



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y
MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRIA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES

“Efecto de la adición simultánea de vanadio y tungsteno en la microestructura y resistencia al desgaste de un hierro blanco con diferentes contenidos de cromo”

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

Presenta: Ing. Adán Zárate Rangel

Director de tesis: Dr. Francisco Vapeani Guerra López

Co-director de tesis: Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde

Morelia, Michoacán; agosto del 2022.



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Of. Num. IIMM-ST-028-2022
Morelia, Mich., a 29 de Agosto de 2022

ING. ADAN ZARATE RANGEL
Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales con la tesis titulada: **"Efecto de la adición simultánea de vanadio y tungsteno en la microestructura y resistencia al desgaste de un hierro blanco con diferentes contenidos de cromo"**, le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

19000243	DR. FRANCISCO VAPEANI GUERRA LOPEZ	(PRESIDENTE)
01003062	DR. IGNACIO MEJIA GRANADOS	(Vocal)
02001616	DR. HECTOR GUILLERMO CARREON GARCIDUEÑAS	(Vocal)
97003948	DR. ARIOSTO MEDINA FLORES	(Vocal)
91002524	DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO	(Vocal)
01000489	DR. ALBERTO RUIZ MARINES	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

Atentamente

V. López Morelos
Dr. Víctor Hugo López Morelos
Director



UMSNH
Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales
DIRECCIÓN

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el sustento económico otorgado durante el periodo de mi maestría.

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

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM) por brindarme la oportunidad de pertenecer al programa de Maestría en Metalurgia y Ciencia de los Materiales.

Al Departamento de Fundición del IIMM, en especial al Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde y principalmente a mi asesor el Dr. Francisco Vapeani Guerra López, por darme la oportunidad de ser pertenecer a su grupo de trabajo, compartir sus conocimientos, y de permitirme tomar decisiones dentro de algunos proyectos en el laboratorio. De igual manera agradezco a mis compañeros y amigos Josué, Héctor, Lizeth y Ma. Trinidad, con los cuales inicie mi camino en el área de la fundición.

A mi comité tutorial, Dr. Ignacio Mejía G., Dr. Héctor G. Carreón G., Dr. Ariosto Medina F. y al Dr. Gerardo Rosas T., por su atención prestada, contribuyendo con sus consejos y observaciones para la culminación exitosa de este proyecto.

A todo el personal del IIMM que hace posible el desarrollo de los distintos proyectos de investigación.

Dedicatorias

Dedico este trabajo a mis padres Ma. Del Carmen Rangel y Adán Zarate Pérez quienes han sido un gran ejemplo y apoyo para mí, sin ellos no sería la persona que soy. De igual manera se lo dedico a mis hermanos, con los cuales he compartido mucho, enseñándome el valor del esfuerzo y trabajo constante.

También se lo dedico a mi actual pareja y amiga Mine, quien me ha estado acompañando y apoyando en esta etapa de mi vida, así como a todos mis compañeros y amigos con los cuales he aprendido mucho.

Todos somos la intersección de un trayecto en un punto, y aunque un día se alejen, gracias por chocar conmigo y cambiar mi dirección honrando a la primera ley de Newton.

Contenido

Resumen.....	14
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.....	16
1.1 Justificación	17
1.2 Hipótesis	18
1.3 Objetivo general.....	19
<i>1.3.1 Objetivos particulares:</i>	19
1.4 Metas del proyecto.....	20
CAPITULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	21
2.1 Generalidades del hierro blanco.....	21
2.2 Clasificación de hierros blancos resistentes a la abrasión	22
2.3 Hierros blancos alto cromo (HBACr).....	26
<i>2.3.1 Solidificación</i>	26
<i>2.3.2 Microestructura de los HBACr</i>	28
<i>2.3.3 Carburos eutécticos</i>	30
2.4 Modificación de carburos primarios	32
2.5 Efecto de los elementos de aleación	33
<i>2.5.1 Carbono</i>	33
<i>2.5.2 Cromo</i>	34
<i>2.5.3 Molibdeno</i>	34
<i>2.5.4 Silicio</i>	34
<i>2.5.5 Níquel</i>	35
<i>2.5.6 Tungsteno</i>	35
<i>2.5.7 Vanadio</i>	36

2.6 Efecto de tratamiento térmico de desestabilización.....	36
2.7 Adición de elementos aleantes para formar carburos especiales en HBACr.....	39
2.8 Desgaste abrasivo.	43
2.8.1 <i>Mecanismos de desgaste abrasivo.</i>	47
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	49
3.1. Fabricación del material.....	50
3.2. Seccionamiento de las barras.	58
3.3. Tratamiento térmico.....	59
3.4. Preparación metalográfica.	60
3.5. Caracterización microestructural.	61
3.6 Cuantificación del volumen de carburos.	64
3.7. Ensayos de desgaste.....	64
3.8. Ensayos de perfilometría.	66
3.9. Dureza.....	66
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	68
4.1 Análisis termodinámico.	68
4.2. Composición química de las aleaciones.	71
4.3. Microestructura.....	71
4.3.1 <i>Microestructura en condiciones de colada</i>	72
4.3.2 <i>Microestructura después del tratamiento térmico.</i>	82
4.4 Cuantificación de fases.	89
4.4.1 <i>Cuantificación del volumen de carburos.</i>	89
4.4.2 <i>Cuantificación de fases por difracción de rayos-X.</i>	92
4.5. Dureza.....	94
4.5.1. <i>Dureza general.</i>	95

4.5.2 <i>Microdureza</i>	97
4.6. Comportamiento al desgaste en muestras en condiciones de colada.	98
4.6.1 <i>Ensayo de desgaste con carga de 54 N.</i>	99
4.6.2 <i>Ensayo de desgaste con carga de 130 N.</i>	105
4.7 Comportamiento al desgaste en muestras tratadas térmicamente.	109
4.7.1 <i>Ensayo de desgaste con carga de 54 N.</i>	109
4.7.2 <i>Ensayo de desgaste con carga de 130 N.</i>	113
CAPITULO V. CONCLUSIONES.	121
Referencias bibliográficas.	124

Índice de figuras

Figura 2.1. Aplicación de los hierros blancos. a) bomba de transporte de lodos y b) rodillos de molienda interconexión [2].....	22
Figura 2.2. Esquina rica en Fe de la superficie líquida del diagrama metaestable Fe-Cr-C [11].....	27
Figura 2.3. Estructura típica de los hierros hipoeutéticos con alto contenido de cromo con carburos eutéticos embebidos en una matriz austenítica. Muestra atacada con el reactivo Villela durante 30 s.....	28
Figura 2.4. Carburos eutéticos con forma de rodillos en un hierro blanco alto cromo. La figura muestra dos barras que se unen en la base.....	30
Figura 2.5. Micrografías por MEB del HBACr Fe-17.4Cr-4.01C que contiene Ti después de tratamientos térmicos de desestabilización a varias temperaturas durante diferentes horas.....	38
Figura 2.6. Microestructura del hierro al 10.3 % W que muestra la estructura típica de "espina de pescado" del carburo W_6C	39
Figura 2.7. Microestructura de un HBACr aleado con 0.7 % Ti y 1.7 % W a) condiciones de colada b) tratado térmicamente a 950° C por 45 min.....	40
Figura 2.8. Micrografía de la sección transversal de hierro con 10.3 % W, muestra un carburo W_6C expuesto a la superficie desgastada y el agrietamiento del carburo M_7C_3 en lugar del W_6C , lo que demuestra la tenacidad del carburo W_6C y la fragilidad del M_7C_3	41
Figura 2.9. Esquemas de a) una superficie áspera y dura o una superficie con partículas abrasivas que se deslizan sobre una superficie más blanda, y b) partículas abrasivas libres atrapadas entre las superficies, con al menos una de las superficies más blanda que las partículas abrasivas [50].....	44
Figura 2.10. Micrografía por MEB de la superficie del eje de acero inoxidable AISI 303 después del desgaste abrasivo sin lubricación. La dirección de deslizamiento es a lo largo del eje vertical [52].....	45

Figura 2.11. Esquemas de los procesos de desgaste abrasivo como resultado de la deformación plástica por tres modos de deformación [50].	46
Figura 2.12. Desprendimiento de una pista de rodamiento de bolas 52100 (designación básica de cinco dígitos) debido a la fatiga de debajo de la superficie [50].	47
Figura 2.13. Mecanismos de desgaste abrasivo: microcorte, fractura, fatiga y arranque de grano [57].....	48
Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.	49
Figura 3.2. Horno de inducción con capacidad de 30 kg utilizado para la fusión de las aleaciones de hierro.	51
Figura 3.3. Modelo metálico para moldeo en arena.	54
Figura 3.4. Etapas de preparación de la arena para el moldeo. a) y b) Pesado de la arena y resina respectivamente; c) Mezclado de la arena.	55
Figura 3.5. Crisol cargado con metal Sorel en proceso de fundición.....	56
Figura 3.6. Proceso de agregado de elementos. a) Adición de Cr en pequeñas cantidades; b) Incorporación del Cr.	57
Figura 3.7. Vaciado del metal fundido en molde de arena.....	57
Figura 3.8. Toma de la muestra para análisis químico durante el vaciado.....	58
Figura 3.9. Cortadora metalográfica Buehler modelo AbrasiMet 250.....	58
Figura 3.10. Muestras seccionadas para: a) caracterización metalográfica y b) ensayos de desgaste abrasivo.	59
Figura 3.11. Horno eléctrico marca Carbolite.....	59
Figura 3.12. Pulidora marca Buehler modelo MetaServ 250 utilizada para el desbaste y pulido de las muestras con paño de nylon y pasta de diamante.	60
Figura 3.13. Microscopio marca Nikon modelo Epiphot 300.....	61
Figura 3.14. Microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo 7600.....	62
Figura 3.15. Difractómetro de rayos-X indicando la rotación de la muestra para el método de cuantificación de fases.....	62

Figura 3.16. Difractómetro de rayos-X marca Bruker® modelo D8 Advance.	63
Figura 3.17. Imagen obtenida del microscopio óptico a 500x de la muestra 11Cr aleado dentro del programa SigmaScan Pro ya procesada.	64
Figura 3.18. a) Diagrama esquemático de la prueba de abrasión ASTM G65 [53]. b) Ensayo de desgaste con una carga de 130 N.	65
Figura 3.19. Micrografía por MEB de arena sílica (SiO ₂) usada en los ensayos de desgaste.....	65
Figura 3.20. Perfilómetro marca Nanovea.	66
Figura 3.21. a) Durómetro Vickers marca Nanovea. b) Microdurómetro Vickers marca Time.....	67
Figura 4.1. Cálculos termodinámicos con el software JMatPro, realizados para la composición química fija de 11 Cr, 1.0 Mo, 1.0 Ni, 2.0 Si y 3.0 C variando a) 3.0 W y V variable, b) Sin V y W variable y c) Sin W y V variable.	68
Figura 4.2. Predicción de fases por cálculos termodinámicos obtenidos mediante el software JMatPro V.12.4. a) 11Cr base, b) 11Cr aleado, c) 17Cr base y d) 17Cr aleado.	70
Figura 4.3. Imágenes del microscopio óptico de las 4 aleaciones en condiciones de colada atacadas con el reactivo Villela.....	72
Figura 4.4. Micrografías del MEB de las 4 aleaciones en condiciones de colada atacadas con el reactivo Villela.....	74
Figura 4.5. Difractograma del hierro 11Cr base.....	75
Figura 4.6. Difractograma del hierro 11Cr aleado.	76
Figura 4.7. Difractogramas de los hierros: a) 17Cr base y b) 17Cr aleado.....	76
Figura 4.8. Mapeo químico elemental obtenido por EDS de la aleación 11Cr aleado.....	77
Figura 4.9. Micrografía obtenida por electrones retrodispersados del hierro 11Cr aleado.	78
Figura 4.10. Espectro de composición química puntual por EDS del punto 1 de la Figura 4.9.	79

Figura 4.11. Espectro de composición química puntual por EDS del punto 2 de la Figura 4.9.	80
Figura 4.12. Espectro de composición química puntual por EDS del punto 3 correspondiente a la fase matriz de la Figura 4.9.	80
Figura 4.13. Espectro de composición química puntual por EDS del punto 4, el cual corresponde al carburo M_7C_3 de la Figura 4.9.....	81
Figura 4.14. Micrografía obtenida por electrones secundarios del hierro 11Cr aleado.	81
Figura 4.15. Micrografías del MEB de las 4 muestras tratadas térmicamente a 900 °C por 45 min atacadas con el reactivo Villela.....	83
Figura 4.16. Graficas de predicciones termodinámicas del porcentaje de elementos en la austenita, indicando en el recuadro el porcentaje de carbono a 900 °C a) 11Cr base y b) 17Cr aleado.	85
Figura 4.17. Difractogramas de los hierros: a) 11Cr base, b) 11Cr aleado, c) 17Cr base y d) 17Cr aleado; tratados térmicamente.....	86
Figura 4.18. Mapeo químico elemental por EDS del hierro 11Cr aleado tratado térmicamente.	87
Figura 4.19. Micrografías por electrones retrodispersados y mapeos químicos elementales. a) y b) 11Cr aleado condiciones de colada; c) y d) 17Cr aleado tratado térmicamente.	88
Figura 4.20. Imágenes del microscopio óptico a muestras sometidas a ataque profundo. a) 11Cr base, b) 11Cr aleado, c) 17Cr base y d) 17Cr aleado.	90
Figura 4.21. Grafica del porcentaje de volumen de carburos de las 4 aleaciones en condiciones de colada.	91
Figura 4.22. Graficas del volumen de carburos secundarios precipitados en función del tiempo de permanencia, para distintas aleaciones de hierro blanco alto cromo. Temperatura de desestabilización: a) 850 °C, b) 950 °C y c) Temperaturas indicadas en la gráfica [45, 68].....	93
Figura 4.23. Grafica comparativa de dureza en escala Vickers de las 4 aleaciones.....	95

Figura 4.24. Grafica de microdureza obtenida en la matriz de las aleaciones en condiciones de colada y tratamiento térmico.	97
Figura 4.25. Resultados de perfilometría óptica de las muestras en condiciones de colada con una carga de 54 N, a) 11Cr base y b) 11Cr aleado.	99
Figura 4.26. Resistencia al desgaste relativa en función de la dureza de diferentes microestructuras de aceros y hierros [50]......	101
Figura 4.27. Gráfica de volumen desgastado y dureza de las 4 aleaciones en condiciones de colada con carga de 54 N.....	102
Figura 4.28. a) y b) Superficie de la huella de desgaste; c) y d) perfil de la huella de desgaste con la carga de 54 N.....	104
Figura 4.29. Resultados de perfilometría óptica con una carga de 130 N de las muestras en condiciones de colada. a) 11Cr base y b) 11Cr aleado.....	106
Figura 4.30. Gráfica de volumen desgastado y dureza de las 4 aleaciones en condiciones de colada con carga de 130 N.....	107
Figura 4.31. a) y b) Superficie de la huella de desgaste; c) y d) perfil de la huella de desgaste con la carga 130 N.	108
Figura 4.32. Resultados de perfilometría óptica con una carga de 54 N de las muestras tratadas térmicamente a) 17Cr base y b) 17Cr aleado.....	110
Figura 4.33. Gráfica de volumen desgastado y dureza de las 4 aleaciones tratadas térmicamente con carga de 54 N.	111
Figura 4.34. a) y b) Superficie de la huella de desgaste; c) y d) perfil de la huella de desgaste. Muestras tratadas térmicamente con la carga 54 N.....	112
Figura 4.35. Gráfica de volumen desgastado y dureza de las 4 aleaciones tratadas térmicamente con carga de 130 N.	114
Figura 4.36. Resultados de perfilometría óptica con una carga de 130 N de las muestras tratadas térmicamente a) 17 Cr base y b) 17 Cr aleado.....	115
Figura 4.37. Sección transversal de las huellas de desgaste tratadas térmicamente a) 17Cr base y b) 17Cr aleado con 130 N de carga tratadas térmicamente.....	116

Figura 4.38. a) y b) Superficie de la huella de desgaste; c) y d) perfil de la huella de desgaste. Muestras tratadas térmicamente con la carga 130 N..... 117

Figura 4.39. Hierro 17Cr aleado tratado térmicamente. **a)** Superficie de la huella de desgaste con 130 N, **b)** Superficie antes del desgaste por electrones retrodispersados, **c)** Perfil desgastado con 54 N por electrones retrodispersados y **d)** Perfil desgastado con carga 130 N por electrones retrodispersados..... 118

Índice de tablas

Tabla 2.1. Composición química y dureza de los hierros blancos alto cromo. ASTM A532 [9].....	25
Tabla 2.2. Rango de dureza característica de la matriz en hierros blancos alto cromo.	29
Tabla 2.3. Características y propiedades de los carburos en los HBACr [2].....	31
Tabla 3.1 Composiciones químicas nominales de las aleaciones objeto de estudio (% en peso).	50
Tabla 3.2. Composición de la aleación Sorel.	51
Tabla 3.3 Composiciones químicas de las ferroaleaciones utilizadas en % de peso:.....	52
Tabla 3.4. Fracción de elementos de aleación obtenidos de las ferro-aleaciones.....	53
Tabla 3.5. Balance de carga en base a 4 kg para las 4 aleaciones.	53
Tabla 4.1. Resultados de análisis químico (% en peso).....	71
Tabla 4.2. Composición química puntual tomada en el punto 1 de la Figura 4.9.	79
Tabla 4.3. Porcentaje de volumen de fases de las aleaciones en condiciones de colada.	92
Tabla 4.4. Porcentaje de volumen de fases en las aleaciones tratadas térmicamente.....	94
Tabla. 4.5. Resultados de dureza y volumen desgastado de las muestras en condiciones de colada y tratamiento térmico.	119

Resumen

El presente trabajo estudia el efecto de la adición simultánea de vanadio y tungsteno en la microestructura y resistencia al desgaste de un hierro blanco alto cromo, así como su respuesta ante el tratamiento térmico de desestabilización para producir un endurecimiento secundario. Con tal propósito, se analizaron cuatro diferentes aleaciones, dos pares de aleaciones con 11 y 17 % en peso de cromo y cada una de estas con la adición de 3% de V y 3% de W para una composición base: 1.0 Mo, 2.0 Si, 1.0 Ni y 3.0 C (% en peso). El proceso de caracterizaron por Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos-X (DRX). Se evaluó el comportamiento al desgaste abrasivo de las aleaciones con diferentes cargas.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la adición simultánea de V y W dio lugar a la formación de un mayor volumen de carburos eutécticos, dentro de los cuales se encontraron los carburos W_6C y VC, resultando en el empobrecimiento en carbono de la matriz, lo cual permitió obtener una estructura predominantemente martensítica en condiciones de colada. Estas modificaciones microestructurales dieron como resultado el aumento de la dureza general y un mejor comportamiento al desgaste abrasivo de la aleación. Después del tratamiento térmico de desestabilización, la precipitación del carburo y la transformación de la matriz produjeron un endurecimiento secundario en las aleaciones con 11% de Cr. Sin embargo, después del tratamiento térmico, en las aleaciones con 17 % de Cr, la dureza disminuyó significativamente, lo que incrementó las pérdidas de material por desgaste abrasivo, debido al empobrecimiento en carbono de la matriz.

Los ensayos de desgaste abrasivo mostraron de manera general que las aleaciones con la adición de V y W presentaron menor pérdida de volumen de material, siendo la aleación 11 Cr con V y W en condiciones de colada la que presentó el mejor desempeño.

Palabras clave: fundición, aleantes, matriz, carburos, abrasión.

Abstract

The present work studies the effect of the simultaneous addition of vanadium and tungsten on the microstructure and wear behavior of a high chromium white cast iron, as well as its response to the destabilization heat treatment to produce a secondary hardening. For this purpose, four different alloys were analyzed, two pairs of alloys with 11 and 17 wt. % of chromium and each of these with the addition of 3% V and 3% W with a base composition: 1.0 Mo, 2.0 Si, 1.0 Ni and 3.0 C (wt. %). The alloys were characterized by Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). The abrasive wear behavior of the alloys with different loads was evaluated.

According to the obtained results, the simultaneous addition of V and W gave rise to the formation of a greater volume of eutectic carbides, among which the carbides W_6C and VC were found, resulting in the carbon depletion of the matrix, which allowed to obtaining a martensitic structure in as cast condition. These microstructural modifications resulted in an increase of the bulk hardness and a better abrasive wear response of the alloy. After destabilization heat treatment, carbide precipitation and matrix transformation produced a secondary hardening in 11% Cr alloys. However, after the heat treatment, in the alloys with 17% Cr, the hardness decreased significantly, which increased the volume losses due to abrasive wear, due to the carbon depletion of the matrix which reduced their hardness.

The abrasive wear tests showed in a general way that the alloys with the addition of V and W presented a lower volume loss, being the alloy with 11 Cr and additions of V and W in as-cast condition the one that presented the best wear performance.

Keywords: foundry, alloying, matrix, carbides, abrasion.

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

Los hierros blancos con alto contenido de cromo son aleaciones ferrosas que contienen de 11 - 30% en peso de cromo y 1.8 – 3.6% en peso de carbono, así como algunos elementos de aleación como molibdeno, manganeso, cobre y níquel. La microestructura de estas aleaciones consiste típicamente en carburos primarios y/o eutécticos duros embebidos en una matriz de austenita o algún producto de transformación de esta [1]. Su elevada dureza se debe su gran fracción volumétrica de carburo (FVC) en la microestructura; los carburos encontrados en estas aleaciones presentan valores de dureza entre 900 - 3000 (HV), lo cual depende de su estequiometría, estructura cristalina y de los elementos que lo componen [2]. La presencia de carburos duros en la aleación da como resultado excelente resistencia a la abrasión, en consecuencia, estas aleaciones se utilizan en ambientes de desgaste severo. Es ampliamente conocido que variando los contenidos de elementos aleantes, controlando la solidificación y las variables para su procesamiento mediante tratamiento térmico, se puede alterar drásticamente la microestructura, lo cual puede mejorar notablemente sus propiedades y el rendimiento de las aleaciones de hierro blanco durante el servicio [1].

Resultados obtenidos en trabajos de experimentación previos del grupo de investigación, han demostrado que las adiciones de 4.9% de V y 10.3% de W dan lugar a la formación de carburos del tipo VC y W_6C , respectivamente, llegando a obtener una mejora de la resistencia al desgaste de hasta 30% [3-5]. En el caso de la adición de V, Sanchez-Cruz y col. [4, 5] han reportado que este elemento es capaz de reducir el rango de solidificación dando como resultado un mayor refinamiento microestructural, así como la formación de carburos globulares del tipo VC para contenidos mayores al 4.9% de V. Así mismo, se reporta [6, 7] un incremento notable en el contenido de martensita con la adición de este elemento. Por otra parte, Cortes-Carrillo y col. [3] han reportado que la adición de W puede dar lugar a la formación de carburos del tipo W_6C de elevada dureza para contenidos de tungsteno mayores al 10%, ya que para menores contenidos el W tiende a formar carburos eutécticos del tipo M_7C_3 . Sin embargo, de acuerdo con la literatura encontrada en hierros aleados, la adición simultánea de estos elementos no ha sido estudiada hasta el momento, por lo que la adición de estos elementos tiene un efecto sinérgico para la formación de los carburos VC y W_6C , como ha sido reportado para la adición simultánea de Ti y W, lo que resulta en la formación

de mayores contenidos de martensita, mayor grado de refinamiento y carburos de mayor dureza, lo cual tiene un fuerte impacto sobre la resistencia al desgaste. Por otra parte, las diferencias en la composición química y la ruta de solidificación en los hierros blancos, necesariamente modifican la fracción de volumen, la distribución y la temperatura de formación de los carburos. Por ello, el presente trabajo destaca la caracterización microestructural, además, se realizaron diferentes cálculos termodinámicos con software JMatPro como apoyo de los resultados experimentales. Finalmente, la evaluación del comportamiento al desgaste se presenta como un estudio complementario por su importancia en la aplicación de este tipo de aleaciones.

