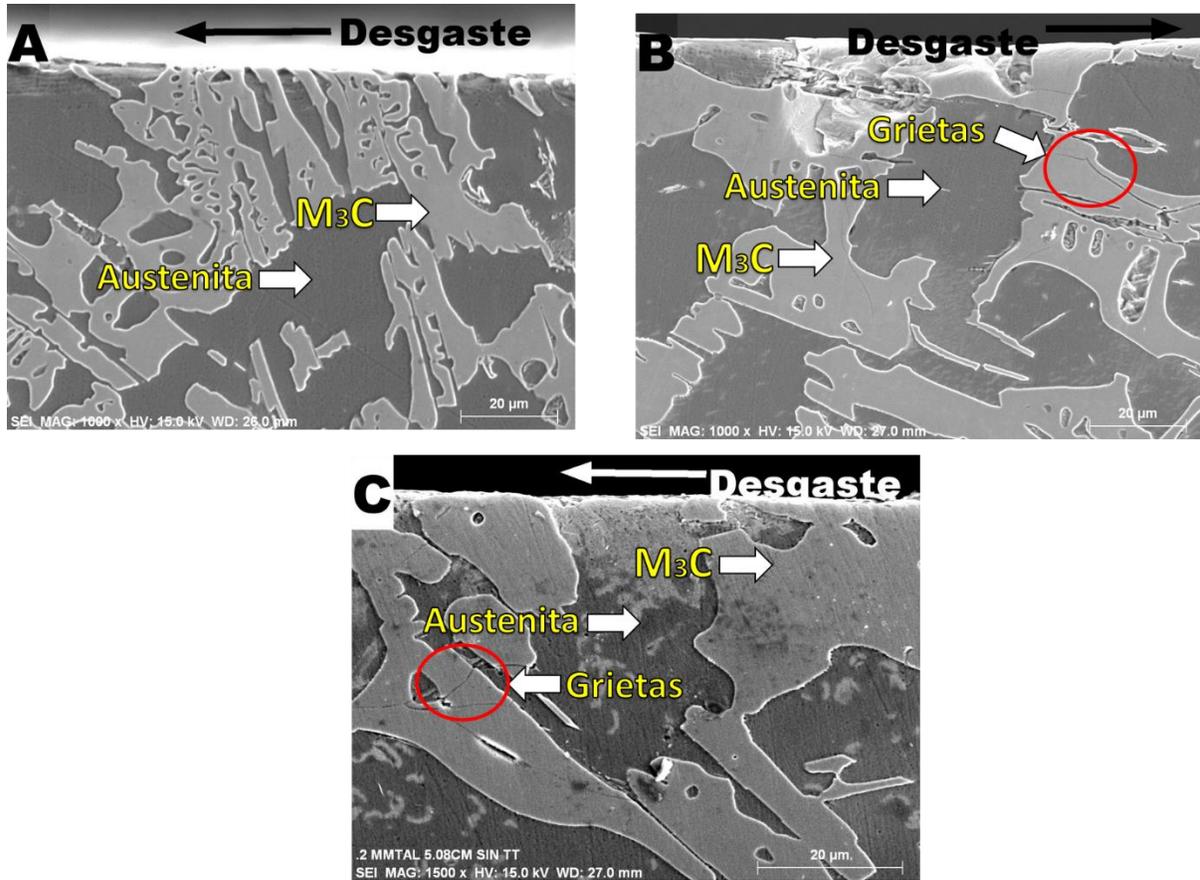


Figura 3.27 Sección transversal de los diferentes espesores del hierro con 0.2% mischmetal en condiciones de colada. A) 1.27 cm, B) 2.54 cm, y C) 5.08 cm.

La Fig. 3.28 muestra tres micrografías de SEM de la sección transversal del hierro con 0.2% de mischmetal después del tratamiento térmico, que ilustra la microestructura debajo de la superficie desgastada de los tres espesores estudiados.

En los espesores de 1.27 cm y 2.54 cm, se nota una buena precipitación de carburos y se traduce en una mejor resistencia al desgaste comparados con el mismo material en condiciones de colada. En cambio, el espesor grueso, por el tamaño de los carburos, y aunado a la pobre contribución en dureza que la matriz le ha proporcionado después del tratamiento térmico, la fase carburo sigue siendo muy susceptible a fracturarse y a perder cantidades altas de material.

Es por ello, que la resistencia al desgaste de los hierros en espesores gruesos es muy similar tanto en condiciones de colada como después del tratamiento térmico.