1.1 Justificación

Los HBACr se caracterizan por tener una elevada dureza, debido a la presencia de carburos en su microestructura, lo cual les otorga a estas aleaciones excelentes propiedades al desgaste como son, bajas pérdidas en volumen y bajo coeficiente de fricción. Se puede obtener una mejora en la dureza y la resistencia al desgaste de estas aleaciones mediante la adición de elementos formadores de carburos. Por lo tanto, el estudio del efecto de la adición simultánea de V y W en estas aleaciones, representa una contribución importante desde el punto de vista científico, ya que sus efectos no han sido reportados en la literatura. Además, la mejora en la resistencia al desgaste de estas aleaciones representa un ahorro considerable al alargar la vida útil de los componentes, además, también tiene un efecto positivo al reducir las emisiones contaminantes que se generan durante su fabricación y reciclaje, lo cual es favorable desde el punto de vista económico y ambiental.

Otra de las aplicaciones de estas aleaciones es en componentes automotrices sometidos a elevadas temperaturas y desgaste, como es el caso de los asientos de válvulas. El aumento de los precios de los hidrocarburos y el impacto ambiental han obligado a los fabricantes de vehículos automotores a mejorar el desempeño de los motores, por lo tanto, se requiere de componentes cada vez más ligeros y resistentes. En el caso de los asientos de válvulas, los nuevos motores turbocargados de inyección directa han sustituido a los asientos de hierro gris por HBACr y en algunos casos muy específicos por superaleaciones, lo cual incrementa notablemente los costos.

Por tal motivo, el desarrollo de HBACr con mejores propiedades representa un beneficio directo en la economía y medio ambiente, además, el desarrollo de aleaciones que ofrecen un mayor desempeño, que permite a los diseñadores hacer uso de materiales que permitan mejorar las características de los motores y componentes actuales favoreciendo el desarrollo de nuevas tecnologías.

1.2 Hipótesis

De acuerdo con resultados experimentales obtenidos en investigaciones previas [3, 4, 6, 8], se sabe que la adición de V y W de forma independiente promueven la formación de carburos del tipo MC y M_6C respectivamente, los cuales incrementan significativamente la dureza y resistencia al desgaste de estas aleaciones. Sin embargo, se requiere adicionar grandes cantidades de estos elementos para la formación de este tipo de carburos (4.9% V y 10.3% W).

Por otra parte, en otro trabajo de investigación donde se adicionó Ti y W de manera simultánea [8], se observó un efecto sinérgico logrando formar carburos del tipo MC con menores cantidades de elementos aleantes. Por lo que se espera que la adición simultánea de 3% V y 3% W pueda tener un efecto sinérgico, reduciendo el rango de solidificación para dar lugar a la formación de carburos del tipo MC y M_6C a partir del líquido durante la transformación eutéctica, además de contribuir a la transformación martensítica durante el enfriamiento de colada ya que ambos elementos son fuertes formadores de carburos y promueven el empobrecimiento en carbono de la austenita durante el enfriamiento. De lo anterior, se espera que la adición simultánea de V y W produzca un incremento significativo en la dureza y resistencia al desgaste de la aleación, mediante el refinamiento microestructural y la formación de carburos VC y W_6C durante la solidificación eutéctica.

1.3 Objetivo general

Estudiar el efecto de la adición simultánea de vanadio y tungsteno sobre la microestructura y la resistencia al desgaste, así como el efecto sobre el endurecimiento secundario producido mediante tratamiento térmico de un hierro blanco con alto contenido de cromo.

1.3.1 *Objetivos particulares:*

- Fabricar 4 aleaciones; dos pares de aleaciones con 11 y 17 % en peso de cromo y cada una con la ausencia y la adición simultánea de 3% de V y 3% de W para una composición base: 1.0 Mo, 2.0 Si, 1.0 Ni y 3.0 C (% en peso), como objeto de estudio.
- Realizar tratamiento térmico para producir un endurecimiento secundario y/o precipitación de carburos secundarios.
- Evaluar el cambio microestructural en condiciones de colada y tratamiento térmico con la adición simultánea de vanadio y tungsteno por medio de microscopía óptica y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Identificar las fases presentes mediante difracción de rayos-X (DRX).
- Cuantificar el volumen de fases mediante análisis de los patrones de DRX y análisis de imágenes.
- Realizar ensayos de desgaste abrasivo en condiciones de colada, así como después del ser tratadas térmicamente.
- Evaluar el comportamiento al desgaste de las diferentes aleaciones mediante perfilometría óptica.

1.4 Metas del proyecto

- Obtener 4 aleaciones con diferencias no mayores al 0.2 % en la composición química base, para atribuir las diferencias microestructurales únicamente a las adiciones de V, W y Cr.
- Obtener un volumen de carburos primarios mayor al 3 % con la adición de V y W con respecto a las aleaciones base.
- Lograr un incremento del volumen de carburos primarios mayor al 5 % con la adición de V, W y 17 % Cr.
- Obtener una dureza >480 HV en condiciones de colada para las muestras con V y W.
- Lograr un aumento en la dureza de más de un 30 % después del tratamiento térmico de desestabilización.
- Lograr un aumento del 20 % en la resistencia al desgaste después del tratamiento térmico.
- Como meta científica general se busca promover la formación de carburos del tipo VC y W₆C mediante la adición simultánea de 3% V y 3% W en un HBACr mediante un efecto sinérgico entre ambos elementos, ya que para estos contenidos la formación de este tipo de carburos no ha sido reportada previamente cuando la adición se realiza de forma independiente. Así mismo, se pretende que estas adiciones generen cierto grado de refinamiento de la fase carburo y un incremento en el volumen de martensita en condiciones de colada que permita reducir las pérdidas en peso en un 30%.

CAPITULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

2.1 Generalidades del hierro blanco.

El hierro blanco se ha utilizado desde la antigüedad en la fabricación de herramientas utilizadas en la agricultura, de acuerdo con excavaciones arqueológicas que se remontan al año 400 a.c. en China; sin embargo, el descubrimiento accidental del hierro blanco se atribuye a él manufacturero de herramientas agrícolas Robert Ransome. El suceso ocurrió cuando uno de sus moldes se partió durante la fundición, derramando metal caliente sobre el suelo frío. Mientras limpiaba el hierro derramado, se percató que el hierro tenía un tono "blanco" en las zonas de fractura. Después de un poco de experimentación, descubrió que el hierro era mucho más duro que el hierro gris (se observa gris cuando se fractura). Ransome aprovechó esta oportunidad para fabricar piezas con placas de respaldo en los moldes para generar un enfriamiento rápido. Después de la fundición, la pieza resultante constaba de una capa dura y resistente a la abrasión (hierro blanco) respaldada por una capa más fuerte y dúctil para la resistencia mecánica. A partir de este momento la fundidora de Ransome inició el negocio de producción de hierro fundido resistente a la abrasión [2].

Se pueden obtener distintas variantes de hierro blanco, por tal motivo es importante controlar las variables para su fabricación como el proceso de fundición, composición química, diseño del molde, velocidad de enfriamiento y un posterior tratamiento térmico para obtener las propiedades deseadas [2].

Como es bien sabido, las propiedades de las aleaciones dependen de su microestructura, volumen de fases y su morfología. Para el caso del hierro blanco, la microestructura puede estar formada por diferentes fases en la matriz como puede ser ferrítica, perlítica, bainítica, austenítica, martensítica, o alguna combinación de las anteriores y diferentes tipos de carburos embebidos en dicha matriz. Las propiedades mecánicas y al desgaste son derivadas de una microestructura controlada, en la cual se prefiere que los carburos se encuentren bien distribuidos y con un bajo grado de interconexión dentro de la matriz, razón por la cual el Cr es un elemento clave en estas aleaciones, para promover la formación de carburos del tipo M_7C_3 los cuales presentan una dureza mayor que los carburos M_3C , así como una menor interconexión [2].

Las aleaciones de hierro blanco que se usan hoy en días son altamente aleadas, se utilizan principalmente para aplicaciones resistentes a la abrasión como son en maquinaria utilizada para triturar, en la minería, carcasas para bombas de lodos, etc. (Figura 2.1). El gran volumen de carburos eutécticos en sus microestructuras proporciona la alta dureza necesaria para triturar y moler otros materiales. La matriz metálica que soporta la fase carburo en estos hierros se puede ajustar mediante el contenido de aleación y el tratamiento térmico para desarrollar el equilibrio adecuado entre la resistencia a la abrasión y la tenacidad necesaria para soportar impactos repetidos, por lo cual se requiere una sólida comprensión de los muchos procesos metalúrgicos que tienen lugar en su producción y procesamiento [1].

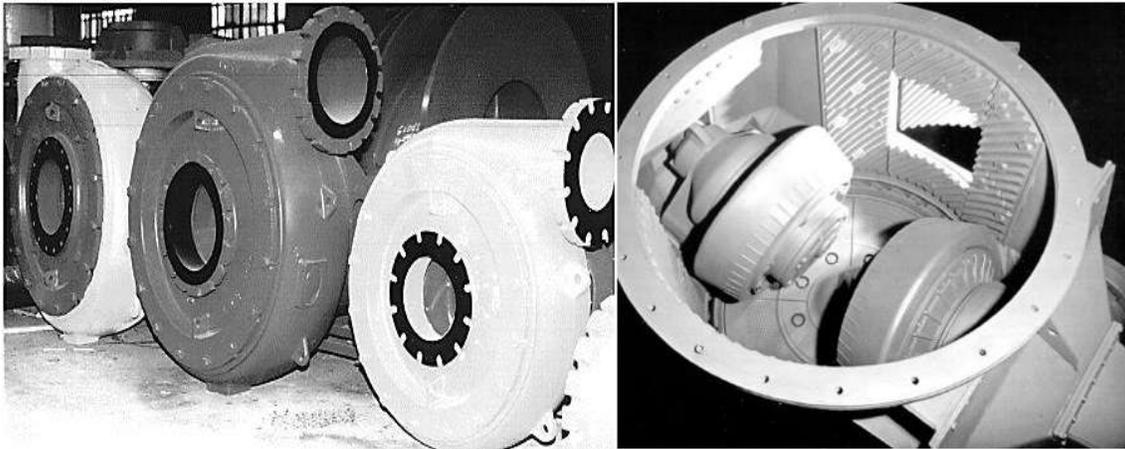


Figura 2.1. Aplicación de los hierros blancos. a) bomba de transporte de lodos y b) rodillos de molienda interconexión [2].

2.2 Clasificación de hierros blancos resistentes a la abrasión

Los hierros fundidos resistentes a la abrasión se pueden clasificar en cinco grupos, en función del grado de aleación y microestructura [2]:

1. Perlítico (FeC)
2. Hierros aleados al cromo-níquel o Ni-Cr (M_3C)
3. Hierros aleados al cromo-níquel 4 (M_7C_3)
4. Especiales (M_xC)
5. Hierro alto cromo (M_7C_3) [2].

1. Hierros blancos perlíticos o enfriados rápidamente

Los hierros blancos perlíticos son el tipo de hierro más antiguo, son producidos mediante un enfriamiento rápido sobre una superficie fría, generando una red de carburos resistentes a la abrasión. La formación de estos carburos es debido a la naturaleza ambivalente del sistema Fe-C; se produce debido a enfriamiento rápido y comúnmente requiere que el hierro líquido sea solidificado sobre una superficie fría o "refrigerada", sin embargo, esto también puede ser manipulado mediante su composición. Como el hierro se enfría rápidamente durante la solidificación, la reacción eutéctica da lugar a la formación de austenita y carburo de hierro. El carburo de hierro se conoce comúnmente como cementita (Fe_3C), el cual presenta una estructura ortorrómbica formada por 12 átomos de hierro y 4 de carbono. El otro nombre de esta mezcla eutéctica de austenita y cementita es ledeburita, está posteriormente se transforma en una mezcla de perlita y cementita por debajo de $727\text{ }^\circ\text{C}$ [2].

2. Hierros blancos aleados al cromo-níquel o Ni-Cr.

Industrialmente, esta clase de hierro, mejor conocida en inglés como Ni-Hard, viene de la International Nickel Company (INCO) y se refiere a un grupo de cuatro composiciones de hierro (Ni-Cr 1, 2, 3 y 4), las cuales utilizan al níquel como elemento de aleación principal para el endurecimiento. Otra distinción importante dentro de este grupo de hierros es el uso del Cr, el cual favorece la formación de carburos metálicos independientes de la velocidad de enfriamiento, y estabilizar la reacción eutéctica; estas aleaciones contienen al menos un 1.4 a 2% de Cr. Un mayor contenido de Cr y Ni es utilizado para obtener mejores propiedades contra el desgaste [2].

Cuando se usa el Cr, Mo o Mn para estabilizar la fase carburo, el carburo formado es del tipo M_3C , éste es visualmente indistinguible del carburo Fe_3C formado en la perlita durante la reacción eutéctica. Estos hierros tienen un costo relativamente bajo debido a su poco contenido de aleación y a su gran capacidad de ser colados en una variedad de formas, además de que tienen una alta dureza en condiciones de colada. Esto es resultado de la formación de martensita en lugar de perlita en condiciones de colada, cambio que se debe a la presencia de 3-5% de Ni que permite a la austenita alcanzar la temperatura

de inicio de transformación martensítica, evitando la formación de perlita. Sin embargo, ninguna reacción de transformación es perfecta, por lo que la microestructura de los hierros Ni-Cr contienen una mezcla de austenita retenida y martensita en su matriz [2].

3. Hierros blancos aleados al cromo-níquel 4

En la búsqueda de variantes de la aleación Ni-Cr (presentaban baja tenacidad al impacto debido a su red de carburos interconectados), se observó que con un incremento de mínimo 7% de cromo y 1.8% de Si se obtiene el carburo M_7C_3 , el cual está menos interconectado en la matriz y tiene mejor tenacidad, mayor dureza y resistencia a la abrasión, en comparación al carburo M_3C de la aleación Ni-Cr original [2].

4. Hierros blancos especiales

Su alto contenido de elementos aleantes y sus inusuales características de fundición es lo que distingue a estos hierros. Dentro de estos se encuentran los hierros ferríticos alto cromo, hierros aleados con vanadio y hierros aleados con niobio.

Los hierros ferríticos alto cromo contienen alrededor de un 2% C y 30% de Cr. Son utilizados donde se requiere una alta resistencia a la corrosión y a la abrasión. Su microestructura está compuesta por una matriz similar al acero inoxidable, pero en este caso, rodeada de carburos duros M_7C_3 .

Los hierros blancos aleados con V se basan en el uso del V para crear duros carburos eutécticos M_xC resistentes a la abrasión dentro de sus matrices. Esta clase de hierros es un subconjunto de aceros para herramientas. Por definición, cualquier material ferroso que contenga menos del 2% de C debe ser llamado acero y no hierro. Los hierros fundidos aleados con vanadio son extremadamente resistentes a la abrasión, debido al carburo de V, el cual se indica como MC en la literatura. Estos hierros tienen un elevado costo, por lo que se limita su uso a aplicaciones en rodillos de laminación en caliente.

Los hierros aleados con niobio contienen carburos de niobio (NbC), los cuales tienen una elevada dureza, pero este material tiene problemas para su fabricación. Por ejemplo, la adición de niobio cambia la fluidez del hierro, ya que los carburos de niobio se forman casi instantáneamente dentro del metal líquido, por lo tanto, estos carburos ya formados pueden impedir que el metal fluya en el molde. La adición de Nb puede también disminuir

su templabilidad, debido al empobrecimiento de carbono en la matriz por la formación de carburos y puede que este material no obtenga la dureza deseada [2].

5. Hierro blanco alto cromo

Los hierros blancos alto cromo se clasifican dentro de los hierros de elevada aleación, (ASTM A532) [9]. Están compuestos principalmente por hierro, carbono y cromo (11-30%); comúnmente presentan una alta templabilidad (susceptibilidad para endurecerse mediante enfriamiento rápido) debido a la combinación de elementos de aleación como Mo, Ni y Cu. Son aleaciones hipoeutécticas ya que su contenido de carbono oscila entre un 2 y 4%. Su estructura típica de colada consiste en una matriz dendrítica de austenita rodeada por carburos eutécticos de la forma M_7C_3 [10, 11]. La presencia de carburos eutécticos primarios M_7C_3 embebidos en una matriz austenítica en condiciones de colada o matriz martensítica en condición de tratamiento térmico, da lugar a una alta dureza y una excelente resistencia al desgaste [1].

La *American Society for Testing and Materials* (ASTM) clasifica los hierros blancos alto cromo en base al porcentaje de cromo en la aleación, dicha clasificación se muestra en la tabla siguiente [2].

Tabla 2.1. Composición química y dureza de los hierros blancos alto cromo. ASTM A532 [9].

Hierro alto cromo	C	Cr	Mo	Mn	Si	Ni	Dureza Brinell, HB ¹
Clase II-A	2.4-2.8	12	0.5-1.0	0.5-1.5	1.0 máx.	0.5 máx.	400-700
Clase II-B	2.4-2.8	15	1.0-3.0	0.5-1.5	1.0 máx.	0.5 máx.	400-700
Clase II-C	2.8-3.6	15	2.3-3.5	0.5-1.5	1.0 máx.	0.5 máx.	400-700
Clase II-D	2.0-2.6	20	1.5 máx.	0.5-1.5	1.0 máx.	1.5 máx.	400-700
Clase II-E	2.6-3.2	20	1.0-2.0	0.5-1.5	1.0 máx.	1.5 máx.	400-700
Clase III-A	2.3-3.0	25	1.5 máx.	0.5-1.5	1.0 máx.	1.5 máx.	400-700

(1) La dureza varía dependiendo del tratamiento térmico

Debido a su importancia en este trabajo, los hierros blancos alto cromo se detallan a profundidad en la siguiente sección.

2.3 Hierros blancos alto cromo (HBACr)

Cuando la resistencia a la abrasión y en algunos casos la resistencia a la corrosión son críticas, la familia de los hierros blancos alto cromo son difíciles de superar [2]. Sus propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión son el resultado de la microestructura, la cual presenta una distribución fina de carburos M_7C_3 dentro de una matriz austenítica, esta le confiere una moderada tenacidad de fractura (350 MPa aprox.) [11].

Los HBACr pueden describirse como compuestos con carburos proeutécticos y/o eutécticos grandes y duros del tipo M_7C_3 en una matriz de hierro más blanda (austenita, martensita, ferrita, perlita o bainita). La estructura matricial observada mayormente en los HBACr en condiciones de colada es austenita, pero puede ser modificada por medio de tratamientos térmicos relativamente simples para que sea completamente o parcialmente martensita. A pesar de que depende de la composición, los carburos son comúnmente del tipo M_7C_3 , formados de Fe, Cr principalmente y algunos otros elementos formadores de carburo [12].

Una revisión de la literatura sobre el comportamiento al desgaste de este hierro deja claro que la resistencia al desgaste es resultado de su composición, condiciones de procesamiento y tratamiento térmico; y cada sistema de aleación debe evaluarse con respecto a estas variables, así como al entorno tribológico. Este tipo de fundiciones están regidas por la norma ASTM A532 [2, 9, 12, 13].

2.3.1 Solidificación

Las diferentes fases que componen a la aleación se pueden predecir mediante el uso de diagramas de equilibrio, sin embargo, en sistemas ternarios, es más práctico realizar cortes al diagrama, teniendo como referencia líneas isotermas para facilitar la interpretación. En la Figura 2.2 se muestra la superficie líquida del diagrama ternario Fe-C-Cr obtenido por Chicco y Thorpe [11], en el cual muestra la secuencia de solidificación de los hierros blancos con alto contenido de cromo.

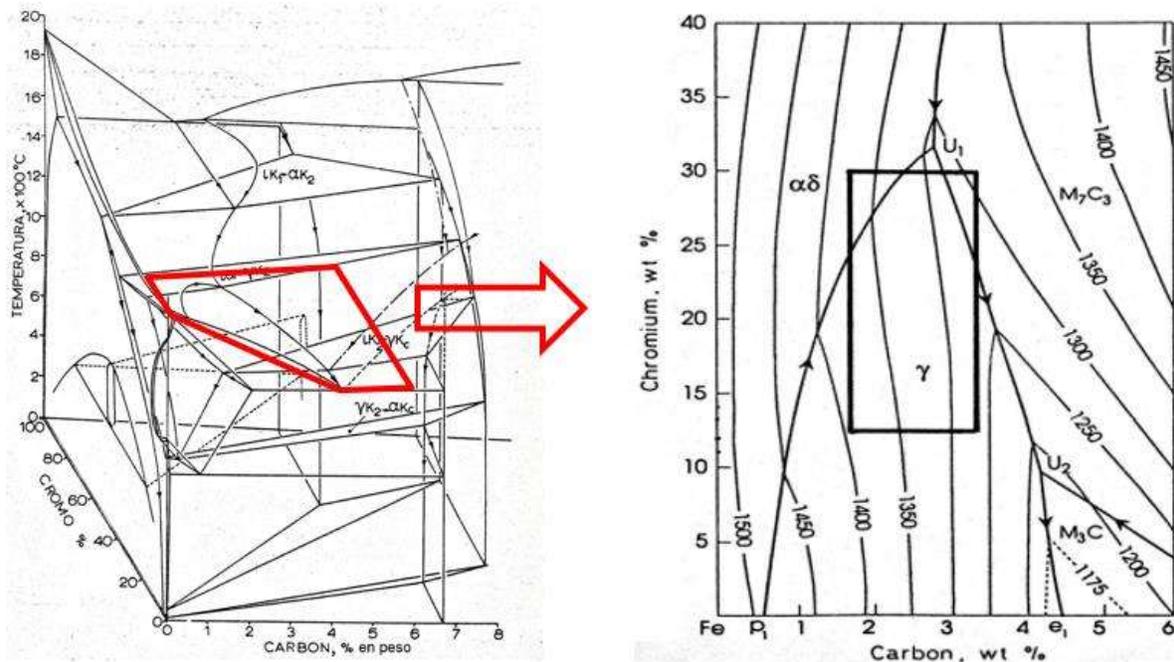


Figura 2.2. Esquina rica en Fe de la superficie líquida del diagrama metaestable Fe-Cr-C [11].

El rectángulo sobrepuesto indica el área de composición química en la que están la mayoría de las aleaciones comerciales de hierros blancos que van de 1.8 a 3.5% C y de 12 a 30% Cr, mientras que las líneas que cruzan el diagrama indican isotermas de temperatura. Debido a su contenido de carbono estas aleaciones son clasificadas como hipoeutéticas. La solidificación comienza por la formación de dendritas de austenita primaria que crecen y rechazan soluto hacia las regiones interdendríticas. Conforme la solidificación progresa, la temperatura disminuye y el líquido remanente se enriquece en soluto hasta que alcanza la composición eutética indicada por la línea U_1-U_2 en el diagrama de la Figura 4.1. A esta temperatura ocurre la reacción eutética [11]. Por lo tanto, para una composición 3% C, 17% Cr, la microestructura estaría compuesta por carburos del tipo M_7C_3 embebidos en una matriz austenítica.

Está bien documentado que la microestructura de todas las aleaciones hipoeutéticas de hierro blanco con alto contenido de cromo en condiciones de colada, consiste en una red de carburos eutéticos M_7C_3 en una matriz de dendritas austeníticas o sus productos de transformación [1, 11, 14-17]. Mientras que las aleaciones hipereutéticas la solidificación comienza en la región de carburos M_7C_3 , por lo que estos carburos tienden a crecer formando

carburos primarios de gran tamaño seguidos por la reacción eutéctica. La mayoría de los hierros alto cromo solidifican completamente dentro de la región eutéctica [11].

2.3.2 Microestructura de los HBACr

El desgaste se ha definido como la eliminación de material de una superficie sólida; el HBACr se ha considerado como una especie de materiales para combatir las condiciones de desgaste durante mucho tiempo, debido a la excelente resistencia al desgaste, precio relativamente bajo y fácil producción. Se ha demostrado durante mucho tiempo que la buena resistencia al desgaste de HBACr proviene de la interacción mutua entre matriz y carburos (Figura 2.3). Generalmente, los carburos en la microestructura, dependiendo del tipo, tamaño y distribución, proporcionan la dureza que se requiere para aplicaciones sin degradación. La matriz que rodea a los carburos, puede ser alterada por la desestabilización para incrementar el volumen de martensita. Esta transformación de la matriz provee de mayor soporte mecánico a los carburos, lo que reduce el grado de deformación y el agrietamiento durante el desgaste [18].