La Fig. 3.29 muestra la superficie desgastada de tres de los hierros experimentales, a diferentes magnificaciones, solo como ilustración del daño superficial que el contacto abrasivo causa. De estas fotografías se aprecia claramente el surcamiento generado por las partículas abrasivas sobre la superficie del carburo principalmente. Esto indica que es la fase carburo la que da resistencia al embate abrasivo de las partículas durante el ensayo.

Para estas condiciones de operación, el carburo es el que proporciona la resistencia al desgaste y el papel de la matriz es entonces proveer soporte mecánico a la fase carburo. En el caso de los espesores delgados después del tratamiento térmico la matriz de austenita y martensita reforzada con carburos secundarios debe generar un muy alto soporte a los carburos contra la fractura, pues la resistencia al desgaste se ve mejorada para estos casos.

Por el contrario, para los espesores gruesos, el gran tamaño de los carburos, su alta continuidad y la suavidad de la matriz tanto en condiciones de colada como de tratamiento térmico son factores que no contribuyen a mejorar esas características de desgaste como debería.

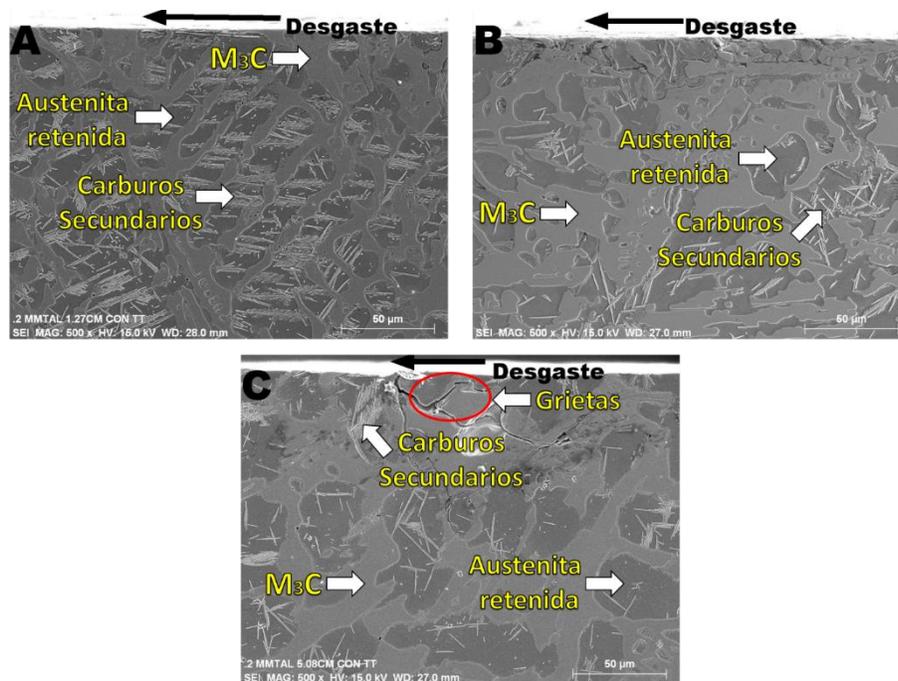


Figura 3.28 Sección transversal de los diferentes espesores del hierro con 0.2% mischmetal en condiciones de tratamiento térmico. A) 1.27 cm, B) 2.54 cm, y C) 5.08 cm.