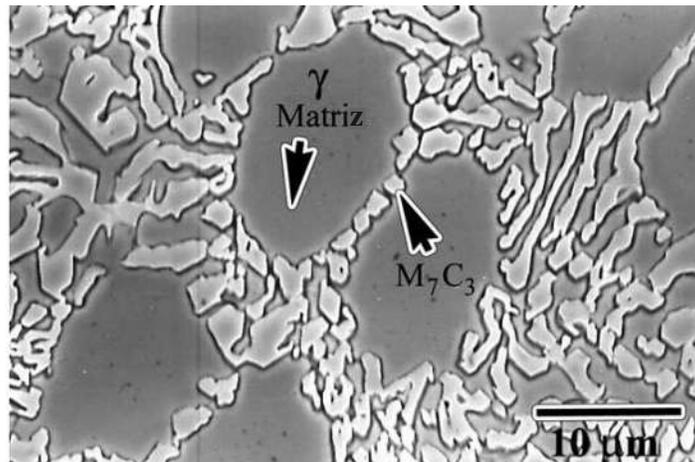


Figura 2.3. Estructura típica de los hierros hipoeutécticos con alto contenido de cromo con carburos eutécticos embebidos en una matriz austenítica. Muestra atacada con el reactivo Villela durante 30 s [14].

La matriz metálica en hierros con alto contenido de cromo tiene las características de un acero para herramientas ya que puede endurecerse para aumentar la resistencia al impacto o endurecerse para reducir el desgaste, aunque generalmente a expensas de la tenacidad. Las estructuras de la matriz pueden ser perlita, austenita o martensita, o alguna combinación de estas, se presenta la dureza típica de las diferentes fases matriz en la Tabla 2.2 [19].

Tabla 2.2. Rango de dureza característica de la matriz en hierros blancos alto cromo.

Tipo de matriz	Dureza (HB)
Perlita	320-500
Austenita	420-500
Martensita (condiciones de colada)	550-650
Martensita (tratamiento térmico)	650-850

En los HBACr hipoeutéticos, la fase primaria es la austenita, esta puede transformarse a martensita y/o bainita/perlita durante un subenfriamiento posterior al tratamiento térmico. El carburo eutético es generalmente más fino. Por tanto, el hierro fundido tiene una buena combinación de dureza y tenacidad [20]. Por el contrario, en el HBACr hipereutético tiene una gran cantidad de carburos primarios gruesos M_7C_3 en la microestructura, resultando en alta dureza y fragilidad. Para una composición particular, la fracción volumétrica de carburo (FVC) se puede estimar utilizando la ecuación de Maratray (Ec. 2.1)[21]. Con una desviación del 2-3% debido a que en los resultados calculados considera carburos eutéticos y secundarios. La FVC también se puede determinar experimentalmente mediante ataque químico y análisis de imágenes. Idealmente, el resultado obtenido debe ser similar al resultado determinado con la ecuación [22].

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

Laird y col. [2], sugieren que la predicción del volumen de carburos eutéticos basado en la composición química puede no ser muy apropiada ya que la velocidad de enfriamiento puede influenciar a esta variable.

2.3.3 Carburos eutécticos

La estructura de carburos eutécticos en HBACr está fuertemente influenciada por el Cr, ya que este es un elemento formador de carburos. Cuando el contenido de Cr está por encima de un 10-12%, el tipo de carburo eutéctico que se forma cambia de M_3C a M_7C_3 . Para ambos tipos de carburo, el incremento del contenido de cromo en la aleación aumenta la proporción de Cr a hierro en el carburo, aumentando su dureza (de alrededor de 1000 a 1600 HV) y modificando su morfología (menos interconectado) [23].

2.3.3.1 Carburos eutécticos M_7C_3

Durante muchos años se pensó que la estructura de carburos eutécticos en HBACr era una distribución discontinua de barras y placas. Sin embargo, algunas investigaciones [2, 24] donde se utilizaron técnicas de ataque profundo para remover la matriz en hierros blancos alto cromo y observaciones en microscopio electrónico de barrido, han revelado que la estructura tridimensional de los carburos no es completamente discontinua. Estos estudios reportan carburos que aparentan estar separados en la superficie, pero se unen en la base como se muestra en la Figura 2.4. Se sabe que la mayoría de las barras de carburo son huecas y de sección transversal hexagonal que crecen preferencialmente en la dirección [0001] de acuerdo con Pearce [25]. Los carburos M_7C_3 crecen como varillas y cuchillas con sus ejes largos y paralelos a la dirección del flujo de calor en el molde [12].

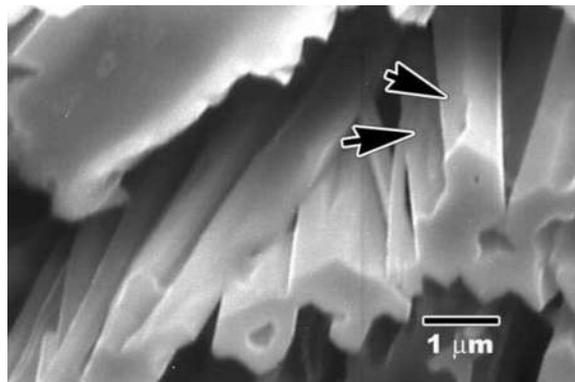


Figura 2.4. Carburos eutécticos con forma de rodillos en un hierro blanco alto cromo. La figura muestra dos barras que se unen en la base [14].

Los carburos primarios M_7C_3 en HBACr hipereutécticos aparecen comúnmente con la estructura Widmanstätten, está no se puede modificar durante el tratamiento térmico posterior. Aunque tal fase contribuye significativamente a la dureza y resistencia al desgaste de la aleación, pero al ser tan duro también es frágil y puede proporcionar un camino rápido para la propagación de fisuras.

En la tabla 2.3 se presentan las características y propiedades de los carburos formados en los HBACr.

Tabla 2.3. Características y propiedades de los carburos en los HBACr [2].

Tipo de carburo	Mayores elementos de aleación (% en peso)	% C	Densidad g/cm ³	Estructura cristalina	Morfología	Dureza (HV)
M_3C	Formado en su mayoría de Fe. Tiene una gran solubilidad de Mn. El Cr puede ser disuelto en los carburos M_3C con porcentajes mayores a 17%. Mo, V y otros átomos metálicos tienen poca solubilidad	6.7-6.9	7.4-7.6	Ortorrónica	Placas	800-1100
M_7C_3	Formado mayormente por Cr, el porcentaje de este debe estar entre 24 y 50%. Puede contener porcentajes de Mo (<7%) y V (<30%). Mn tiene igual solubilidad que en los carburos M_3C .	8.6-8.9	6.6-6.9	Trigonal (Pseudo-Hexagonal)	Barras y agujas	1000-1800
$M_{23}C_6$	La dureza de los carburos $M_{23}C_6$ es menor que la del M_7C_3 carburo, pero ligeramente más alto que el del carburo M_3C . Mayoritariamente se encuentra formado por Cr y otros elementos formadores de carburo en menores contenidos (W<10%, Mo<10% y V<10%).	5.3-5.7	7.2-7.7	FCC Compleja (tipo D84)	Rodillos y agujas	1000
M_2C (Mo_2C)	Aparece en las fronteras de grano de la austenita con contenidos mayores al 3%.	5.9	9.1	Ortorrónica	Rodillos	1500-1800
MC (VC)	Es un carburo eutéctico y aparece en aleaciones con contenidos mayores a 4.5% de V. A menores contenidos, el V se reparte en la familia de carburos M_xC y en la matriz.	17-20	5.6-7.0	FCC Compleja (tipo B1)	Agujas y bloque (primario).	2000-3000

MC (NbC)	Es un carburo que se forma a alta temperatura, el cual puede cambiar la fluidez del metal líquido, además presenta poca solubilidad de otros elementos en su estructura cristalina.	11	7.8	FCC Compleja (tipo B1)	Coral o pétalo	2000-2500
MC (TiC)	Presenta nula solubilidad con otros elementos, por lo que se considera como un carburo puro.	20	4.9	FCC Compleja (tipo B1)	Bloque	2000-3100

2.4 Modificación de carburos primarios

Se ha observado la rápida y fácil propagación de grietas en carburos primarios gruesos bajo impacto que conducen a disminución de la tenacidad y aumento de la tasa de erosión. Por lo tanto, para minimizar el agrietamiento y aumentar la tenacidad de los HBACr, es necesario y crucial, controlar la morfología de los carburos primarios. Por lo que, en las últimas décadas se han hecho esfuerzos considerables para modificar el carburo, por lo cual se han desarrollado distintos métodos, algunos de los cuales se describen brevemente a continuación [22]:

- **Control del proceso de fundición.** La microestructura de los HBACr, en particular el tamaño y la distribución del carburo primario, varía significativamente con los parámetros de fundición, como la velocidad de enfriamiento y la temperatura de vaciado [1, 26]. Investigaciones anteriores [27, 28] indicaron que la segregación de los elementos de aleación está directamente relacionada con la velocidad de enfriamiento.
- **Método de pulso de corriente eléctrica (PCE).** El método consiste en aplicar directamente el PCE a la masa fundida antes de la solidificación o durante la solidificación por un tiempo de 2.5-3.5 min, el cual se ha estimado como un tiempo óptimo para obtener un notable refinamiento del carburo. Aun muchos investigadores [29-31] están trabajando para comprender el mecanismo por el cual se provoca el refinamiento del grano en aleaciones ferrosas como no ferrosas.

- **Proceso de solidificación dinámica.** La solidificación dinámica consiste en elevar la pieza fundida a un estado dinámico ya sea haciendo vibrar la pieza fundida o el molde durante las etapas iniciales de solidificación. Esto provoca turbulencias en la masa fundida, y su efecto mecánico conduce a la fragmentación del carburo previamente formado que se adhiere ligeramente al molde actuando como nuevos núcleos. Esto produce el refinamiento de la microestructura en la pieza fundida [5, 32].
- **Control del proceso de tratamiento termico.** La matriz que rodea a los carburos, puede ser alterada por tratamientos térmicos de desestabilización. Además, se ha reconocido que la combinación precisa de tratamientos térmicos podría alterar drásticamente la microestructura y, por tanto, las propiedades del material [18].
- **Adición de solutos sobre la modificación de carburos primarios.** Consiste en la adición de diferentes elementos aleantes, los cuales pueden promover la formación de nuevos carburos y un refinamiento de la microestructura [2]. A continuación, se describe el efecto de distintos elementos en el HBACr.

2.5 Efecto de los elementos de aleación

En los hierros blancos con alto contenido de cromo, como ocurre con la mayoría de los materiales resistentes a la abrasión, existe un equilibrio entre la resistencia al desgaste y la tenacidad. Mediante variaciones en la composición química y el tratamiento térmico, estas propiedades se pueden ajustar para satisfacer las necesidades de la mayoría de las aplicaciones de desgaste severo. Como ya se mencionó la composición es un factor importante por tal motivo en esta sección se describe el efecto de los elementos de aleación en este tipo de hierros [19].

2.5.1 Carbono

Se reportó que con el aumento de carbono (2 – 4%), la forma y la cantidad de los carburos $M_{23}C_6$, M_7C_3 varían, al igual que las fases, austenita y martensita que se formaron en la microestructura. La cantidad creciente de carburo eutéctico, primario y secundario, conduce a un aumento significativo en la dureza de las aleaciones de hierros con alto contenido de

cromo [33]. Por otra parte, el contenido de carbono puede variar según las propiedades requeridas para el servicio previsto. Se estiman contenidos de carbono en el rango de 3.2 a 3.6% cuando se desea la máxima resistencia a la abrasión. Cuando el material sea susceptible a presentar impacto, el contenido de carbono debe mantenerse en el rango de 2.7 a 3.2% [19].

2.5.2 Cromo

El Cr se adiciona principalmente para compensar los efectos grafitizantes del níquel y el silicio previniendo la formación de grafito durante la solidificación y asegurando la estabilidad de la fase carburo [13]. Durante su solidificación, altos niveles de Cr puede conducir a la formación de una mayor fracción volumétrica de carburos eutécticos M_7C_3 , que pueden o no ser asociados con carburos primarios en una estructura dendrítica austenítica / martensítica heterogénea [34].

2.5.3 Molibdeno

El Mo es adicionado en cantidades entre 0.5 y 3.5%, aunque se cree que adiciones mayores de 1% no representan mayor ventaja [12]. Generalmente, en el HBACr, el contenido es inferior al 3% (en peso) para evitar una transformación perlítica y un aumento en la templabilidad. Además, se ha reportado [13, 34] que mediante la adición de más del 3% en peso se forman nuevos carburos (M_2C , M_6C), los cuales incrementan enormemente la resistencia al desgaste a alta temperatura.

2.5.4 Silicio

En HBACr, la adición de Si mejora la fluidez y da como resultado un refinamiento del grano, resultando en el incremento de la resistencia al impacto y a la flexión. Por encima del 1% de Si, el hierro se vuelve quebradizo y la estructura de la matriz puede volverse parcialmente ferrítica, además también puede promover la transformación a perlita durante el tratamiento térmico, disminuyendo así su templabilidad, ya que producen una disminución de la solubilidad de carbono en la matriz [2, 15].

Se ha reportado que el Si promueve la transformación de austenita a martensita cuando es agregado debajo del 4% en peso en el HBACr. Sin embargo, más del 4% en peso conduce a

la formación de una matriz de ferrita y perlita directamente en el molde, debido a que el Si es un elemento típico formador de ferrita en aleaciones ferrosas; además, de generar un aumento en la microdureza de la matriz en condiciones de colada, pero ocurre lo opuesto en condiciones de tratamiento térmico; la dureza disminuye a medida que aumenta el contenido de Si [22, 35]. Hay que tener en cuenta que los contenidos más altos de silicio pueden promover la formación de perlita como ya se mencionó, por lo que se vería la necesidad de incrementar la adición de Ni [19].

2.5.5 Níquel

El Ni, el Cu y el Mn comúnmente se adicionan en contenidos hasta 2% para mejorar la templabilidad e inhibir la formación de perlita. El Ni tanto como el Cu son encontrados exclusivamente en las regiones de la matriz como solución sólida, ampliando el parámetro de red y funcionando como un estabilizador de la austenita [2, 16]. Es importante limitar el contenido de Ni al porcentaje necesario para controlar la perlita ya que el exceso de este elemento aumenta la cantidad de austenita retenida lo que provoca disminución de la dureza [19].

2.5.6 Tungsteno

Funciona como un fuerte formador de carburo al igual que el V [2]. Resultados experimentales indicaron que el W se distribuye uniformemente en la matriz y los carburos. Los carburos de W se componen de WC_{1-x} , $W_6C_{2.54}$, W_3C y W_2C . Con el contenido de W, hay un aumento de la dureza de los carburos y la microdureza de la matriz; además hay una mejora a la resistencia al impacto y al desgaste. Las aleaciones que contienen 1.03% en peso de W mostraron las propiedades óptimas [18]. Se reporta que, en condiciones de colada, el contenido de W por debajo del 4%, se encontró que estaba disuelto en la matriz y también en el carburo eutéctico M_7C_3 ; para contenidos de alrededor del 4%, se encontró formando el carburo M_2C junto con Mo; y para contenidos superiores al 4%, se encontró el carburo W_6C con su forma típica de espina de pescado. También se observó que la resistencia al desgaste por abrasión aumentaba con la adición de W, tanto para condiciones de colada como tratadas térmicamente [3]. Como consecuencia las adiciones de más del 1.0% en peso reducen la tenacidad de las aleaciones. Además, se verificó que al igual que Mo, el W también podría

disolverse en carburo M_7C_3 sustituyendo los átomos de Fe y Cr. Esto podría causar una distorsión de la estructura del M_7C_3 con altos niveles de adición de W [22].

2.5.7 Vanadio

Es un fuerte formador de carburo; se ha reportado que las adiciones de V causan un refinamiento de la microestructura y aumento de la cantidad de carburos eutécticos finos y de carburos secundarios precipitados, además que también ofrece un aumento en la resistencia al desgaste [7, 36]. La adición de V junto con otros fuertes formadores de carburos como el Ti, Nb y Cr aumenta la dureza de los carburos M_7C_3 , además puede llegar a formar carburos de tipo MC y contribuir a la disminución y aumento de la fluidez y temperatura eutéctica, respectivamente [7]. El carburo VC aparece durante la precipitación como carburo secundario y en aleaciones con contenidos mayores de 4.5% en peso aparece como carburo primario [2, 36]. Se reporta [22] que el V tiene un menor efecto sobre la solidificación de los HBACr, sin embargo, el exceso en la adición de este elemento puede suprimir la formación de carburos primarios como resultado de un alto consumo de carbono para la formación del carburo VC.

2.6 Efecto de tratamiento térmico de desestabilización

Dado que los carburos primarios no sufren cambios significativos durante el tratamiento térmico (tamaño, forma y la distribución) [17], el controlar la microestructura de la matriz también es crucial para lograr un rendimiento óptimo.

En condiciones de colada, la matriz metálica de un hierro con alto contenido de cromo es en gran parte austenita y con un exceso de carbono disuelto; la matriz austenítica es estable por su alto contenido de C. El papel principal del tratamiento térmico es desestabilizar la austenita reduciendo el contenido de carbono a través de la precipitación de carburos secundarios. La precipitación de carburos agota el exceso de carbono de la austenita y eleva el rango de temperatura de transformación martensítica por encima de la temperatura ambiente [2]. Es común que se aplique un tratamiento térmico de desestabilización a las piezas fundidas para

reducir el contenido de la austenita de la aleación, lo que da como resultado la precipitación de carburos secundarios dentro de una matriz con elevados contenidos de martensita. Los carburos formados podrían ser del tipo M_3C , M_7C_3 o $M_{23}C_6$ [23]. El carburo secundario precipitado mejora la resistencia de la matriz de austenita y proporciona un mejor soporte a los carburos eutécticos [37]. Por lo general, el tratamiento de desestabilización de los HBACr se realiza a temperaturas superiores a 1100 °C durante 1 a 4 h, seguido de revenido [38]. La microestructura resultante está compuesta de carburos eutécticos y secundarios en una matriz martensítica [39]. Se han realizado estudios considerables para investigar el efecto del tratamiento térmico en las propiedades de los HBACr [17, 40, 41]. Pierce [39] encontró que la desestabilización a altas temperaturas de hasta 1025 °C no tenía ningún efecto sobre la morfología de los carburos M_7C_3 . Se observó que el tratamiento térmico solo puede cambiar ligeramente el tamaño, pero no la forma de los carburos primarios. Hinckley y col. [40] trataron térmicamente un HBACr (Fe-24.9Cr-5.18C) a una temperatura de 1200 °C durante una hora seguido de enfriamiento en agua. Ellos observaron un ligero redondeado del carburo. Esto se debe a que el tratamiento de desestabilización generalmente se realiza por debajo de la temperatura de solidus [40, 42, 43]. La mejora en las propiedades resultante del tratamiento térmico se debió principalmente a los cambios en el tipo de carburo y la fracción de volumen de las fases precipitadas en la matriz [2, 17, 23, 38, 42]. Lee y Jung [17] realizaron tratamientos térmicos en la aleación Fe-31Cr-2.8C austenitizándola a 1050 °C. Las muestras se enfriaron al aire y se enfriaron en aceite, respectivamente. Informaron un aumento en la resistencia al desgaste, como resultado de la disminución en la diferencia de dureza entre el carburo y la matriz a medida que esta última se transformaba de austenita a martensita. Sin embargo, la tenacidad a la fractura disminuyó debido a la formación de martensita ya que la matriz no puede prevenir eficazmente la fisura iniciada en los carburos. Liu y col. [44] examinaron un HBACr (Fe-17.4Cr4.01C) que contenía Ti mediante tratamiento térmico a 900, 1000 y 1050 °C durante 2 y 6 horas, respectivamente. Observaron un aumento en el número de carburos M_7C_3 con un tamaño superior a 11.2 μm después de la desestabilización a una temperatura más alta, y un aumento en el número de carburos secundarios con un tamaño inferior a 1 μm , sí se desestabilizaban a una temperatura más baja (como se muestra en la Figura 2.5). Esto se debe a que cuando se mantiene a una temperatura más alta durante un período más largo, se produce el engrosamiento de los carburos, primario

eutéctico y secundario [44]. La martensita también se refinó a una temperatura de desestabilización baja en comparación con otros casos. Además, encontraron que el aumento del tiempo de retención disminuía la dureza y aumentaba la resistencia al desgaste, debido al engrosamiento de los carburos M_7C_3 y al aumento de la tenacidad de la matriz, respectivamente. Sin embargo, tanto la dureza como la resistencia al desgaste aumentaron con una temperatura de desestabilización más baja debido a la dispersión de carburos M_7C_3 junto con carburos secundarios en la matriz martensítica.

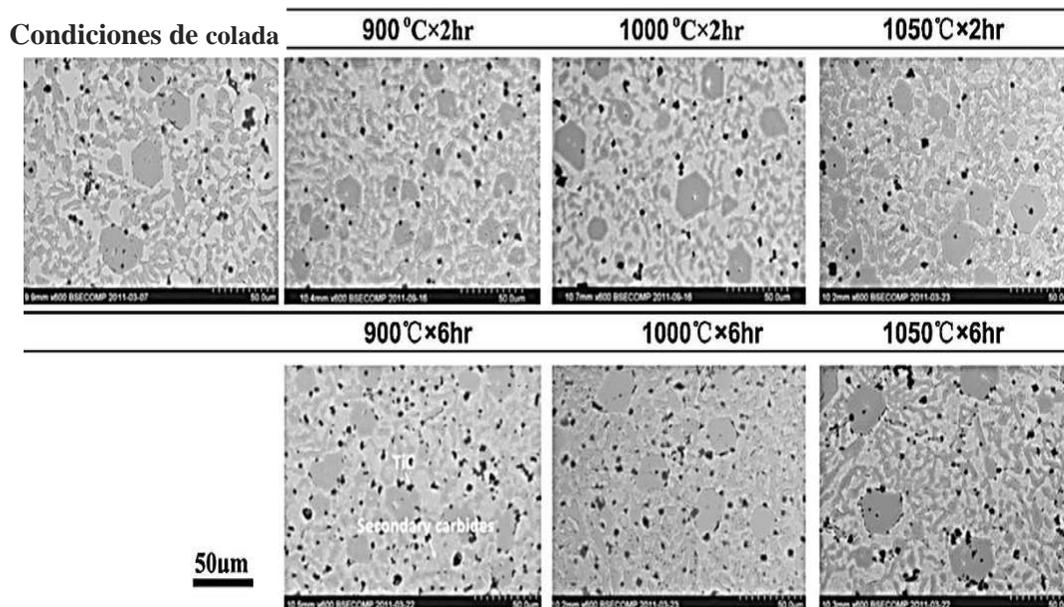


Figura 2.5. Micrografías por MEB del HBACr Fe-17.4Cr-4.01C que contiene Ti después de tratamientos térmicos de desestabilización a varias temperaturas durante diferentes horas [44].

Por otra parte, Bedolla-Jacuinde y col. [45] realizaron tratamientos de desestabilización a probetas con espesor de 4 mm, de un hierro blanco con 17 % Cr y diferentes elementos de aleación, reportan una sobrestabilización de la austenita a temperaturas de 1150 °C, lo cual da como resultado una matriz libre de carburos secundarios; a temperaturas de 900 °C y largos periodos de tratamiento (> 2 horas) la matriz es predominantemente martensítica, esto debido a una alta precipitación de carburos secundarios.

2.7 Adición de elementos aleantes para formar carburos especiales en HBACr.

Cortés-Carrillo y col. [3] reportaron que para aleaciones de HBACr con adiciones de tungsteno en condiciones de colada, este elemento incrementó el volumen de carburo de las aleaciones ya que es un fuerte elemento formador de carburo. Para un contenido de tungsteno por debajo del 4 %, se encontró que estaba disuelto en la matriz y también en el carburo eutéctico M_7C_3 ; para contenidos de tungsteno de alrededor del 4 %, se encontró comúnmente formando el carburo M_2C junto con molibdeno; y para contenidos superiores al 4%, se encontró el carburo W_6C con su estructura típica de espina de pescado (Figura 2.6).

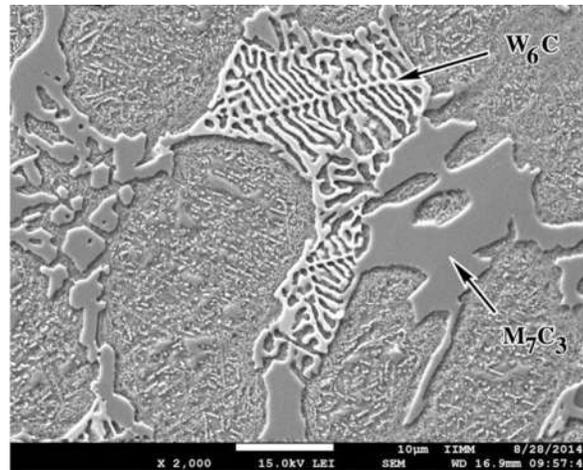


Figura 2.6. Microestructura del hierro al 10.3 % W que muestra la estructura típica de "espina de pescado" del carburo W_6C [3].

Después de haber aplicado un tratamiento térmico de desestabilización con una temperatura de 900 °C por tiempo de 45 min, se observaron carburos secundarios precipitados dentro de la matriz, la cual transformó parcialmente en martensita durante el enfriamiento posterior. La presencia de martensita y carburos secundarios en la matriz resultante incrementaron la dureza general de las aleaciones [3].

La Figura 2.7 muestra el efecto del tratamiento de desestabilización sobre la matriz de un hierro con 1.7 % de W, en este caso, se observó que la adición de tungsteno incrementaba el número y tamaño de los precipitados.

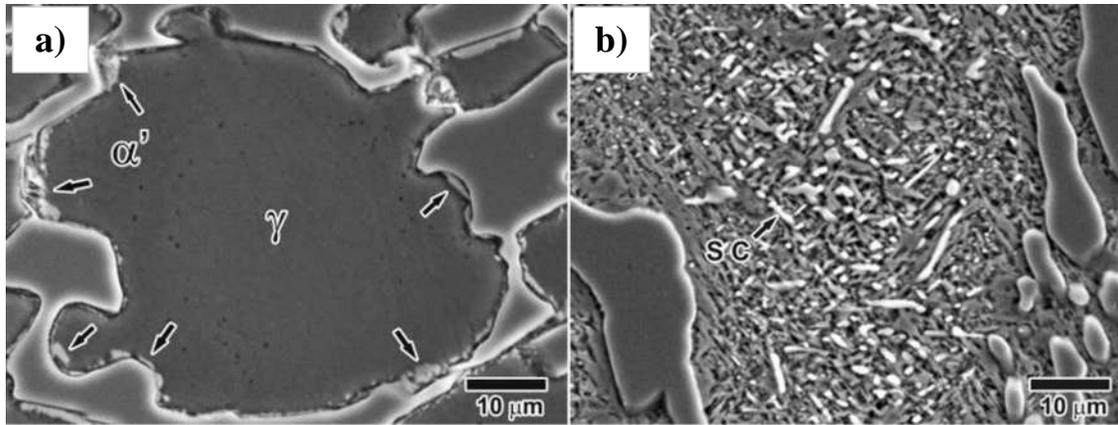


Figura 2.7. Microestructura de un HBACr aleado con 0.7 % Ti y 1.7 % W **a)** condiciones de colada **b)** tratado térmicamente a 950° C por 45 min [8].

Cortes-Carrillo y col. [3] reportaron que existe una menor cantidad de carburos secundarios precipitados para cantidades más altas de tungsteno ya que, durante la solidificación, se consumió una mayor cantidad de carbono de la austenita, reduciendo el carbono disponible para el proceso de precipitación. Por lo tanto, es importante resaltar que el tratamiento térmico reduce su efectividad a mayores contenidos de elementos formadores de carburo, por lo que es de gran importancia adicionar elementos que favorezcan la transformación martensítica durante el enfriamiento, para lograr una estructura de elevada dureza en condiciones de colada. Además, se reporta que, a pesar de la reducción del volumen de carburos precipitados se obtuvo un aumento de la dureza de 550 a 620 HV en las condiciones de tratamiento térmico, para la aleación con 10.3% de W. También se observó que la resistencia al desgaste por abrasión aumentaba con la adición de tungsteno tanto para condiciones de colada como tratadas térmicamente. El comportamiento de desgaste se atribuyó al aumento del volumen de carburo y a la presencia del carburo W_6C para los hierros con contenido de tungsteno más alto (Figura 2.8). Sin embargo, tal aumento en la resistencia al desgaste fue bajo y el uso de tales cantidades de tungsteno (10.3%) puede no ser justificable debido al alto costo del elemento agregado.

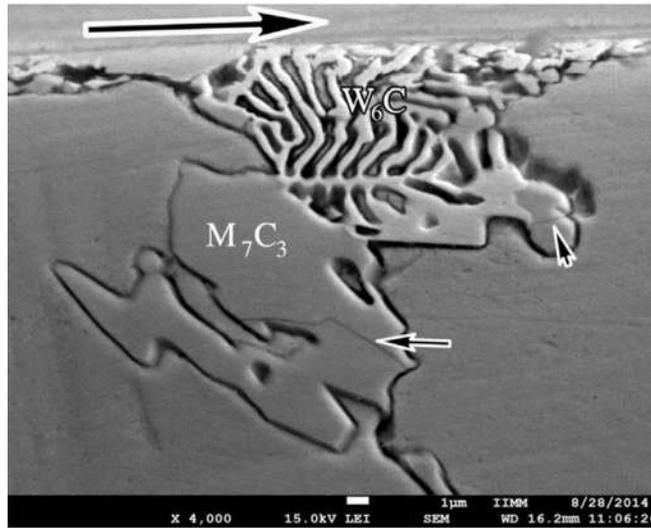


Figura 2.8. Micrografía de la sección transversal de hierro con 10.3 % W, muestra un carburo W_6C expuesto a la superficie desgastada y el agrietamiento del carburo M_7C_3 en lugar del W_6C , lo que demuestra la tenacidad del carburo W_6C y la fragilidad del M_7C_3 [3].

En otro trabajo de investigación reciente, Guerra y col. [8] evaluaron el efecto de la adición simultánea de W y Ti en un HBACr, donde observaron un efecto sinérgico entre estos dos elementos con lo que se lograron mayores volúmenes de carburo del tipo MC y la formación de carburos de tungsteno y titanio $(Ti,W)C$. La formación de este tipo de carburos de elevada dureza generó el incremento en la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s , lo cual, se vio reflejado en una mayor resistencia al desgaste en estas aleaciones. Esta adición simultánea produjo un mejor comportamiento al desgaste, así como mayores volúmenes de carburo MC en la microestructura en comparación con aleaciones en las cuales se usa un mayor contenido de titanio o tungsteno de forma independiente como el trabajo realizado por Kopyciński y col. [46] donde realizaron adiciones de 5% en peso de cada uno de estos elementos en aleaciones distintas por lo que no se obtiene este efecto sinérgico.

En otro trabajo de investigación el cual fue realizado por Sanchez-Cruz y col. [5], se evaluó el efecto de la adición de elevados contenidos de vanadio en los HBACr. Estos investigadores encontraron que para una aleación con 11.0 % Cr, 3.0 % C, 1.0 % Ni y 1.0 % Mo la formación de carburo de vanadio primario toma lugar para contenidos de vanadio superiores al 4.6 % en peso de este elemento; además se observaron cambios microestructurales tales como el

incremento en el volumen de carburos y una matriz martensítica, mejorando notablemente la resistencia al desgaste.

La formación de carburos primarios como VC, NbC, TiC y WC mejoran notablemente la resistencia al desgaste sin reducir en gran medida la tenacidad de las aleaciones, sin embargo al formarse como carburos primarios hay un empobrecimiento de carbono en la matriz, debido a la formación de estos, por lo tanto se produce un incremento en la temperatura Ms lo que permite obtener una matriz predominantemente martensítica en condiciones de colada y evitar la necesidad de un endurecimiento secundario mediante tratamiento térmico.

Por otra parte, podría pensarse que adicionando elementos formadores de carburo se incrementa la dureza del hierro y por ende aumentar la resistencia al desgaste, sin embargo, esto no siempre es así. En otro trabajo de investigación se reportó el efecto de las adiciones de Nb [47], el niobio consume grandes cantidades de carbono para formar el carburo NbC, lo que produce el agotamiento del carbono en la matriz, este agotamiento genera la disminución de la dureza de la misma, además de reducir la capacidad de formación del carburo M_7C_3 . Por otra parte, se encontró que la resistencia al desgaste tiene un comportamiento interesante; con cargas bajas el hierro con Nb obtuvo un mejor rendimiento, pero a cargas altas el comportamiento fue similar para todas las aleaciones estudiadas, además, se observó un severo agrietamiento del carburo, particularmente en las aleaciones en condiciones de colada, mientras que en condiciones de tratamiento térmico las aleaciones con Nb tuvieron un mejor desempeño en todas las cargas aplicadas.

Como se puede observar, la adición de elementos formadores de carburos en los HBACr puede tener diferentes efectos dependiendo de su contenido y de la presencia de otros elementos en la aleación. Por lo tanto, en el presente proyecto se propone el estudio de la adición simultánea de V y W en la microestructura y resistencia al desgaste, así como su efecto en aleaciones con diferentes contenidos de Cr.

2.8 Desgaste abrasivo.

La tribología es la ciencia que estudia la fricción, el desgaste y la lubricación, comprendiendo la interacción de las superficies en movimiento relativo [48, 49]. Las interacciones superficiales en una interfaz tribológica son muy complejas y su comprensión requiere conocimientos de varias disciplinas, incluidas física, química, matemáticas, la mecánica de sólidos, mecánica de fluidos, termodinámica, transferencia de calor, ciencia de los materiales, lubricación, diseño de máquinas, rendimiento, y confiabilidad [50]; sin embargo, en este capítulo únicamente se explicará los fenómenos y factores que intervienen en el desgaste abrasivo.

El desgaste es el daño superficial o la eliminación de material de una o ambas superficies sólidas en un movimiento de deslizamiento, rodadura o impacto entre sí. En la mayoría de los casos, el desgaste ocurre a través de interacciones superficiales entre asperezas [50]. Los signos de desgaste son pequeñas partículas de desgaste desprendidas, eliminación de material y cambios en la forma de la zona de contacto del material cargado tribológicamente, de una o ambas partes de los cuerpos en contacto friccionante [49].

Desgaste abrasivo (por deformación plástica y fractura). Ocurre cuando las crestas de una superficie áspera y dura o partículas duras se deslizan sobre una superficie más blanda y dañan la interfaz por deformación plástica o fractura. En el caso de materiales dúctiles con alta tenacidad a la fractura (por ejemplo, metales y aleaciones), las asperezas duras o las partículas duras dan como resultado el flujo plástico del material más blando. La mayoría de las superficies metálicas y cerámicas durante el deslizamiento, muestran clara evidencia de fluencia plástica, incluso algunas para materiales cerámicos frágiles. Las asperezas de contacto de los metales se deforman plásticamente incluso con las cargas más ligeras. En el caso de materiales frágiles con baja tenacidad a la fractura, el desgaste se produce por fractura frágil, en estos casos, en la zona desgastada hay fisuración [50].

Hay dos situaciones generales para el desgaste abrasivo, las cuales, se muestran esquemáticamente en la Figura 2.9. En el primer caso (a), la superficie superior es la más dura de dos superficies de rozamiento (abrasión de dos cuerpos), por ejemplo, en operaciones mecánicas, como esmerilado, corte y mecanizado; y en el segundo caso (b), la superficie dura

es un tercer cuerpo, generalmente una pequeña partícula de abrasivo, atrapada entre las otras dos superficies y lo suficientemente dura como para desgastar una o ambas superficies de contacto (abrasión de tres cuerpos), por ejemplo, en lapeado y pulido con abrasivo libre. En muchos casos, el mecanismo de desgaste al principio es adhesivo, lo que genera partículas de desgaste que quedan atrapadas en la interfaz, lo que finalmente resulta en un desgaste abrasivo de tres cuerpos [50, 51].

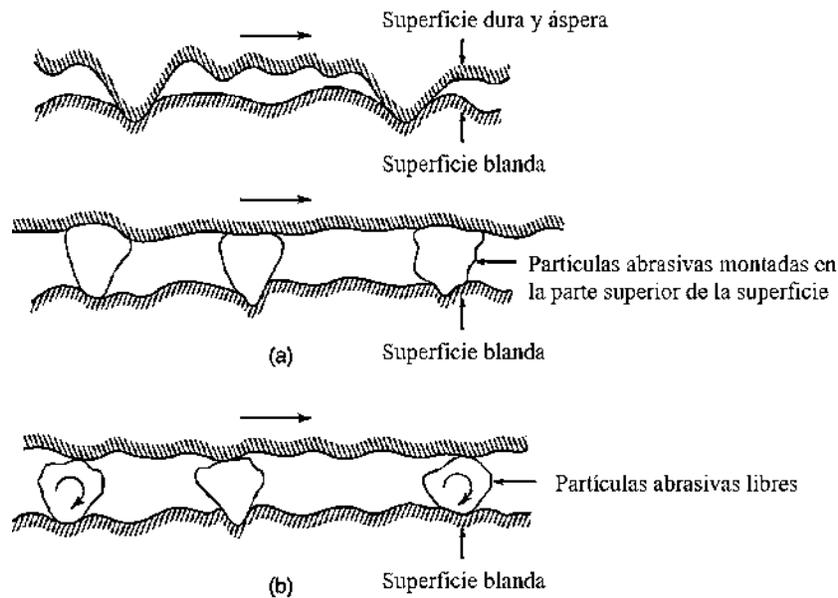


Figura 2.9. Esquemas de **a)** una superficie áspera y dura o una superficie con partículas abrasivas que se deslizan sobre una superficie más blanda, y **b)** partículas abrasivas libres atrapadas entre las superficies, con al menos una de las superficies más blanda que las partículas abrasivas [50].

En la mayoría de las situaciones de desgaste abrasivo, el rayado o surcamiento (principalmente de la superficie más blanda) se observa como una serie de surcos paralelos a la dirección de deslizamiento (arado). En la Figura 2.10 se muestra una micrografía de una superficie de acero inoxidable después del desgaste abrasivo por deslizamiento, contra la superficie de un muñón de acero inoxidable en presencia de partículas de alúmina en condiciones no lubricadas, en la cual se pueden observar surcamiento en la dirección de deslizamiento [50, 52].

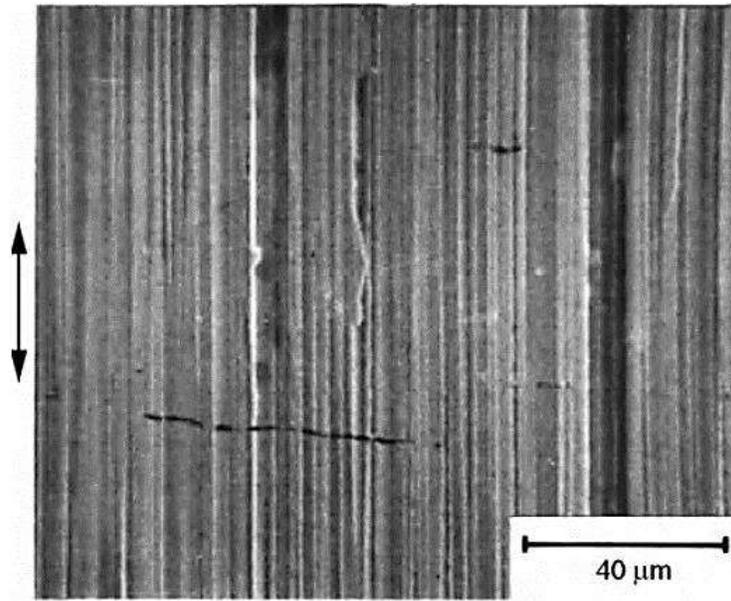


Figura 2.10. Micrografía por MEB de la superficie del eje de acero inoxidable AISI 303 después del desgaste abrasivo sin lubricación. La dirección de deslizamiento es a lo largo del eje vertical [52].

El efecto de la abrasión es significativo, particularmente en las áreas de equipos agrícolas, minería y de movimiento de tierras. La abrasión presenta problemas en muchos entornos de desgaste en un punto u otro, aunque al inicio puede no ser el mecanismo de desgaste principal. En cualquier tribosistema en el que el polvo y los residuos de desgaste no se controlen o no se puedan controlar, el desgaste abrasivo es finalmente un problema importante. Por otra parte, un estudio comparativo sobre el desgaste abrasivo de tres cuerpos en herramientas agrícolas de arado normales y herramientas de arado endurecidas superficialmente, fueron sometidas a ensayos de desgaste según la norma ASTM G65 [53], en donde los resultados experimentales demostraron que el principal parámetro encontrado es la carga aplicada, de entre los otros factores de control del desgaste abrasivo. El material de la herramienta de arado de superficie dura mostró una marcada resistencia al desgaste, en comparación con el material normal de la herramienta de arado[54].

Desgaste abrasivo por deformación plástica. La remoción de material de una superficie a través de la deformación plástica durante la abrasión, puede ocurrir por varios modos de deformación que incluyen el surcamiento, la formación de viruta y el corte (Figura 2.11).

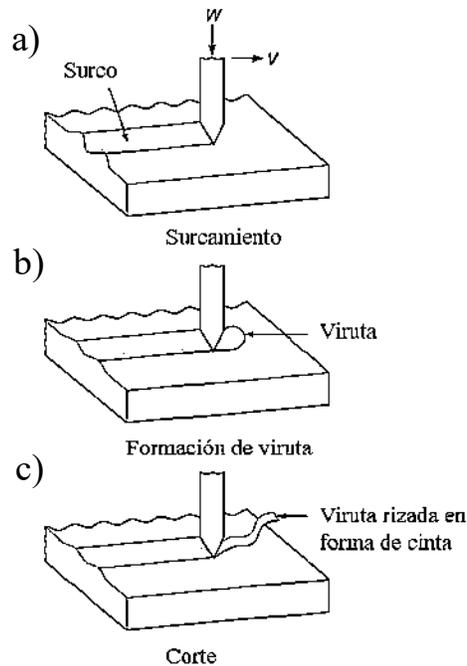


Figura 2.11. Esquemas de los procesos de desgaste abrasivo como resultado de la deformación plástica por tres modos de deformación [50].

El arado da como resultado una serie de surcos como resultado del flujo plástico del material más blando. En el proceso de arado (también llamado formación de crestas), el material se desplaza desde una ranura hacia los lados sin que se elimine el material, Figura 2.11.a). Sin embargo, después de que la superficie ha sido arada varias veces, la remoción de material puede ocurrir por un mecanismo de fatiga. Cuando se produce el arado, se forman crestas a lo largo de los lados de las ranuras, independientemente de si se forman o no partículas de desgaste. Estas crestas se aplanan y eventualmente se fracturan después de repetidos ciclos de carga y descarga [55]. El proceso de arado también causa deformación plástica por debajo de la superficie y puede contribuir a la nucleación de grietas superficiales y subsuperficiales [56]. Por otra parte, cargas y descargas (ciclo, fatiga) hacen que estas grietas y grietas preexistentes se propaguen (en el caso de las grietas subsuperficiales se propagan paralelas a la superficie a cierta profundidad) y se unan a las grietas vecinas que eventualmente generan el desprendimiento del material de la superficie dando lugar a finas plaquetas de desgaste. En metales muy blandos, como el indio y el plomo, la cantidad de residuos de desgaste producidos es pequeña, y el material deformado se desplaza a lo largo de los lados de la ranura. Este proceso de desgaste por arado no debe confundirse con la fatiga por contacto,

que desarrolla picaduras macroscópicas, lo cual es debido al inicio de grietas por fatiga bajo la superficie [50, 56].

Cuando se desarrolla una grieta por fatiga, ocurre debajo de la superficie, hasta que una región del metal se separa en cierta medida del metal base por la grieta y finalmente se desprende y se descascarilla. Un ejemplo típico se presenta en la pista de un rodamiento de bolas debido a la fatiga debajo de la superficie (Figura 2.12). Dado que los materiales en las aplicaciones de contactos rodantes suelen tener una superficie endurecida, la superficie podría volverse quebradiza. Por lo tanto, las grietas también pueden iniciarse en la superficie como resultado de los esfuerzos de tracción y provocar fatiga superficial [50].



Figura 2.12. Desprendimiento de una pista de rodamiento de bolas 52100 (designación básica de cinco dígitos) debido a la fatiga de debajo de la superficie [50].

2.8.1 Mecanismos de desgaste abrasivo.

Originalmente se pensó que el desgaste abrasivo por partículas o asperezas duras se parecía mucho al corte por una serie de máquinas herramienta o una lima. Sin embargo, un examen microscópico ha revelado que el proceso de corte solo es generado por los granos más afilados y que están involucrados muchos otros mecanismos más indirectos. Las partículas o los granos pueden eliminar material mediante microcorte, microfractura, extracción de

granos individuales o fatiga acelerada mediante deformaciones repetidas, como se ilustra en la Figura 2.13 [49, 57].

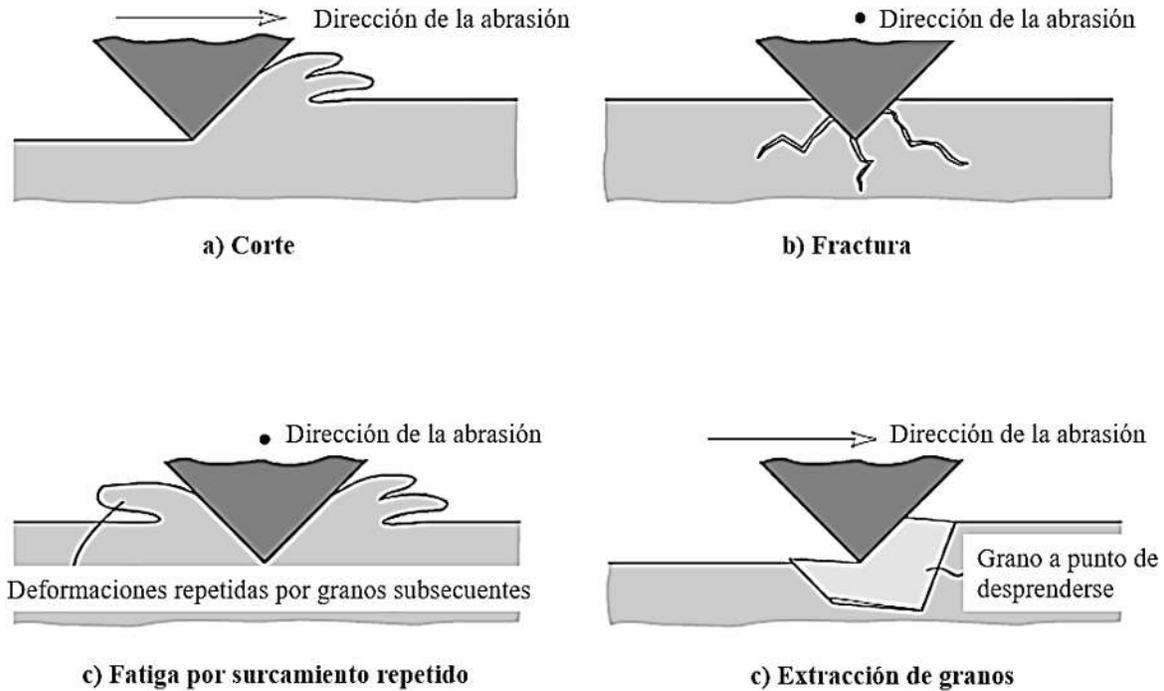


Figura 2.13. Mecanismos de desgaste abrasivo: microcorte, fractura, fatiga y arranque de grano [57].