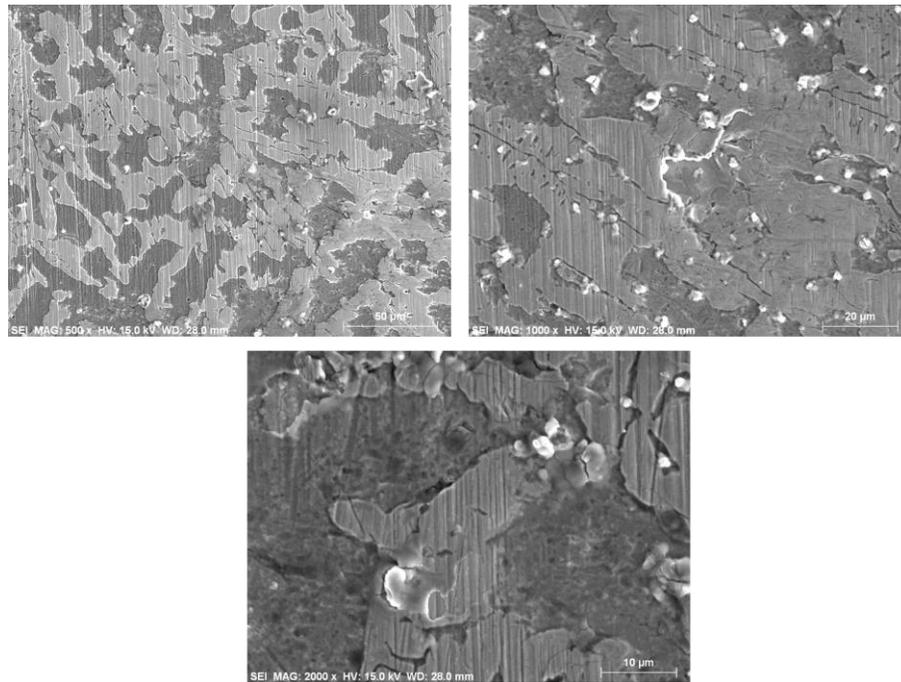


Figura 3.29: Fotomicrografías de SEM mostrando detalle de la superficie desgastada del hierro con 0.2% de mischmetal en condiciones de tratamiento térmico. Note el detalle del surcamiento principalmente en la fase carburo.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

- Para todos los hierros, el grado de refinamiento microestructural y el volumen de carburos disminuyen a medida que el espesor aumenta. Obteniendo valores de espaciamiento dendrítico secundario entre 25 y 35 micrones para el espesor de 1.27 cm y de 50 a 55 micrones para el espesor de 5.08 cm. De la misma manera, el volumen de carburos disminuye en promedio de 35% para el espesor delgado a 30% para el espesor grueso.
- Se demostró la segregación de las tierras raras a la interfase carburo/matriz; por lo que se evidencia el efecto del subenfriamiento constitucional que estas presentan en la fase austenita.
- La adición de tierras raras hasta contenidos de 0.2% causa un efecto en espesores de 1.27 cm, contenidos mayores que éste el efecto no es significativo.
- En espesores mayores a 1.27 cm, el efecto del subenfriamiento constitucional que causa las tierras raras por efecto de la segregación no tiene relevancia, debido a que el refinamiento presentado en estos espesores esta aunado a mecanismos de solidificación más que por la adición de tierras raras.
- La adición de tierras raras no influye en el refinamiento microestructural en espesores de 2.54 y 5.08 cm. no hay diferencias significativas entre las mediciones.
- El tratamiento térmico produce la precipitación de carburos secundarios de manera más pronunciada en los espesores delgados, debido a que en condiciones de colada, la matriz de estos es más rica en cromo y carbono que la de los espesores gruesos. No existe evidencia alguna de que las tierras raras tengan algún efecto sobre la precipitación de carburos secundarios.
- Se presenta una fuerte correlación entre la microestructura obtenida y las propiedades mecánicas de los hierros tanto en condiciones de colada como después del tratamiento térmico.
- La dureza y la resistencia al desgaste aumentan para espesores delgados por efecto de una estructura más fina y mayor volumen de carburos eutécticos.

- La dureza y resistencia al desgaste de los hierros tratados térmicamente aumentan en comparación con los hierros en condiciones de colada, debido al endurecimiento de la matriz por efecto del tratamiento. Este endurecimiento es mínimo en los espesores gruesos.