El primer mecanismo ilustrado en la Figura 2.13.a), el corte, representa el modelo clásico en el que un grano afilado o una aspereza dura cortan la superficie más blanda. El material que se corta se elimina como residuos de desgaste. Cuando el material desgastado es quebradizo, por ejemplo, la cerámica, se puede producir la fractura de la superficie desgastada (Figura 2.13.b). En este caso, los residuos de desgaste son el resultado de la convergencia de grietas. Cuando un material dúctil es desgastado por un grano desafilado, es poco probable que se corte y la superficie desgastada se deforma repetidamente (Figura 2.13.c). En este caso, los residuos de desgaste son el resultado de la fatiga del metal. El último mecanismo ilustrado (Figura 2.13.d) representa el desprendimiento o extracción de granos. Este mecanismo se aplica principalmente a las cerámicas donde el límite entre los granos es relativamente débil, por lo que en este mecanismo, todo el grano se pierde como residuos de desgaste [49].

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La Figura 3.1 presenta el diagrama de flujo de la metodología del desarrollo experimental para el presente proyecto.

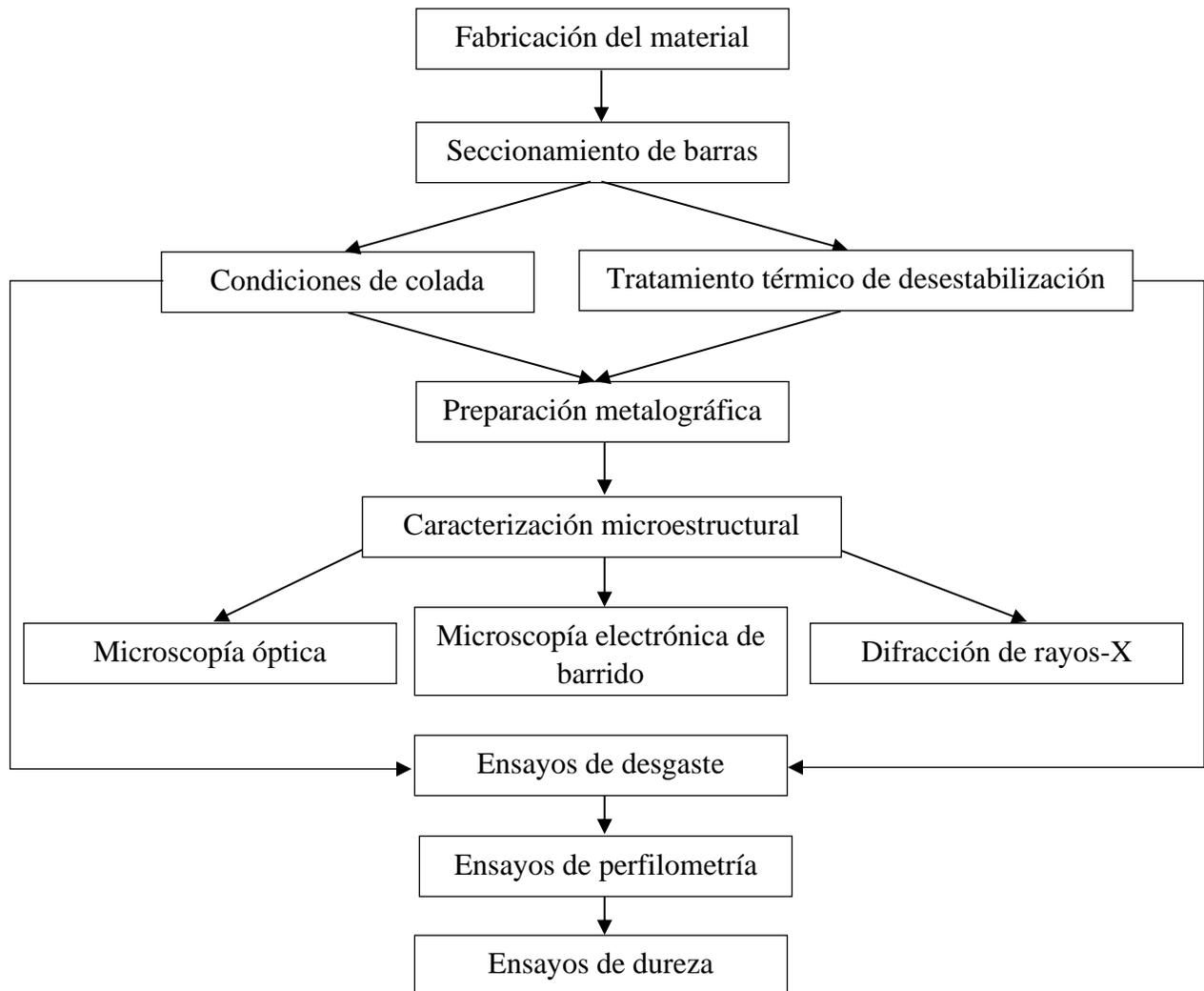


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

3.1. Fabricación del material

Para el presente estudio se utilizaron 4 composiciones; en las cuales se usaron cantidades fijas de Mo, Ni, Si y C. En el caso del Cr, se realizaron adiciones de 11 y 17% en peso para evaluar el efecto de este elemento cuando se realiza la adición simultánea de 3% V y 3% W en peso. Estas variaciones dieron origen a las 4 composiciones que se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composiciones químicas nominales de las aleaciones objeto de estudio (% en peso).

Aleación	Fe	Cr	Mo	Ni	Si	V	W	C
1	Bal.	11.0	1.0	1.0	2.0	-	-	3.0
2	Bal.	11.0	1.0	1.0	2.0	3.0	3.0	3.0
3	Bal.	17.0	1.0	1.0	2.0	-	-	3.0
4	Bal.	17.0	1.0	1.0	2.0	3.0	3.0	3.0

Las aleaciones objeto de estudio se fabricaron por medio de fundición en un horno de inducción con capacidad de 30 kg y se vaciaron en moldes de arena para obtener barras de sección rectangular de 25 x 12 mm y 250 mm de longitud.

La fabricación del material se llevó a cabo dentro del laboratorio de fundición en el Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales; para la fusión del material se utilizó un horno de inducción con capacidad para 30 kg (Figura 3.2). Se utilizaron materiales de alta pureza y ferroaleaciones para obtener 4 coladas de 4 kg cada una.



Figura 3.2. Horno de inducción con capacidad de 30 kg utilizado para la fusión de las aleaciones de hierro.

El material base para la fabricación de las diferentes aleaciones fue una aleación de hierro con 4 % de carbono conocida como arrabio o metal Sorel[®]. La composición de esta ferroaleación se muestra en la Tabla 3.2, cabe señalar que durante la refusión de esta aleación se pierde cierto porcentaje de carbono (descarburación) por oxidación, lo cual en combinación con la adición de los diferentes aleantes permite obtener un contenido de carbono final de alrededor de 3% en peso.

Tabla 3.2. Composición de la aleación Sorel.

Elemento	C	S	P	Si	Mn	Fe
% en peso	3.99	0.005	0.007	0.168	0.008	95.822

En el caso de las adiciones de Cr, Ni y Si, estas se realizaron mediante el uso de elementos de alta pureza (rango de pureza de ferroaleantes 99.6-99.9%). Para el caso del Mo, V y W, las adiciones se realizaron mediante ferroaleaciones cuyas composiciones se muestran en la Tabla 3.3. Para el caso de la aleación con 17% Cr 3% V y 3% W fue necesario adicionar cierta cantidad de Cr en forma de ferroaleación debido a que el elevado contenido de

elementos aleantes reducía el contenido de carbono de forma considerable. La composición del ferro-cromo se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Composiciones químicas de las ferroaleaciones utilizadas en % de peso:

Composición de ferro-molibdeno (Fe-Mo).

Elemento	C	P	Cu	S	Si	Mo	Fe
% en peso	0.10	0.03	0.30	0.03	0.90	61.10	Bal.

Tabla 3.4. Composición de ferro-vanadio (Fe-V).

Elemento	V	Fe
% en peso	81.0	Bal.

Composición de ferro-tungsteno (Fe-W).

Elemento	Sb	Sn	As	Cu	Si	Pb	P	S	Mn	W	Fe
% en peso	0.03	0.063	0.05	0.144	0.61	0.005	0.040	0.04	0.12	76.68	Bal.

Composición de ferro-cromo (Fe-Cr)

Elemento	C	S	P	Si	Cr	Fe
% en peso	8.43	0.04	0.03	0.43	63.02	Bal.

Las ferroaleaciones, ofrecen un menor costo en comparación con elementos en estado puro, además de presentar un punto de fusión más bajo. Al utilizar ferroaleaciones o alguna aleación para fundición, se requiere realizar un balance de carga de composición química, el cual asegura teóricamente que se obtendrá la aleación con la composición específica deseada, en comparación con el uso de elementos puros, donde solo se agrega el respectivo porcentaje en peso de cada elemento.

3.1.1 Balance de carga

El balance de carga es el cálculo del peso de elementos en base al porcentaje nominal de la aleación, este cálculo considera porcentaje de pérdidas y el porcentaje del elemento de interés en las de ferro-aleaciones (Tabla 3.7).

Tabla 3.4. Fracción de elementos de aleación obtenidos de las ferro-aleaciones.

Fe-Mo (61.1% Mo)	Mo
65.57g	40g
Fe-V (81.0% V)	V
148.1g	120g
Fe-W (78.68% W)	W
156.6g	120g
Fe-Cr (8.43% C)	C
113.6g	9.54g

Para el balance de la carga se tomaron en consideración las pérdidas de material en valores de porcentaje con respecto al peso a adicionar los cuales son de 15% para el Cr, 10% para el Mo, 10% para el Si, 5% para el V y 5% para el W. Esto de acuerdo con datos estadísticos de coladas anteriores. Las pérdidas consideradas para el cálculo son generalmente debido a la oxidación. El balance de carga para las 4 coladas se muestra en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Balance de carga en base a 4 kg para las 4 aleaciones.

Colada 1, Composición deseada 11% Cr, 1% Mo, 1% Ni, 2% Si (% en peso) y Fe balance								
	Cr	Fe-Mo	Ni	Si	Fe-V	Fe-W	Sorel	Fe-Cr
Peso en gramos	440	65.57	40	80	0	0	3400	0
Perdidas	15%	10%	0	10%	0	0	0	0
Total, en g.	506	72.1	40	88	0	0	3400	0
Colada 2, Composición deseada 11%Cr, 1%Mo, 1%Ni, 2% Si, 3%V, 3%W (% en peso) y Fe balance								
	Cr	Fe-Mo	Ni	Si	Fe-V	Fe-W	Sorel	Fe-Cr
Peso en gramos	440	65.57	40	80	148.1	156.6	3160	0
Perdidas	15%	10%	0	10%	5%	5%	0	0
Total, en g.	506	72.1	40	88	155.5	164.4	3160	0
Colada 3, Composición deseada 17% Cr, 1% Mo, 1% Ni, 2% Si (% en peso) y Fe balance								
	Cr	Fe-Mo	Ni	Si	Fe-V	Fe-W	Sorel	Fe-Cr
Peso en gramos	680	65.57	40	80	0	0	3160	0
Perdidas	15%	10%	0	10%	0	0	0	0
Total, en g.	782	72.1	40	88	0	0	3160	0

Colada 4, Composición deseada 17%Cr, 1%Mo, 1%Ni, 2%Si, 3%V, 3%W (% en peso) y Fe balance								
	Cr	Fe-Mo	Ni	Si	Fe-V	Fe-W	Sorel	Fe-Cr
Peso en gramos	603.9	65.57	40	80	148.1	156.6	2920	113.6
Perdidas	15%	10%	0	10%	5%	5%	0	0
Total, en g.	710.5	72.1	40	88	155.5	164.4	2920	113.6

Como se mencionó anteriormente en el caso de la colada 4 se utilizó la adición de Fe-Cr para aumentar el contenido de carbono y obtener la composición nominal deseada. Lo anterior fue debido a que la cantidad de elementos aleantes como el Cr, V y W disminuyeron el porcentaje total de Fe, por lo que se requirió utilizar otra fuente de carbono adicional al sorel para obtener el 3% de carbono en la aleación.

3.1.2 Elaboración del molde.

El molde se diseñó para obtener 3 barras de sección transversal rectangular de 25 x 12 mm y 250 mm de longitud por colada, para lo cual se utilizó un modelo de acero con la geometría y dimensiones requeridas de las barras a obtener (Figura 3.3), éste consta de una parte cilíndrica de mayor tamaño en su otro extremo el cual tiene la función de alimentador y mazarota, sus dimensiones son 40 mm de radio y 150 mm de longitud.



Figura 3.3. Modelo metálico para moldeo en arena.

Se elaboró el molde con arena sílica (SiO_2) de granulometría 50/60, la cual fue endurecida mediante el uso resinas fenólicas uránicas, a este sistema de resinas se le conoce como “PEP SET”, el cual consta de 3 componentes de resinas (A, B y catalizador), estos se agregan en

base a cierto porcentaje en peso de arena; para el componente A y B se agrega el 1.8% del peso total de la arena, de ese porcentaje (1.8) 55% será de A y 45% de B, mientras que el catalizador es el 6% del peso de A.

Procedimiento: Se mezcló el catalizador más el componente A, se agregó a la arena y se batió por aproximadamente 1 min hasta que toda la arena se observe húmeda y sin grumos, posteriormente se agregó el componente B y se batió nuevamente la arena por aproximadamente 2 minutos (la figura 3.4 muestra parte de este proceso), una vez mezclado todo se tiene un tiempo aproximado de 3 a 5 min para el moldeo.

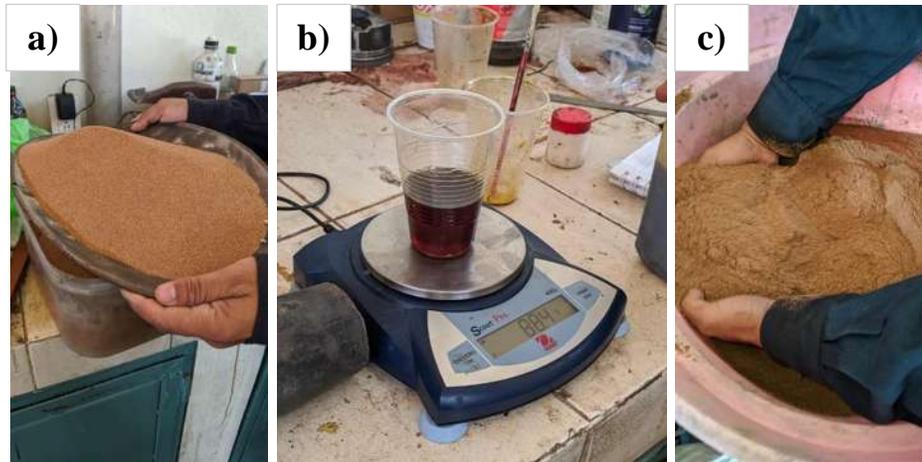


Figura 3.4. Etapas de preparación de la arena para el moldeo. **a)** y **b)** Pesado de la arena y resina respectivamente; **c)** Mezclado de la arena.

Una vez mezclada la arena se agregó una pequeña cantidad en una caja metálica cuadrada de 150 mm y una longitud de 300 mm, la arena vaciada se apisonó hasta alcanzar una capa ya apisonada de arena de aproximadamente 25 mm, se colocaron los modelos dentro de la caja para posteriormente agregar capas de arena de 50 mm, se apisonó entre cada capa hasta llenar la caja de arena. Se dejó endurecer parcialmente para facilitar la extracción de los modelos metálicos, obteniendo así el negativo del modelo dentro de la caja de arena.

3.1.3 Fundición.

Se cargó un crisol de carburo de silicio con sorel (aleación de hierro con 4% de carbono) en el horno de inducción y se procedió a realizar su fusión (Figura 3.5). Una vez fundido se agregó polvo escorificante; para las aleaciones base se agregaron los demás elementos en el siguiente orden: Si se agregó en porciones pequeñas para asegurar su disolución, Ni se adicionó la cantidad total en un solo agregado, Cr en pequeñas cantidades hasta la mitad del total a agregar, mientras se revolvía con cada adición (Figura 3.6), ferro-molibdeno se adicionó en un solo agregado y el resto del Cr en pequeñas cantidades dando tiempo a la disolución de cada una de las adiciones.



Figura 3.5. Crisol cargado con metal Sorel en proceso de fundición.

Para las aleaciones que contienen V y W se adicionaron en el siguiente orden: Si, Ni, Cr, ferro-molibdeno (el procedimiento del agregado fue como lo ya explicado anteriormente), ferro-vanadio la mitad del contenido, el resto del cromo en pequeñas cantidades, el resto del ferro-vanadio en pequeñas cantidades y el ferro-tungsteno en dos agregados dando tiempo a la disolución de cada uno de los elementos.

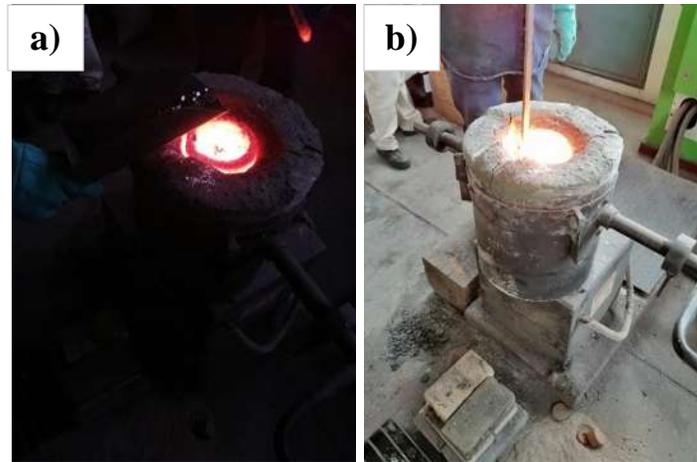


Figura 3.6. Proceso de agregado de elementos. a) Adición de Cr en pequeñas cantidades; b) Incorporación del Cr.

Una vez líquido todo el metal se agregó polvo escorificante, se extrajo la escoria formada y a una temperatura aproximada de 1500 °C se procedió a vaciar en los moldes de arena (Figura 3.7).



Figura 3.7. Vaciado del metal fundido 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 (Figura 3.8).



Figura 3.8. Toma de la muestra para análisis químico durante el vaciado.

Una vez solidificado el material se extrajeron las barras destruyendo el molde de arena.

3.2. Seccionamiento de las barras.

Para el seccionamiento del material fue utilizado un disco abrasivo marca Astromex montado en una cortadora metalográfica Buehler® modelo AbrasiMet 250 (Figura 3.9), provista de un dispositivo para el bombeo de líquido refrigerante. El uso de este líquido evita el calentamiento excesivo durante el corte, lo que pudiera provocar una alteración en la microestructura del material.



Figura 3.9. Cortadora metalográfica Buehler modelo AbrasiMet 250.

Se obtuvieron muestras de 10 x 10 x 10 mm para caracterización metalográfica y muestras de 12 x 25 x 50 mm para ensayos de desgaste abrasivo, las cuales se muestran en la Figura 3.10 después del corte.

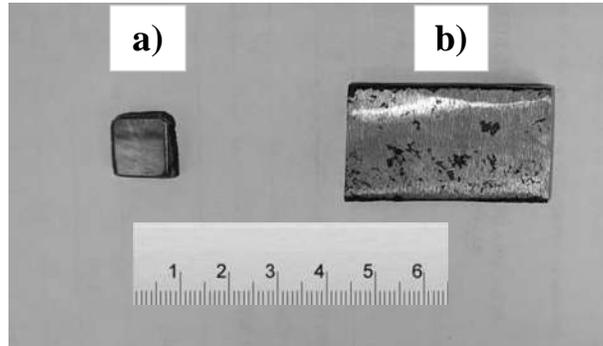


Figura 3.10. Muestras seccionadas para: **a)** caracterización metalográfica y **b)** ensayos de desgaste abrasivo.

3.3. Tratamiento térmico.

Los tratamientos térmicos de desestabilización se llevaron a cabo en una mufla de calentamiento por medio de resistencia eléctrica marca Carbolite (Figura 3.11) en atmósfera de aire.



Figura 3.11. Horno eléctrico marca Carbolite.

El tratamiento consistió en calentar las muestras a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, hasta una temperatura de 900 °C con un tiempo de permanencia de 45 minutos y un posterior enfriamiento al aire.

3.4. Preparación metalográfica.

Las muestras fueron sometidas a desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio de granos 80, 150, 240, 320, 400, 600, 1000, 1500 y 2000 utilizando una pulidora de la marca Buehler® modelo MetaServ 250 (Figura 3.12). Posteriormente fueron sometidas a un pulido utilizando un paño de nylon, lubricante y pasta de diamante de 6 µm como abrasivo. Finalmente se procedió a un pulido más fino con pasta de diamante de 1 µm. Las muestras pulidas fueron atacadas con la solución reactiva Villela (2.5 ml de HCl, 0.5 gramo de ácido pícrico y 50 ml de etanol) por un tiempo de 8 segundos, para revelar la microestructura. Un segundo grupo de muestras fueron sometidas a ataque profundo con una solución de 50 ml de FeCl₃, 20 ml de HCl y 930 ml de etanol por un tiempo de 24 hrs, éste reactivo corroe fuertemente la matriz y no daña los carburos, con lo cual se obtiene un alto contraste en el microscopio óptico del cual se obtienen las imágenes que se utilizarán para la cuantificación del volumen de carburo, cabe señalar que el ataque profundo solo se realizó a las muestras en condiciones de colada.



Figura 3.12. Pulidora marca Buehler modelo MetaServ 250 utilizada para el desbaste y pulido de las muestras con paño de nylon y pasta de diamante.

3.5. Caracterización microestructural.

La caracterización del material en condiciones de colada y después del tratamiento térmico de desestabilización, se realizó mediante el uso de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), así como la identificación de fases por medio de difracción de rayos-X (DRX).

La MO se llevó a cabo en un microscopio de la marca Nikon modelo Epiphot 300 (Figura 3.13) con 50, 100, 200 y 500 X de magnificación.



Figura 3.13. Microscopio marca Nikon modelo Epiphot 300.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido se realizó en un microscopio de la marca JEOL modelo 7600 (Figura 3.14) operado a 15 kV para observar las diferentes fases a mayor magnificación, además de realizar mapeos y análisis químico puntual por medio de espectroscopía de energía dispersiva (EDS), así mismo, se observó la microestructura por medio de electrones retrodispersados para observar un mayor contraste.



Figura 3.14. Microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo 7600.

Se realizaron ensayos de DRX para la identificación y cuantificación de las fases presentes en la aleación de acuerdo con los picos característicos de difracción de cada una de las fases de acuerdo con la técnica descrita por Kim [58]; la técnica implica rotar (360°) e inclinar la muestra alrededor del haz de rayos-X incidente, de manera que cada grano en la superficie de la muestra sin importar su orientación contribuya a la intensidad de difracción (Figura 3.15).



Figura 3.15. Difractómetro de rayos-X indicando la rotación de la muestra para el método de cuantificación de fases.

Una vez obtenidos los difractogramas se aplican distintas ecuaciones (las cuales se presentan a continuación) que explican la relación teórica entre la cantidad de austenita retenida y las relaciones de intensidad de los picos de difracción características de austenita y martensita/ferrita.

$$I_{hkl} = K(FF^*)(LPF) m e^{-2M} A(\theta) V_i/v_i^2 \quad \dots \text{EC. 3.1}$$

$$K' = K \times A(\theta). \quad \dots \text{EC. 3.2}$$

$$I_{hkl} = K' (\Sigma R_{hkl}) V_i. \quad \dots \text{EC. 3.3}$$

$$\Sigma I_\alpha = K' (\Sigma R_\alpha) V_\alpha \quad \dots \text{EC. 3.4}$$

$$\Sigma I_\gamma = K' (\Sigma R_\gamma) V_\gamma. \quad \dots \text{EC. 3.5}$$

$$V_\alpha + V_\gamma + V_c = 1. \quad \dots \text{EC. 3.6}$$

$$V_\gamma = \frac{1 - V_c}{1 + (\Sigma I_\alpha / \Sigma I_\gamma) (\Sigma R_\gamma / \Sigma R_\alpha)}. \quad \dots \text{EC. 3.7}$$

I_{hkl} = Intensidad de una línea de difracción particular de una fase en una muestra plana.

K = Constante de proporcionalidad.

FF^* = Factor de estructura de la celda unitaria de la fase de interés.

LPF = Factor de polarización de Lorentz.

m = Multiplicidad, planos hkl de la celda unitaria.

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

$A(\theta)$ = Factor de absorción.

V_i = Fracción volumétrica de la fase.

v_i = Volumen de la celda unitaria.

$$R_{hkl} = FF^*(LPF)m e^{-2M}/v_i^2$$

Este ensayo se realizó para cada muestra en un difractómetro de la marca Bruker® modelo D8 Advance, el cual se muestra en la Figura 3.16, utilizando radiación Cu - $K\alpha$ en un rango angular 2θ de 20° a 100° .



Figura 3.16. Difractómetro de rayos-X marca Bruker® modelo D8 Advance.

3.6 Cuantificación del volumen de carburos.

Se realizó un ataque profundo con una solución de 50 ml de FeCl_3 , 20 ml de HCl y 930 ml de etanol por un tiempo de 24 h a las muestras en condiciones de colada; el reactivo aplicado degradó en gran medida a la fase matriz del material, dejando a los carburos expuestos, con lo cual se tomaron un número considerable de imágenes de las diferentes muestras y en distintas zonas por medio de microscopía óptica. Las imágenes fueron procesadas mediante el software SigmaScan Pro para el posterior conteo y medición del volumen de carburos en el material (Figura 3.17).

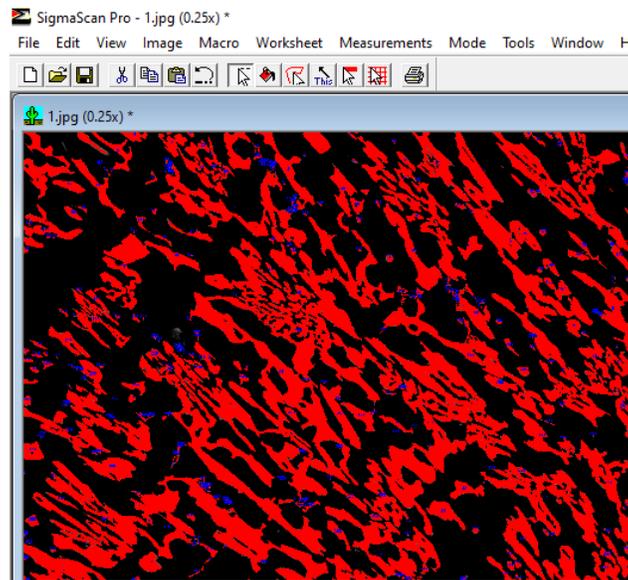


Figura 3.17. Imagen obtenida del microscopio óptico a 500x de la muestra 11Cr aleado dentro del programa SigmaScan Pro ya procesada.

3.7. Ensayos de desgaste.

Los ensayos de desgaste abrasivo fueron aplicados a las muestras en condiciones de colada y tratamiento térmico para 2 cargas (54 y 130 N), de acuerdo con la norma ASTM G65 [53], utilizando un disco de caucho girando a una velocidad de 200 rpm con arena sílica de granulometría 50/60 como elemento abrasivo. La Figura 3.18.a) muestra un esquema del

ensayo y la Figura 3.18.b) muestra el ensayo realizado en el equipo del laboratorio con una carga de 130 N.

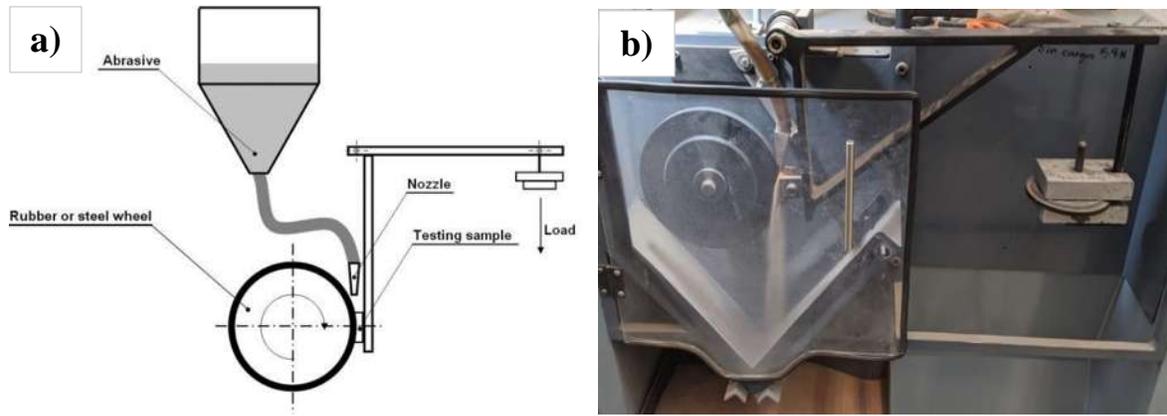


Figura 3.18. a) Diagrama esquemático de la prueba de abrasión ASTM G65 [53]. b) Ensayo de desgaste con una carga de 130 N.

La imagen de la Figura 3.19 obtenida por medio de microscopía electrónica de barrido, muestra la geometría de los granos de la arena sílica utilizada en el ensayo de desgaste abrasivo.

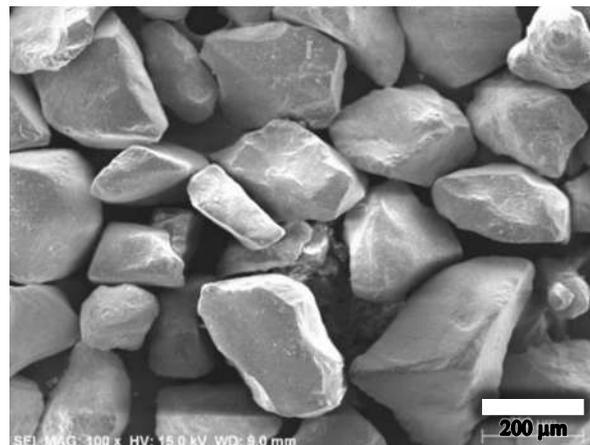


Figura 3.19. Micrografía por MEB de arena sílica (SiO_2) usada en los ensayos de desgaste.

3.8. Ensayos de perfilometría.

Las muestras sometidas al ensayo de desgaste abrasivo fueron analizadas mediante el uso de un perfilómetro óptico 3D marca Nanovea® (Figura 3.20), donde se realizó la medición del volumen de material perdido en mm^3 , así como la obtención de diferentes perfiles de rugosidad.

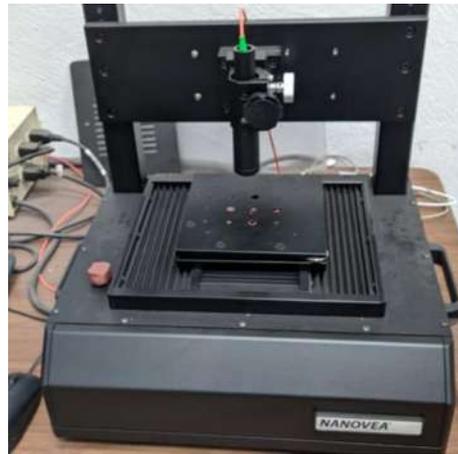


Figura 3.20. Perfilómetro marca Nanovea.

3.9. Dureza.

La dureza general de las aleaciones en condiciones de colada y tratamiento térmico fue medida mediante un durómetro de la marca Nanovea en escala Vickers (Figura 3.21.a) con una carga aplicada de 10 kg durante 15 segundos. Se realizó un total de 10 indentaciones por muestra de las cuales se obtuvo una desviación estándar. La prueba se realizó acorde a la norma ASTM E92 [59].

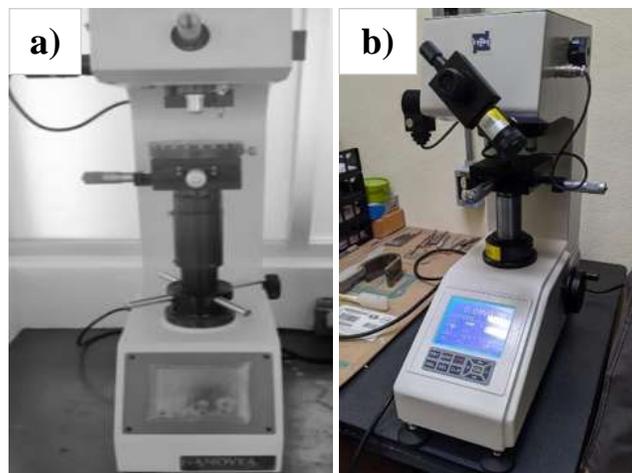


Figura 3.21. a) Durómetro Vickers marca Nanovea. b) Microdurómetro Vickers marca Time.

Por otra parte, se obtuvo la microdureza en la fase matriz. Para tal efecto las muestras fueron preparadas por metalografía y atacadas con el reactivo Villela, se utilizó el microdurómetro mostrado en la Figura 3.21.b), en escala Vickers (HV_{100}) con una carga aplicada de 100 g por un tiempo de 10 s.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos que se realizaron en las muestras de las 4 aleaciones en condiciones de colada y tratamiento térmico; además se discute con resultados obtenidos por otros investigadores en este tipo de hierros.

4.1 Análisis termodinámico.

En primera instancia, se realizaron predicciones termodinámicas mediante el software JMatPro versión 12.4 (Figura 4.1), los cuales, en base a su composición química, muestran las distintas fases que pudieran llegar a formarse a diferente temperatura con determinada composición química en condiciones de equilibrio (enfriamientos extremadamente lentos).

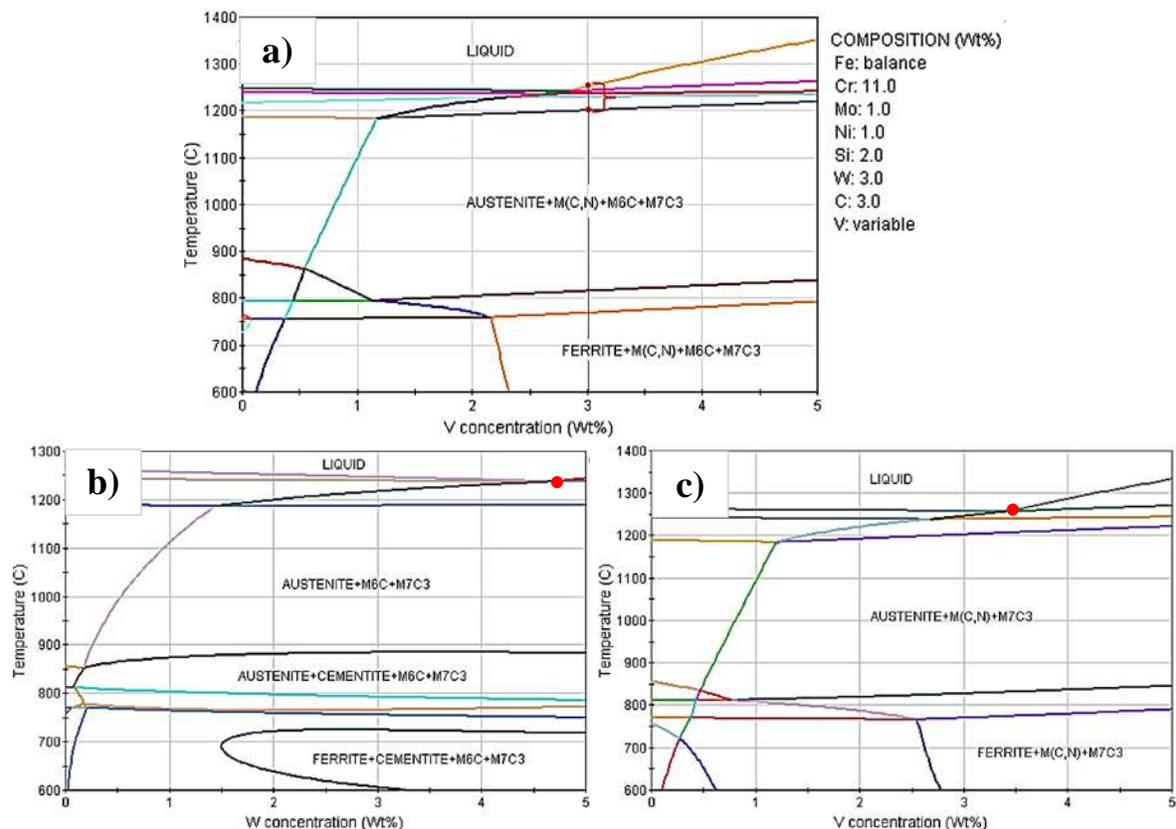


Figura 4.1. Cálculos termodinámicos con el software JMatPro, realizados para la composición química fija de 11 Cr, 1.0 Mo, 1.0 Ni, 2.0 Si y 3.0 C variando a) 3.0 W y V variable, b) Sin V y W variable y c) Sin W y V variable.

En la Figura 4.1.a), se observa la predicción de fases con la adición simultánea de W y V variable, en donde con un porcentaje de 3 % de V se da lugar a una reducción del rango de solidificación o el punto de fusión más bajo, el cual corresponde a un punto eutéctico donde durante la solidificación se da lugar a la formación de la fase matriz la cual es austenita y los diferentes carburos de manera simultánea a partir del líquido, lo que genera una menor segregación, generando un material con una estructura más fina y composición uniforme, por lo que la austenita generada no está sobresaturada en elementos aleantes debido a la formación de los distintos carburos, lo cual fue favorecido por el contenido de Si, además, se observa la presencia de los carburos MC y M_6C correspondientes al V y W respectivamente, con el agregado de 3 % de V y 3 % W en la aleación.

Por otra parte, la Figura 4.1.b) en donde no se tiene la presencia de V se requeriría un mayor contenido de W para alcanzar el punto eutéctico (señalado con el punto rojo), y favorecer a la formación del carburo W_6C , ya que este carburo no tiene presencia para contenidos menores del 4% de W [3], a pesar de que el diagrama indica la presencia de este carburo con menores contenidos, por lo que con el 3 % de W utilizado no es probable obtener este carburo. Mientras que en la Figura 4.1.c), en donde no se tiene la presencia de W el punto eutéctico se desplaza hacia la izquierda del diagrama debido al contenido de V, sin embargo de igual manera que el caso anterior se requeriría un contenido mayor al 3 % de V para alcanzar la composición eutéctica, por lo que con ese contenido del 3 % se formaría en primera instancia la fase austenita, donde por la regla de la palanca quedaría sobre saturada en elementos aleantes, cabe destacar que el carburo VC solo se presenta para contenidos mayores al 4.9 % de V [4], por lo que en este caso no se daría lugar a la formación de este carburo con este contenido de V. De acuerdo con lo anteriormente descrito, se puede reconocer que la adición simultánea de V y W favorece la formación de sus respectivos carburos (VC y W_6C).

La Figura 4.2 muestra la predicción de fases para las diferentes composiciones nominales utilizadas para este proyecto (Tabla 3.1) en condiciones de equilibrio. Cabe señalar que el porcentaje de cada una de las fases obtenidas experimentalmente puede variar en comparación con las fases de equilibrio debido a la diferencia en condiciones de enfriamiento. En la Figura 4.2.a) se observa que las fases presentes para la aleación base con 11% Cr son principalmente austenita y carburo M_7C_3 hasta la temperatura aproximada de

850 °C, donde se presenta la cementita y ferrita correspondiente a la transformación de la austenita en perlita; mientras que para la aleación 11 Cr con V y W (Figura 4.2.b) se tiene la presencia de austenita, carburos M_7C_3 , M_6C y MC .

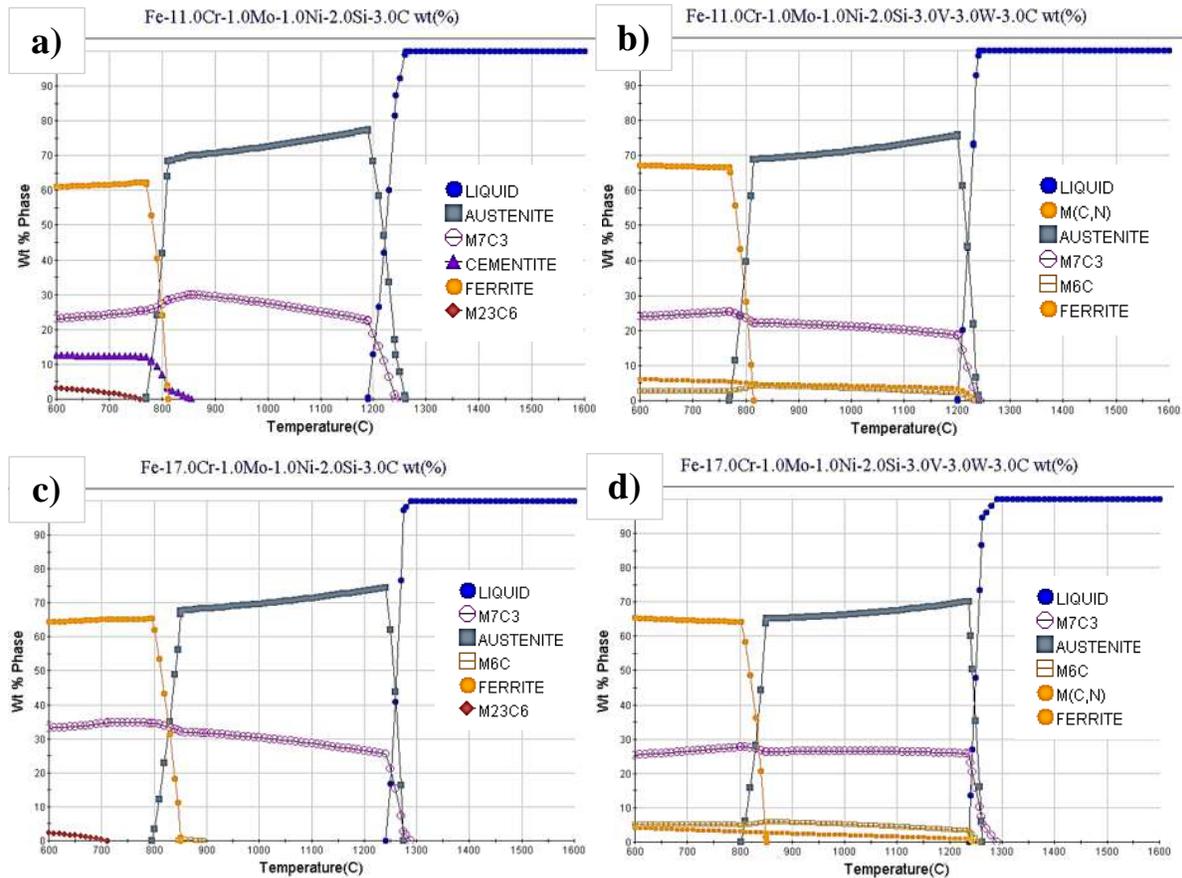


Figura 4.2. Predicción de fases por cálculos termodinámicos obtenidos mediante el software JMatPro V.12.4. **a)** 11Cr base, **b)** 11Cr aleado, **c)** 17Cr base y **d)** 17Cr aleado.

La aleación 17 Cr base (Figura 4.2.c) presenta las mismas fases de equilibrio austenita y carburos M_7C_3 con la diferencia de que la aleación 11 Cr base de presentar un mayor volumen de carburos y se aprecia la ausencia de cementita.

Finalmente, la gráfica correspondiente a la aleación 17 Cr aleado (Figura 4.2.d) muestra la formación prácticamente de manera simultánea de la fase austenita y carburos, dentro de los cuales se tiene un alto volumen de carburos del tipo M_7C_3 (mayor al de las otras aleaciones), estos se muestran estables a diferentes temperaturas, también se observa la presencia de

carburos del tipo MC y M_6C , los cuales corresponde a los carburos de V y W respectivamente; con lo cual, se muestra que con la adición simultanea de V y W es posible la formación de los carburos W_6C y VC con adiciones menores a las reportadas.

4.2. Composición química de las aleaciones.

Siguiendo el desarrollo experimental se realizó el análisis químico de las 4 aleaciones; las muestras analizadas se obtuvieron durante el proceso de vaciado, las cuales fueron solidificadas rápidamente para evitar la segregación de los elementos aleantes, y así, obtener un resultado más confiable. Los resultados del análisis químico efectuado por medio de espectroscopía de chispa se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resultados de análisis químico (% en peso).

Aleación	Fe	Cr	Mo	Ni	Si	V	W	C
1	Bal.	11.72	0.965	0.857	2.142	-	-	3.175
2	Bal.	12.03	0.954	0.874	2.148	2.690	2.809	2.915
3	Bal.	17.27	0.868	0.701	2.234	-	-	2.743
4	Bal.	17.51	0.833	0.765	2.130	2.599	2.780	2.695

De la tabla 4.1 se puede apreciar muy poca variación en los elementos base (Cr, Mo, Ni, Si y C) de tal manera que se podrán atribuir los cambios microestructurales a las adiciones de V y W para cada par de aleaciones (17Cr y 11Cr).

4.3. Microestructura.

Se caracterizaron las muestras por medio de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X para identificar y corroborar las fases observadas en las predicciones termodinámicas en las muestras en condiciones de colada, así como para observar los cambios en la microestructura de las muestras tratadas térmicamente; los resultados se presentan a continuación.

4.3.1 Microestructura en condiciones de colada

La microestructura de las aleaciones en condiciones de colada por microscopía óptica a un aumento de 200 x se muestra en la Figura 4.3.

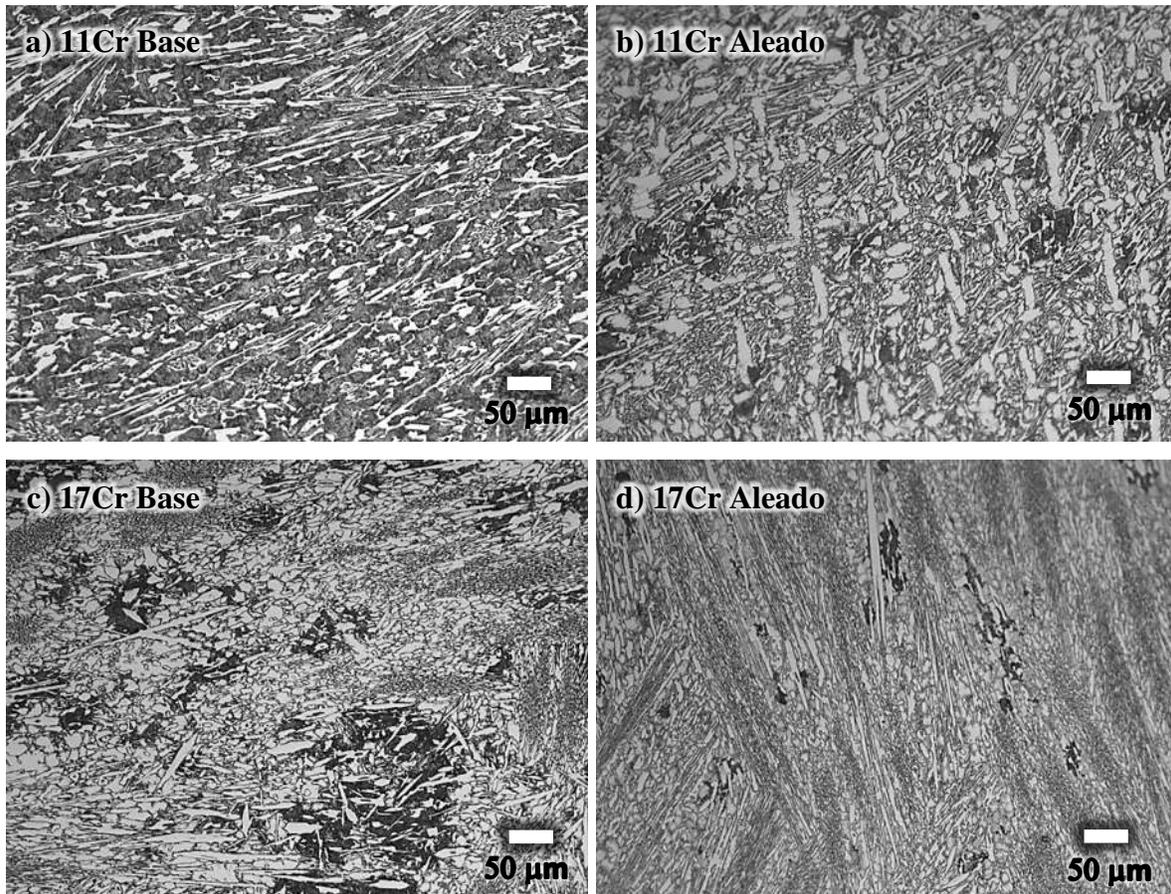


Figura 4.3. Imágenes del microscopio óptico de las 4 aleaciones en condiciones de colada atacadas con el reactivo Villela.