BIBLIOGRAFÍA

1. AMERICAN SOCIETY FOR METALS, in *ASM Handbook Vol. 01 Properties and selection irons, steels and high performance alloys*. ASM International: Ohio.1993.
2. Laird G, Gundlach R, Rohrig K. ***Abrasion-resistant cast iron handbook***. American Foundry Society Schaumburg, IL.2000.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, A 532/A 532M – 93a. *Standar specification for abrasion resistant cast irons*. ASTM: Philadelphia,PA.,2003.
4. Callister W D. ***Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales***. Vol. 1. Reverté.2002.
5. Avner S H. ***Introducción a la metalurgia física***. 2nd ed., México D.F.: Mcgraw-Hill/Interamericana de México.2002.
6. Vapeani F. *Análisis de la precipitación de carburos secundarios en hierros blancos alto cromo con adiciones de cobre*. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Morelia Mich.2010.
7. Handbook I C, Walton C F, Opar T. *Iron Castings Society*. **Cleveland, Ohio**.1981.
8. Chicco B, Thorpe W. *On the solidification of pure C-Cr-Fe alloys*. **Cast Metals**. 5: p. 203-203.1993.
9. Pearce J. *Structure and wear performance of abrasion resistant chromium white cast irons*. **Transactions of the American Foundrymen's Society**. 92: p. 599-622.1984.
10. Powell G L F, Laird G, Ii. *Structure, nucleation, growth and morphology of secondary carbides in high chromium and Cr-Ni white cast irons*. **Journal of Materials Science**. 27(1): p. 29-35.1992.
11. Maratray F. *Choice of appropriate compositions for chromium-molybdenum white irons*. **Transactions of the American Foundrymen's Society**. 79: p. 121-124.1971.
12. Laird Ii G. *Microstructures of Ni-hard I, Ni-hard IV and high-Cr white cast irons*. **AFS Trans**. 99: p. 339-357.1991.
13. Powell G, Lloyd P. *A deep etching technique for the examination of the carbide of high chromium cast iron in a scanning electron microscope*. **Metallography**. 14(3): p. 271-274.1981.
14. Pearce J. *Examination of M_7C_3 carbides in high chromium cast irons using thin foil transmission electron microscopy*. **Journal of Materials Science Letters**. 2(8): p. 428-432.1983.
15. Pearce J, Elwell D W. *Duplex nature of eutectic carbides in heat treated 30% chromium cast iron*. **Journal of materials science letters**. 5(10): p. 1063-1064.1986.
16. Schrems K K. *Use of differential interference contrast microscopy to detect duplex carbides in alloy white cast irons*. **Metallurgical Transactions A**. 22(7): p. 1673-1674.1991.

17. Thorpe W R, Chicco B. *On the formation of duplex eutectic carbides in commercially important white irons.* **Materials Science and Engineering.** 51(2): p. P11-P19.1981.
18. Eiselstein L E, Ruano O A, Sherby O D. *Structural characterization of rapidly solidified white cast iron powders.* **Journal of Materials Science.** 18(2): p. 483-492.1983.
19. Seah K, Hemanth J, Sharma S. *Wear characteristics of sub-zero chilled cast iron.* **Wear.** 192(1): p. 134-140.1996.
20. Qian M, Chaochang W, Harada S. *Modification of hypoeutectic low alloy white cast irons.* **Journal of Materials Science.** 31(7): p. 1865-1871.1996.
21. Shen J, Zhou Q. *Solidification behaviour of boron-bearing high-chromium cast iron and the modification mechanism of silicon.* **Cast Met.** 1(2): p. 79-85.1988.
22. Li J, Smith R. *Growth Modification of Austenite-(Fe, Cr) 3C Pseudo-Binary Eutectic.* in *Proc. IV Decennial International Conference on Solidification Processing.* 1997.
23. Liang G, Su J. *The effect of rare earth elements on the growth of eutectic carbides in white cast irons containing chromium.* **Cast Metals(UK).** 4(2): p. 83-88.1991.
24. Laird G, Powell G L. *Solidification and solid-state transformation mechanisms in Si alloyed high-chromium white cast irons.* **Metallurgical Transactions A.** 24(4): p. 981-988.1993.
25. Fusheng H, Chaochang W. *Modifying high Cr-Mn cast iron with boron and rare earth-Si alloy.* **Materials science and technology.** 5(9): p. 918-924.1989.
26. Powell G, Carlson R, Randle V. *The morphology and microtexture of M7C3 carbides in Fe-Cr-C and Fe-Cr-C-Si alloys of near eutectic composition.* **Journal of materials science.** 29(18): p. 4889-4896.1994.
27. Ma N, Rao Q, Zhou Q. *Effect of Boron on the Structures and Properties of 28% Chromium White Cast Iron.* **Transactions of the American Foundrymen's Society.** 98: p. 775-781.1990.
28. Yang Q-X, et al. *Effect of rare earth elements on carbide morphology and phase transformation dynamics of high Ni-Cr alloy cast iron.* **Journal of Rare Earths(English Edition)(China).** 16(1): p. 36-40.1998.
29. He-Xing C, et al. *Effect of niobium on wear resistance of 15% Cr white cast iron.* **Wear.** 166(2): p. 197-201.1993.
30. Sawamoto A, Ogi K, Matsuda K. *Solidification Structures of Fe--C--Cr--(V--Nb--W) Alloys.* **Transactions of the American Foundrymen's Society.** 94: p. 403-416.1986.
31. Bedolla-Jacuinde A. *Microstructure of vanadium-, niobium- and titanium-alloyed high-chromium white cast irons.* **International Journal of Cast Metals Research(UK).** 13(6): p. 343-361.2001.
32. Tabrett C P, Sare I, Ghomashchi M. *Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys.* **International Materials Reviews.** 41(2): p. 59-82.1996.