Haciendo una comparación visual de las imágenes del microscopio óptico se pueden observar claras diferencias, como son un refinamiento de la microestructura en ambas muestras que contienen V y W con respecto a las muestras base. Este refinamiento se atribuye al efecto del vanadio como es reportado en la literatura en un diagrama cuaternario Fe-Cr-C-V [7], en el cual el vanadio afectó el proceso de solidificación; con un aumento del contenido de vanadio, la composición de la aleación se acerca a la composición eutéctica, provocando una

disminución del intervalo de temperatura de solidificación y por lo tanto, cambiando también la fracción de volumen, el tamaño y la morfología de las fases presentes; como resultado de la adición de vanadio en la aleación, se favorece la aparición de una estructura más fina que se manifiesta por el ancho reducido de los brazos dendríticos y el tamaño reducido del carburo eutéctico M_7C_3 , además, la fracción de volumen de las fases cambiará, es decir, la fracción de la fase primaria disminuirá y la cantidad de carburo M_7C_3 aumentará, eso conforme a lo reportado [7]. Así mismo, en el caso de las aleaciones con adición de V y W, se da lugar a la formación de carburos formados mayoritariamente por estos elementos, lo que también tiene cierto impacto sobre la morfología del carburo eutéctico, además de la transformación de la matriz austenítica debido al efecto de estos elementos sobre la templabilidad y la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s . Sin embargo, la identificación de estas fases se muestra posteriormente en micrografías a mayor magnificación obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, dado que a esta magnificación no es posible conseguir identificar las fases presentes.

Las micrografías por medio del microscopio electrónico de barrido se muestran en la Figura 4.4, para observar a mayor magnificación la microestructura y así continuar con la identificación de las fases en cada una de las aleaciones. De la Figura 4.4.a), se puede identificar por su morfología, una matriz perlítica donde se pueden observar las capas de las dos fases que la componen (capas alternas de ferrita y cementita)[60]. La matriz perlítica se asocia al alto contenido de Si, del cual se sabe que es un estabilizador de la fase ferrita, ya que este elemento reduce la solubilidad del carbono en la austenita e incrementa la temperatura de transformación eutectoide. Se ha reportado que para este tipo de hierros, un contenido de más de un 1.5% en peso de Si promueve la formación de una matriz perlítica [35, 61]. Cabe señalar que una matriz perlítica no presenta una buena resistencia al desgaste, pero la adición de este elemento en las aleaciones objeto de estudio se realizó con la finalidad de reducir la solubilidad del carbono en la matriz, y por lo tanto disponer de una mayor cantidad de carbono para la formación de carburos, además, la reducción de la cantidad de carbono en la austenita puede ser favorable bajo ciertas condiciones, ya que puede reducir su estabilidad y obtener una estructura martensítica de colada.

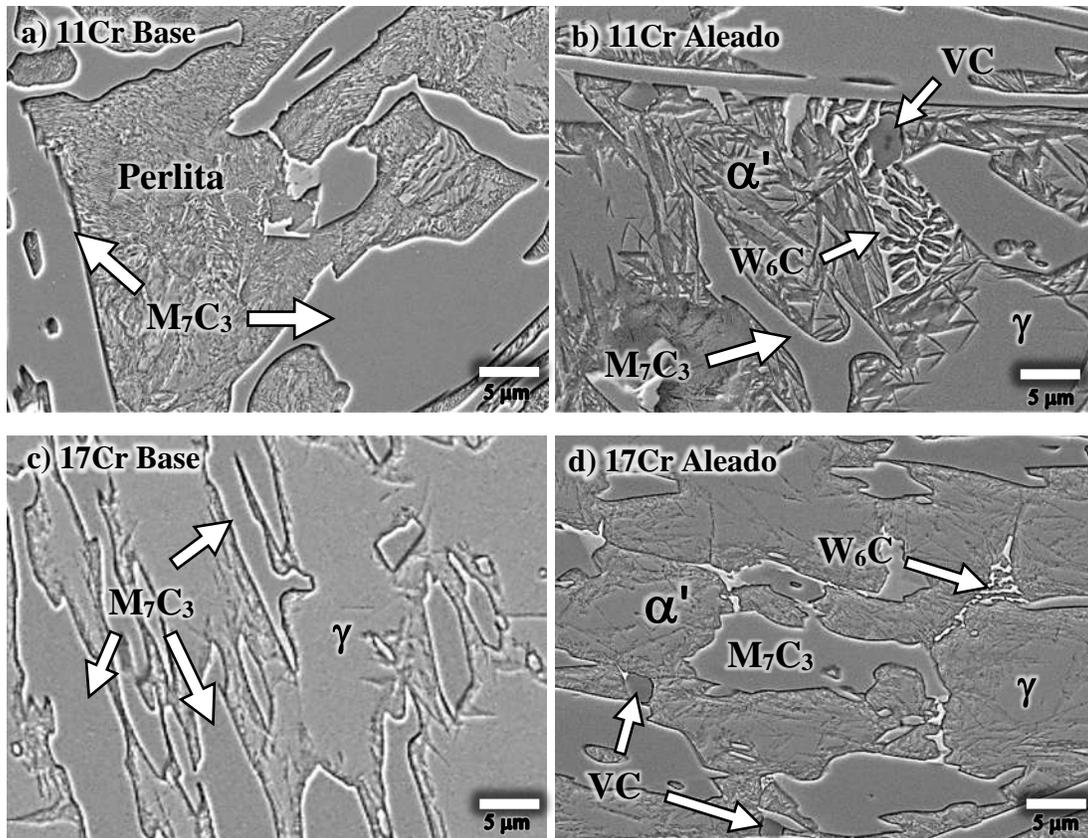


Figura 4.4. Micrografías del MEB de las 4 aleaciones en condiciones de colada atacadas con el reactivo Villela.

Por otra parte, de las micrografías de la Figura 4.4 se puede observar una gran similitud en la microestructura de las aleaciones b), c) y d), en las cuales se puede apreciar una matriz austenítica típica de estas aleaciones con carburos del tipo M_7C_3 , sin embargo, las aleaciones que cuentan con las adiciones de V y W (Figura 4.4.b) y d)) presentan altos volúmenes de martensita en la periferia de los carburos eutécticos, ya que durante el proceso de solidificación eutéctica, la fase carburo que es rica en cromo y carbono, se enriquece con estos elementos de la austenita circundante, generando así una región de austenita empobrecida en cromo y carbono en la interfaz carburo-matriz, por lo cual esta región puede transformarse durante el enfriamiento posterior a martensita debido al bajo contenido de elementos de aleación. Este fenómeno ha estado bien documentado por varios autores [6, 17, 20, 29, 30, 33, 41] en hierros de composición química similar.

Las estructuras martensíticas se pueden obtener en condiciones de colada, especialmente en piezas fundidas de sección gruesa que se enfrían lentamente en el molde, con velocidades de

enfriamiento lentas, donde la estabilización de la austenita es incompleta y se produce una transformación parcial en martensita. Sin embargo, en estas aleaciones, la martensita se mezcla con grandes cantidades de austenita retenida como se muestra en la Figura 4.4.b). Para obtener la máxima dureza y resistencia a la abrasión, las estructuras de matriz martensítica son las que presentan mejores resultados [62].

Para complementar la caracterización las muestras fueron sometidas a ensayos de difracción de rayos-X, donde por medio de las intensidades y ángulos de difracción de los picos característicos, se identificaron las fases presentes en las aleaciones.

El difractograma mostrado en la Figura 4.5 corresponde a la aleación 11Cr base, donde se identificaron los picos característicos de ferrita, carburo M_7C_3 y carburo del tipo M_2C los cuales corresponden al carburo de molibdeno.

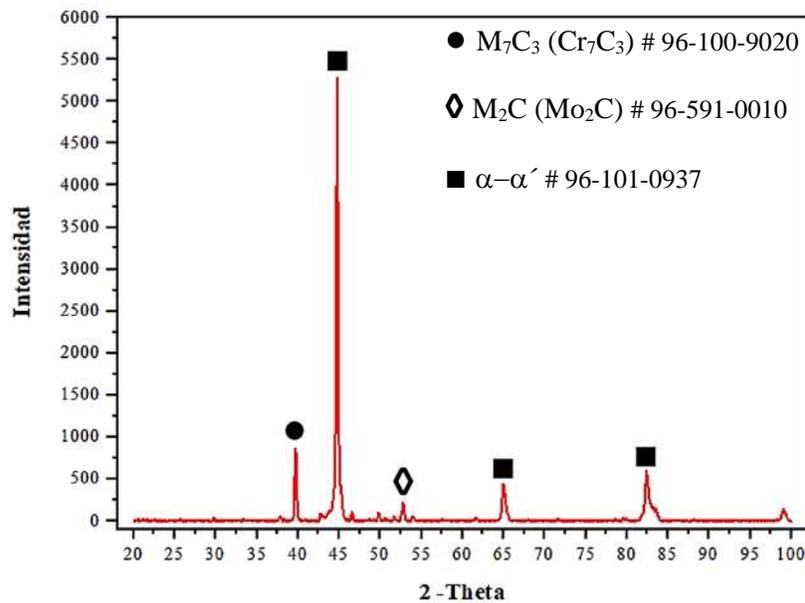


Figura 4.5. Difractograma del hierro 11Cr base.

La adición de V y W generó distintas fases (en comparación a la aleación base), como se puede observar en el difractograma mostrado en la Figura 4.6 correspondiente del hierro 11Cr aleado, los picos mostraron una mezcla de fases en la matriz ya que se observan picos característicos de austenita y ferrita, correspondientes a la martensita, y picos de mayor intensidad de los carburos M_7C_3 y M_2C ; además se identificó el pico del carburo MC.

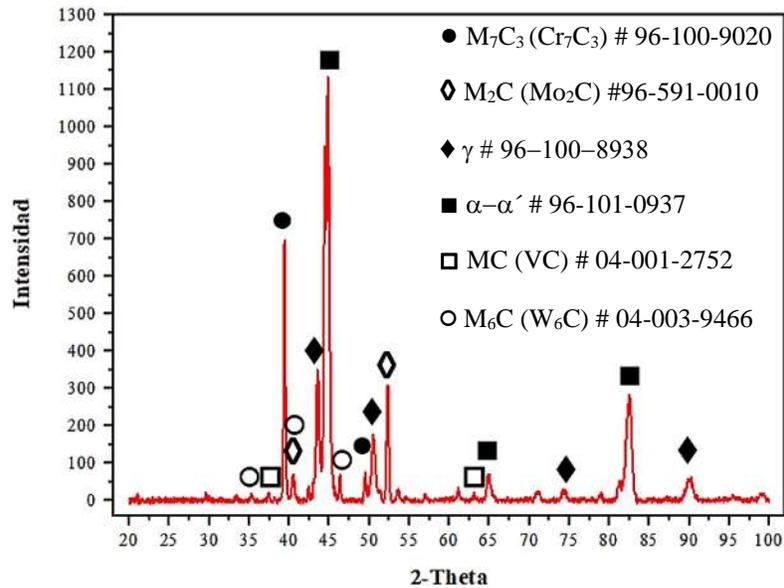


Figura 4.6. Difractograma del hierro 11Cr aleado.

Por otra parte, los difractogramas de las aleaciones con 17 % de Cr base y aleado (Figura 4.7), presentaron las mismas fases difiriendo solo en las intensidades de los picos, teniendo mayores intensidades en los picos de carburos y martensita en el hierro 17Cr aleado (Figura 4.7.b).

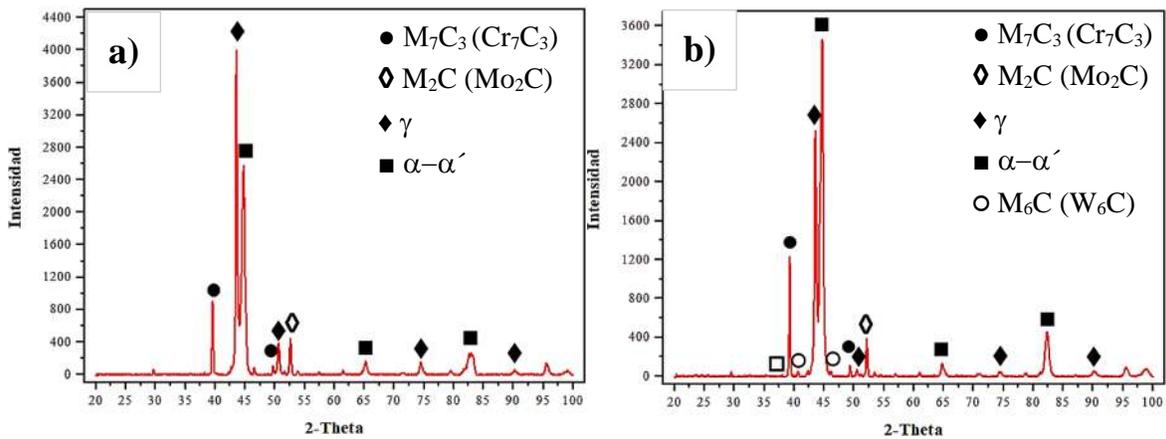


Figura 4.7. Difractogramas de los hierros: **a)** 17Cr base y **b)** 17Cr aleado

Las fases encontradas por medio de difracción de rayos-X corresponde a lo previamente observado en las micrografías obtenidas por medio del MEB en la Figura 4.4 y de igual manera los resultados concuerdan con los cálculos de las predicciones termodinámicas por JMatPro presentados en la Figura 4.2.

La Figura 4.8 muestra los mapeos elementales, con el fin de observar la distribución de los elementos en el hierro 11Cr aleado, el cual presentó mayor diferencia en fases presentes con respecto a su aleación base.

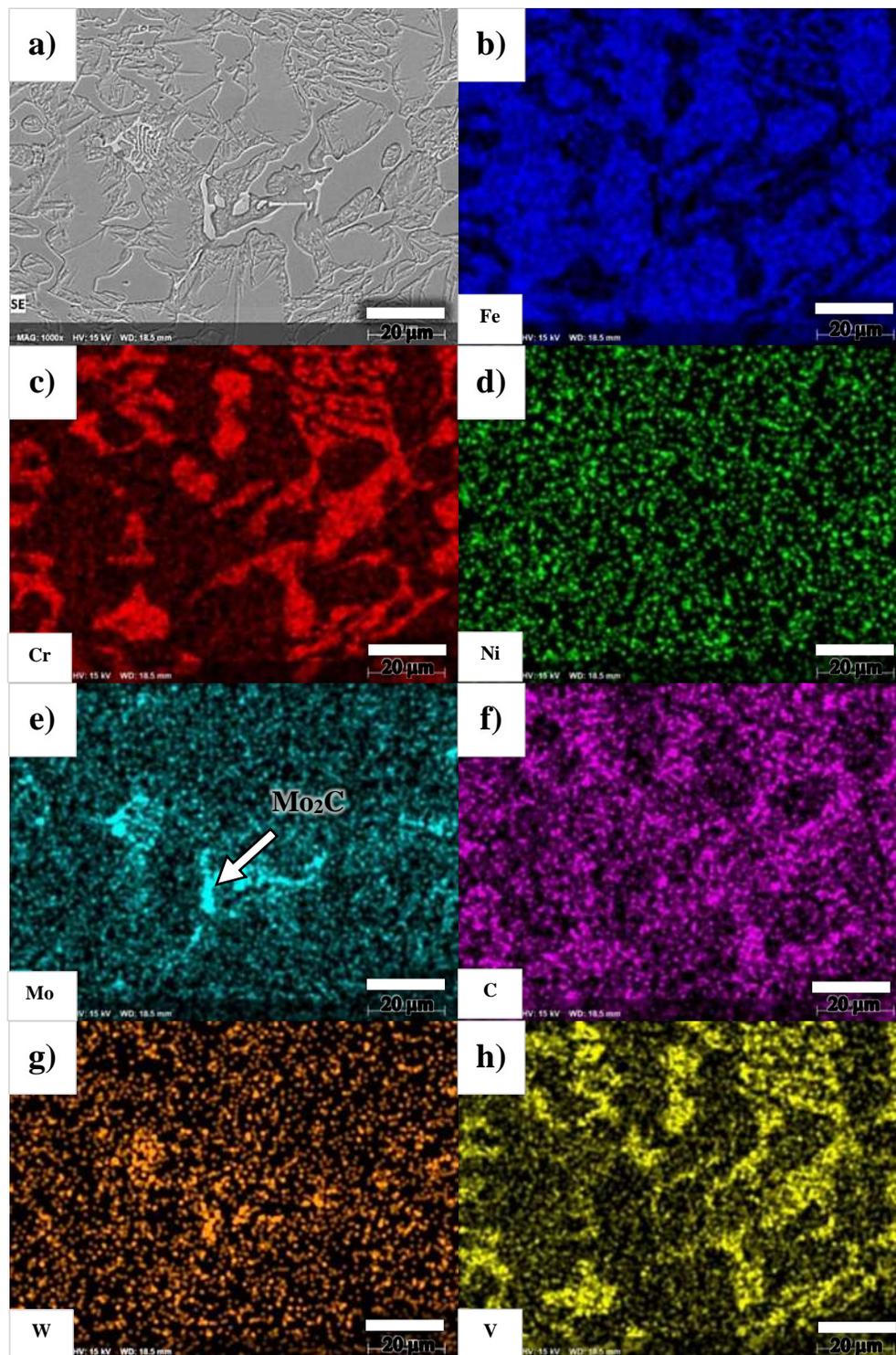


Figura 4.8. Mapeo químico elemental obtenido por EDS de la aleación 11Cr aleado.

Del mapeo químico elemental en la Figura 4.8 e), se logra identificar el carburo de molibdeno (mayor contraste en tonalidad azul), el cual también contiene cierta cantidad de tungsteno, esta distribución de elementos en este carburo (M_2C) ya ha sido previamente observada en otro trabajo de investigación [3].

Por otra parte, se ha reportado que el vanadio puede disolverse en la austenita y en el carburo M_7C_3 [63]; mismo efecto que se puede observar en el mapeo elemental (Figura 4.8 h). Además, se ha reportado que el refinamiento de la microestructura incrementa el volumen de martensita debido a la reducción de las distancias para la difusión del carbono lo cual ha sido observado en hierros con elevados contenidos de vanadio [5].

Debido a la importancia de este trabajo en la identificación y formación del carburo del tipo W_6C y VC se hace énfasis en el hierro con 11Cr aleado, donde se realizó un análisis químico puntual en puntos indicados dentro de las diferentes fases en la micrografía de la Figura 4.9, por lo que se presentan los espectrogramas correspondientes (Figuras 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13) y la tabla de composición química del punto 1 (Tabla 4.2).

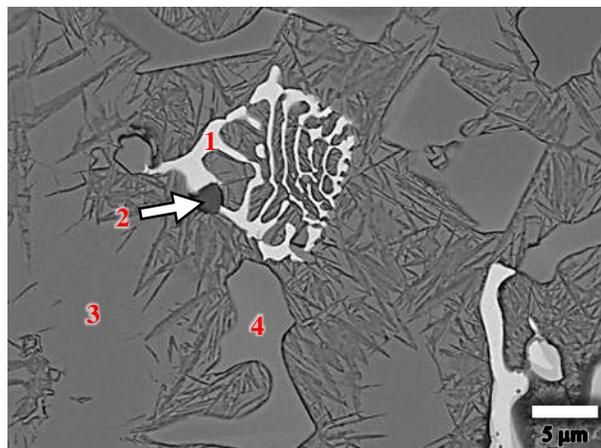
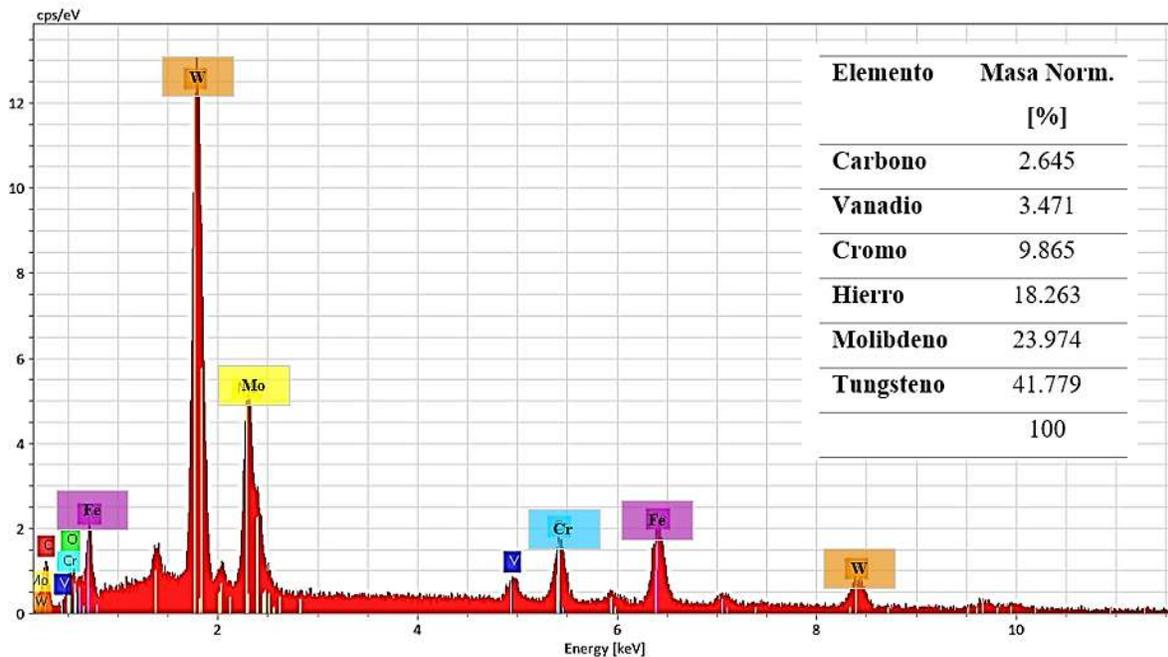


Figura 4.9. Micrografía obtenida por electrones retrodispersados del hierro 11Cr aleado.

La micrografía de la Figura 4.9, obtenida por electrones retrodispersados muestra una imagen en tonos de grises en función de que existan varias fases con distintos elementos, teniendo un contraste por composición o diferencia en número atómico.

Tabla 4.2. Composición química puntual tomada en el punto 1 de la Figura 4.9.**Figura 4.10.** Espectro de composición química puntual por EDS del punto 1 de la Figura 4.9.

El espectro de la Figura 4.10 tomado en el punto marcado con un número 1 en la micrografía (Figura 4.9), el carburo de color blanco presenta picos de alta intensidad de W, lo cual también se muestra en el análisis químico puntual en la tabla 4.2, donde presenta un alto contenido W y, además, presenta cantidades considerables de Mo (se ha observado cierta afinidad de este elemento con el W, el cual también tiene presencia en el carburo M_2C), sin embargo, su estequiometría está definida por el W. En base a lo anterior y a su morfología típica (espina de pescado) se puede identificar este carburo como del tipo W_6C , el cual solo era observado para contenidos superiores a 4% en peso de W [3].