33. Doğan Ö, Hawk J, Laird Ii G. *Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 28(6): p. 1315-1328.1997.
34. De Mello J, Durand-Charre M, Mathia T. *Abrasion mechanisms of white cast iron II: Influence of the metallurgical structure of V-Cr white cast irons*. **Materials Science and Engineering**. 78(2): p. 127-134.1986.
35. Fulcher J, Kosel T, Fiore N. *The effect of carbide volume fraction on the low stress abrasion resistance of high Cr-Mo white cast irons*. **Wear**. 84(3): p. 313-325.1983.
36. Zum Gahr K-H. **Microstructure and wear of materials**. Vol. 10. Elsevier.1987.
37. Hanlon D, Rainforth W, Sellars C. *The rolling/sliding wear response of conventionally processed and spray formed high chromium content cast iron at ambient and elevated temperature*. **Wear**. 225: p. 587-599.1999.
38. Turenne S, Lavallee F, Masounave J. *Matrix microstructure effect on the abrasion wear resistance of high-chromium white cast iron*. **Journal of Materials Science**. 24(8): p. 3021-3028.1989.
39. Qingde X J Z. *Influence of carbon content on the oxidation resistance of Fe-20% Cr alloy*. **Journal of Xi'an Jiaotong University**. 4: p. 002.1990.
40. De Mello J, Durand-Charre M, Mathia T. *A sclerometric study of unidirectionally solidified Cr-Mo white cast irons*. **Wear**. 111(2): p. 203-215.1986.
41. Parent S, Margerie J. *Mechanical properties and wear resistance of white cast irons*. **Transactions of the American Foundrymen's Society**. 80.1972.
42. Dogan O, Hawk J. *Three types of wear of 26% Cr white cast irons*. in *One Hundred Second Annual Meeting of the American Foundrymen's Society*. 1998.
43. Lü Y, et al. *Effects of rare earths on the microstructure, properties and fracture behavior of Mg-Al alloys*. **Materials Science and Engineering: A**. 278(1): p. 66-76.2000.
44. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, E 415-99a. *Standard test method for optica emission vacuum spectrometric analysis of carbon and low-alloy steel*. ASTM: West Conshohocken, PA.2000.
45. Harrison G R, Lord R C, Loofbourow J R. **Practical spectroscopy**. Englewood Cliffs, NJ.1959.
46. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, E 407-99. *Standard practice for microetching metals and alloys*. ASTM: West Conshohocken, PA.1999.
47. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, G 65-00. *Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus*. ASTM: West Conshohocken, PA.2000.
48. Dodd J, Parks J. *Factors affecting the production and performance of thick section high Cr-Mo alloy iron castings*. **Climax Molybdenum, Greenwich, Conn**.1980.
49. Parks J. *Characteristics of as-cast and subcritically heat-treated high-chromium-molybdenum white irons for thick-section castings*.1978.

50. Ikeda M, et al. *Effect of molybdenum addition on solidification structure, mechanical properties and wear resistivity of high chromium cast irons*. **ISIJ international**. 32(11): p. 1157-1162.1992.
51. Elliott R. *Eutectic solidification processing: crystalline and glassy alloys*. Elsevier.2013.
52. Pattyn R. *Heat Treatment of High-Chromium White Irons*. **Transactions of the American Foundrymen's Society**. 101: p. 161-167.1993.
53. Wang J, et al. *Effects of high temperature and cryogenic treatment on the microstructure and abrasion resistance of a high chromium cast iron*. **Journal of Materials Processing Technology**. 209(7): p. 3236-3240.2009.
54. Dogan O, Hawk J. *Effect of retained austenite on abrasion resistance of high-Cr white cast irons*. in *One Hundred First Annual Meeting of the American Foundrymen's Society, Rosemont*. 1997.
55. Bedolla-Jacuinde A, Arias L, Hernández B. *Kinetics of secondary carbides precipitation in a high-chromium white iron*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 12(4): p. 371-382.2003.
56. Kishore, Sampathkumaran P, Seetharamu S. *Erosion and abrasion characteristics of high manganese chromium irons*. **Wear**. 259(1-6): p. 70-77.2005.
57. Jacuinde A B, Rainforth W. *The wear behaviour of high-chromium white cast irons as a function of silicon and Mischmetal content*. **Wear**. 250(1): p. 449-461.2001.