La micrografía de la Figura 4.9, muestra un contraste debido a la diferencia en número atómico, por lo que el carburo VC, se puede identificar fácilmente por el alto contraste que presenta (punto 2), el cual es debido a su estequiometría y el número atómico de los elementos que lo conforman, además de presentar su morfología globular típica [6]. El espectrograma de la Figura 4.11 muestra una alta intensidad en los picos correspondientes al V por lo que se corrobora la presencia de este carburo.

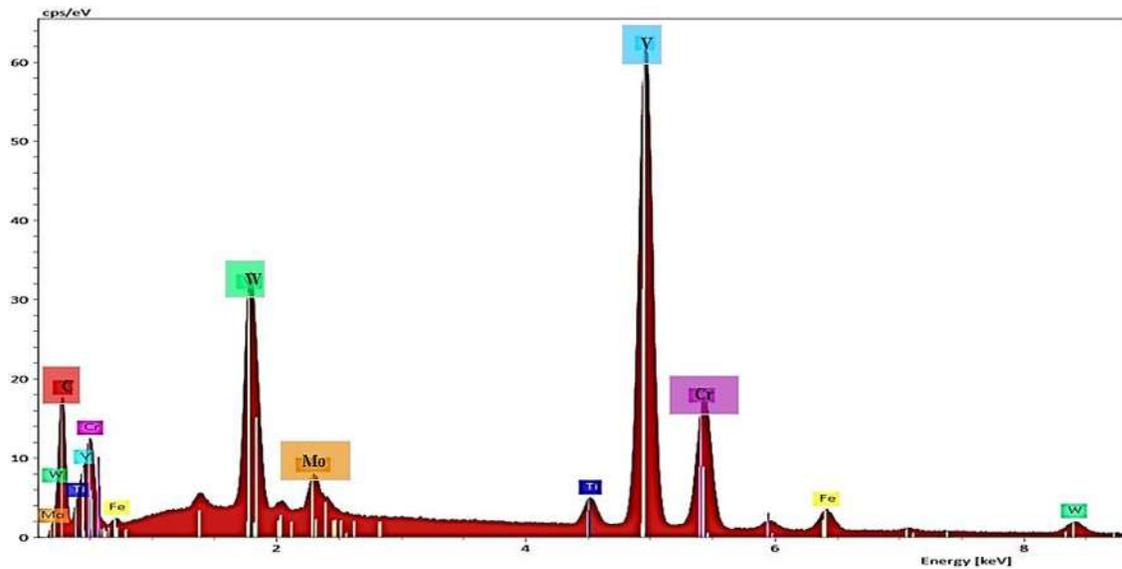


Figura 4.11. Espectro de composición química puntual por EDS del punto 2 de la Figura 4.9.

La Figura 4.12 muestra el espectro de composición química el cual corresponde a la fase matriz del hierro 11Cr aleado.

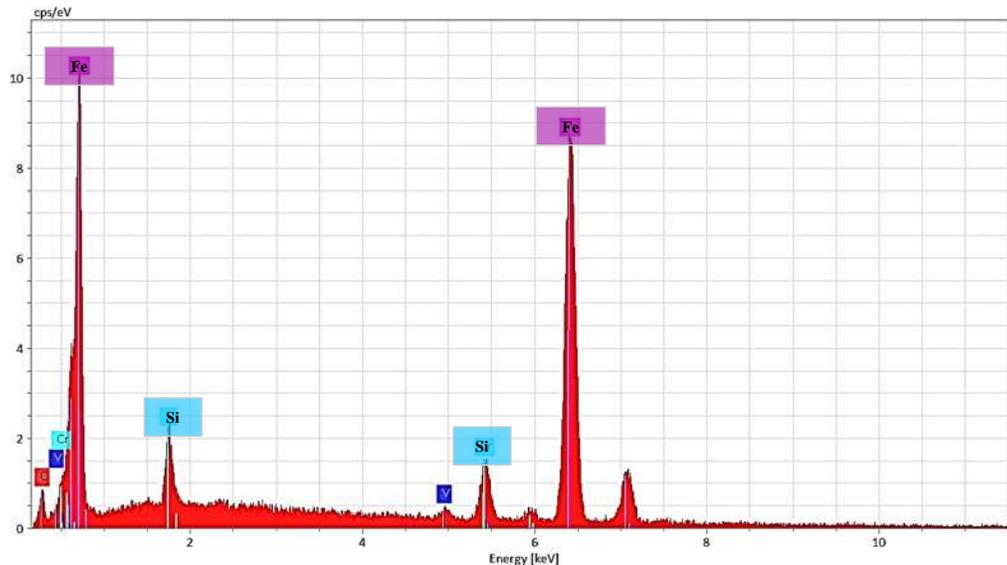


Figura 4.12. Espectro de composición química puntual por EDS del punto 3 correspondiente a la fase matriz de la Figura 4.9.

El espectro obtenido de la fase matriz (Figura 4.13) muestra esa fase rica en hierro y también están presentes otros elementos como el Cr, Si y V. Por otra parte, el espectro del carburo M_7C_3 (Figura 4.14) tiene picos de mayor intensidad de Cr, Fe y C, además también muestra

la presencia de otros elementos disueltos como son el W, Mo y V como ya se mencionó anteriormente en con el mapeo elemental.

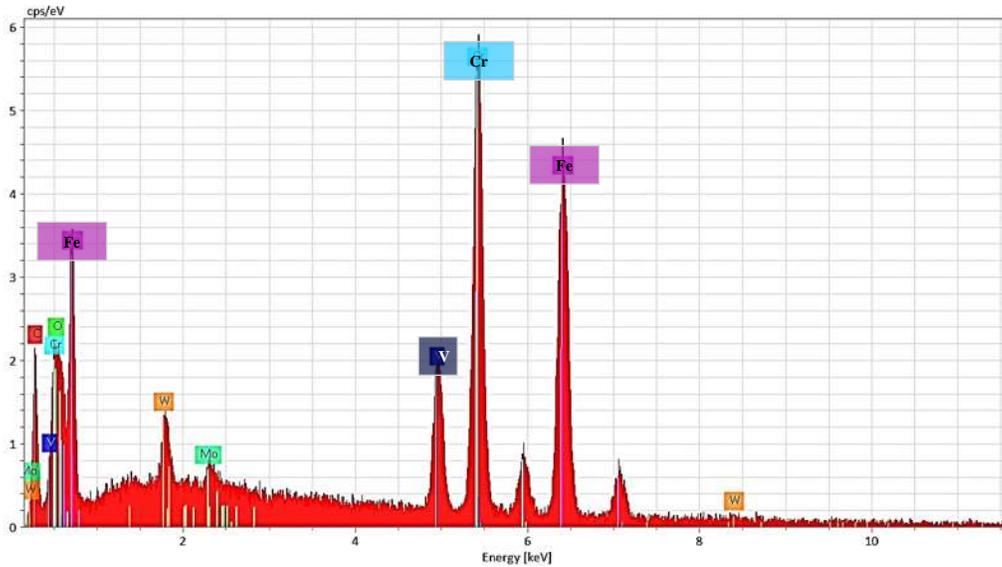


Figura 4.13. Espectro de composición química puntual por EDS del punto 4, el cual corresponde al carburo M_7C_3 de la Figura 4.9.

Como se puede observar en la Figura 4.14, la microestructura está compuesta por carburos M_7C_3 , VC y W_6C embebidos en una matriz austenítica con altos volúmenes de martensita. Se puede observar que la transformación martensítica toma lugar de forma preferencial en la periferia del carburo eutéctico como ya se explicó anteriormente.

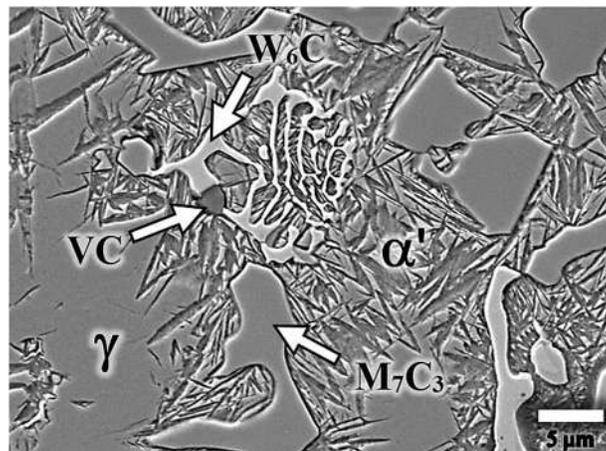


Figura 4.14. Micrografía obtenida por electrones secundarios del hierro 11Cr aleado.

Con los análisis realizados se logró identificar la presencia del carburo W_6C y el carburo VC, lo cual indica que el vanadio y el tungsteno en conjunto lograron la formación de esos carburos con menores cantidades a lo que había sido reportado en diferentes artículos agregados de forma individual [3-6, 18, 36].

4.3.2 Microestructura después del tratamiento térmico.

Normalmente se aplica un tratamiento térmico de desestabilización a las piezas fundidas para reducir el contenido de austenita de la aleación, lo que da como resultado la precipitación de carburos secundarios dentro de una matriz con elevados contenidos de martensita. Los carburos formados podrían ser del tipo M_3C , M_7C_3 o $M_{23}C_6$, lo que provoca el agotamiento del carbono, para que durante el enfriamiento la matriz de austenita se pueda transformar total o parcialmente en martensita [23]. El carburo secundario precipitado mejora la resistencia de la matriz de austenita y proporciona un mejor soporte a los carburos eutécticos [37, 41].

Las muestras tras ser sometidas a tratamiento térmico de desestabilización fueron caracterizadas para observar los cambios microestructurales, la Figura 4.15 muestra la comparación de las 4 aleaciones.

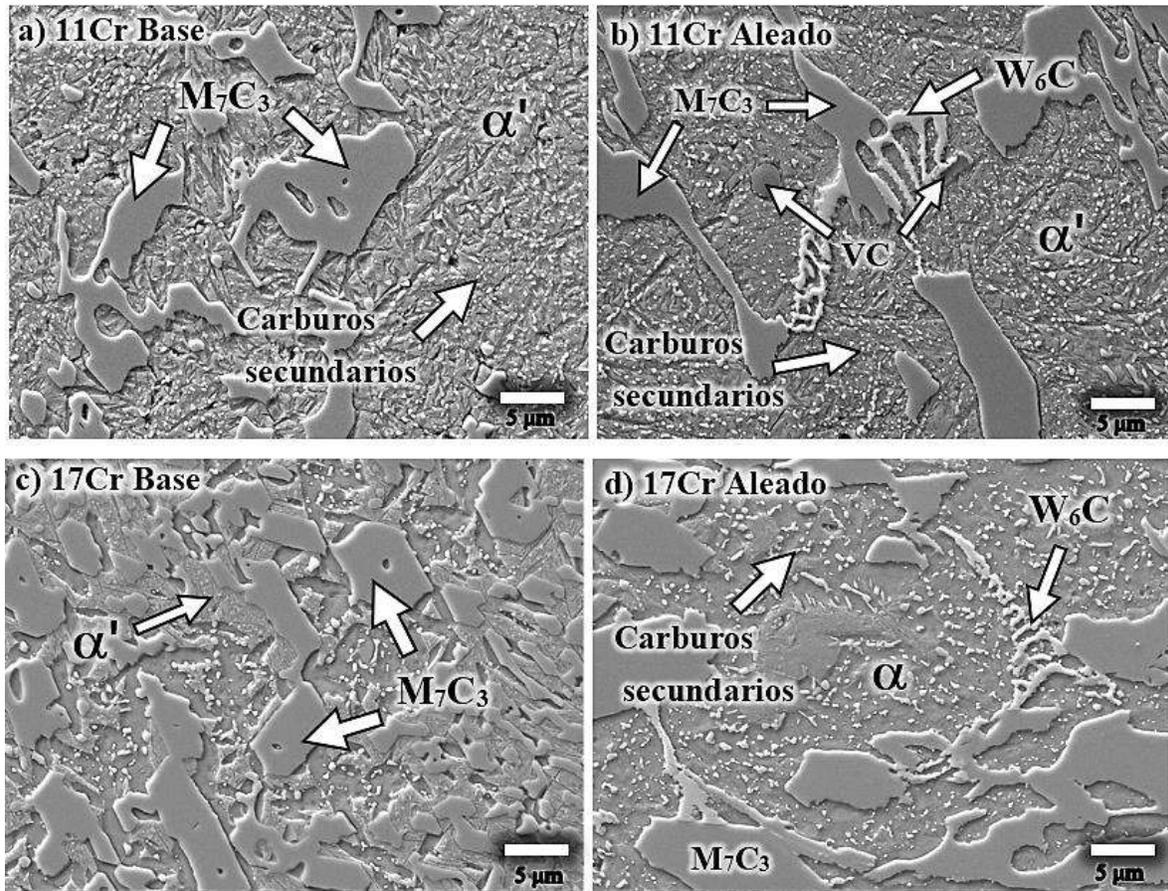


Figura 4.15. Micrografías del MEB de las 4 muestras tratadas térmicamente a 900 °C por 45 min atacadas con el reactivo Villela.

En el caso de la aleación 11Cr base, se observa que existe una mayor precipitación de carburos secundarios sin la adición de V y W, esto se debe a que esta aleación presenta un rango de solidificación más amplio que comienza con la formación de austenita proutéctica, la cual es retenida debido al alto contenido de carbono y elementos aleantes, ya que el enfriamiento no se lleva a cabo en condiciones de equilibrio, esta austenita queda sobresaturada en Cr y C principalmente, lo que favorece la precipitación de carburos secundarios durante la desestabilización. En general de la figura 4.15, se pueden observar carburos precipitados ligeramente más finos en las aleaciones con V y W (Figura 4.15.c) y 4.15.d)) en comparación a sus aleaciones base. Otra diferencia importante fue la transformación de la matriz en la aleación 11Cr base (Figura 4.15a)), la cual paso de ser perlita a austenita/martensita debido a que la temperatura y el tiempo de permanencia fue suficiente para lograr austenitizar la matriz y durante el enfriamiento posterior la austenita transformó

en martensita. La transformación de la matriz durante la desestabilización, se atribuye a la precipitación secundaria de carburo, debido a la reducción del contenido de carbono en la austenita lo que a su vez disminuye su estabilidad induciendo la transformación martensítica [23, 64, 65].

Las aleaciones con una mayor cantidad de cromo (17%) obtuvieron una menor cantidad de carburos secundarios, esto se debe a que el proceso de precipitación depende en gran medida del contenido de carbono en la matriz, por lo cual una matriz pobre en carbono logrará una menor cantidad de carburos precipitados, para poder observar la cantidad de carbono en la matriz es necesario recurrir a las predicciones termodinámicas obtenidas con el software JMatPro en la Figura 4.16, donde se realiza la comparación con la aleación 11Cr base, para contrastar este efecto del empobrecimiento de carbono en la matriz con la cantidad de elementos de aleación.

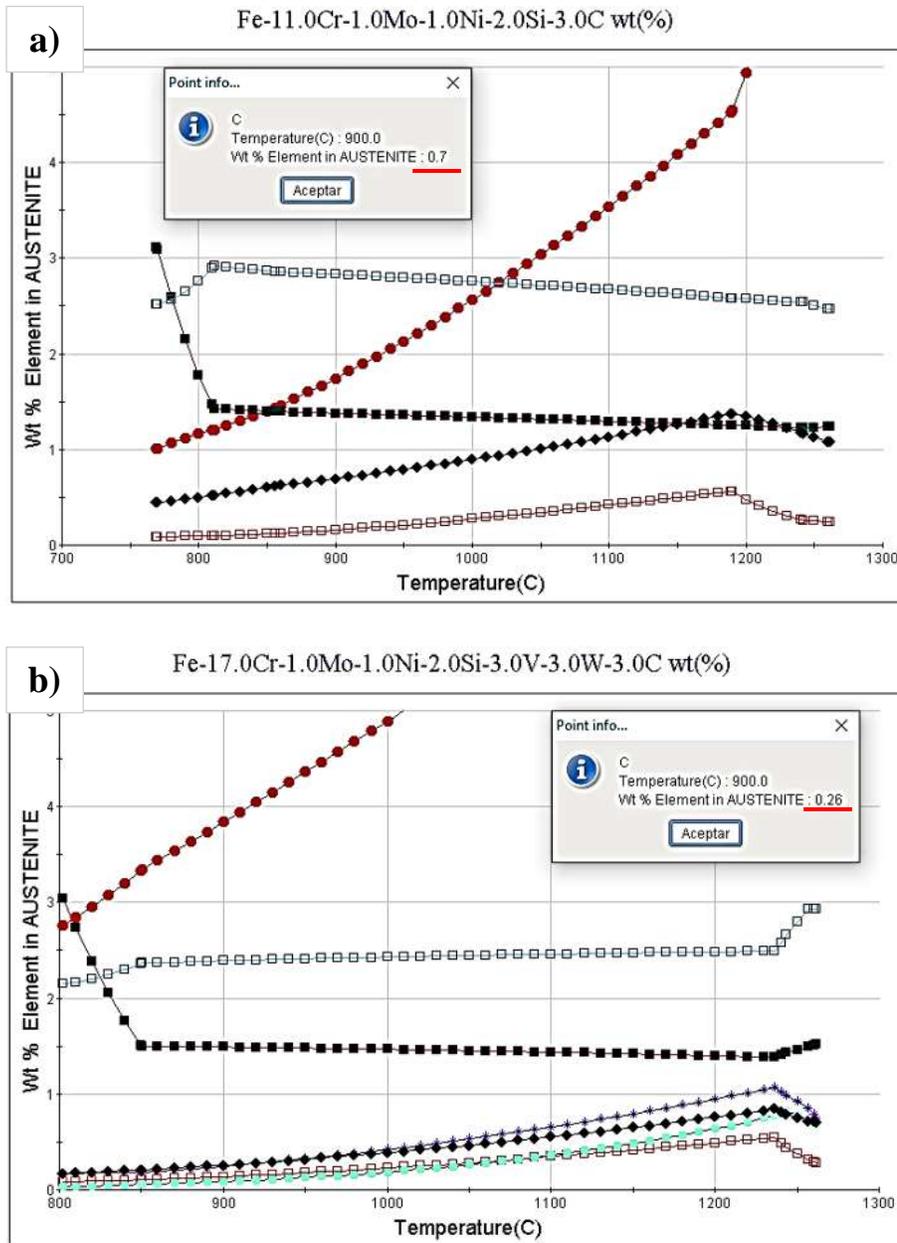


Figura 4.16. Graficas de predicciones termodinámicas del porcentaje de elementos en la austenita, indicando en el recuadro el porcentaje de carbono a 900 °C **a)** 11Cr base y **b)** 17Cr aleado.

De la Figura 4.16.a), se observa un contenido más alto de carbono disuelto en la austenita con un porcentaje de 0.7 a una temperatura de 900°C con una menor cantidad de elementos aleantes, mientras que su contraparte 17Cr aleado (Figura 4.16. b)), solo tiene un 0.26% de carbono en la austenita a la misma temperatura; esta diferencia en carbono es debido a la diferencia en porcentaje de Cr y a los otros elementos como el V y W, los cuales son fuertes

formadores de carburo, por lo que se consume el carbono de la matriz por la formación de los diferentes carburos (W_6C , M_7C_3 y M_2C), lo cual provoca el empobrecimiento en la austenita [17, 23, 64, 65]. Otro efecto de una matriz pobre en carbono como el caso de las aleaciones con 17Cr, es que durante el tratamiento de desestabilización es limitada la precipitación de carburos y estos al formarse empobrecen aún más la matriz, llegando a transformarla de austenita a ferrita, además, de que el alto contenido de Si también favorece este efecto ya que es un elemento que estabiliza la ferrita [35, 61].

De igual manera que en las muestras en condiciones de colada se realizaron ensayos de difracción rayos-X a las muestras tratadas térmicamente para corroborar la presencia de las fases observadas por MEB (Figura 4.15), mismos que se muestran en la Figura 4.17.

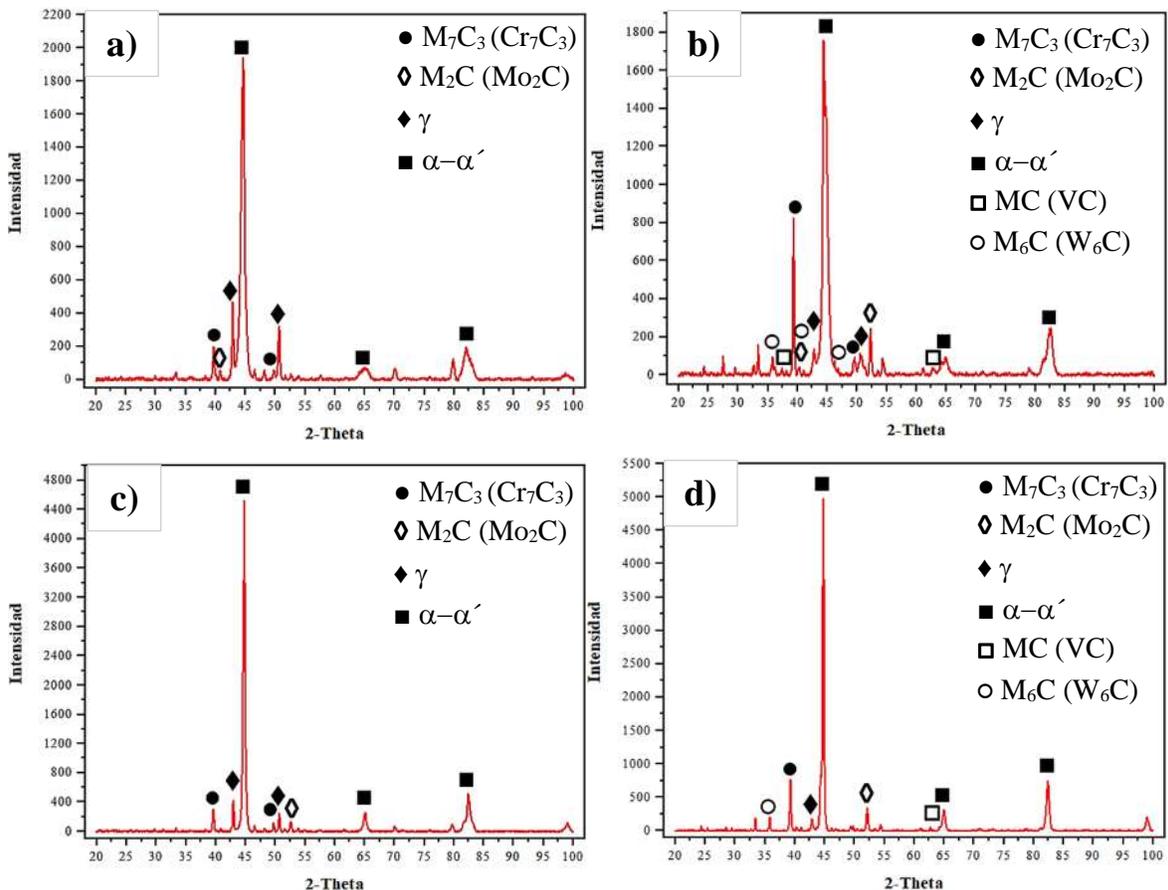


Figura 4.17. Difractogramas de los hierros: **a)**11Cr base, **b)**11Cr aleado, **c)**17Cr base y **d)**17Cr aleado; tratados térmicamente.

Los difractogramas de la Figura 4.17 presentan los mismos picos correspondientes a la fase matriz (austenita y ferrita/martensita) en todas las muestras, los cuales variaron en intensidad con respecto a las aleaciones en condiciones de colada, donde en general los picos característicos de la austenita disminuyeron y los picos de ferrita/martensita aumentaron, lo que por microscopía electrónica de barrido (Figura 4.15) indica la transformación parcial de austenita a martensita, como lo reportado en este tipo de aleaciones sometidas a tratamiento térmico de desestabilización [17, 62, 65]. En el caso de las aleaciones con un mayor contenido de Cr (17%) se observó una mezcla de fases, donde se tiene una matriz mayormente de ferrita con zonas localizadas de martensita, lo cual se corrobora en los análisis de rayos-X en donde además se presentan picos de baja intensidad de austenita.

Para el caso de los carburos precipitados se realizó mapeo químico elemental por EDS a una mayor magnificación mismo que se muestra a continuación (Figura 4.18).

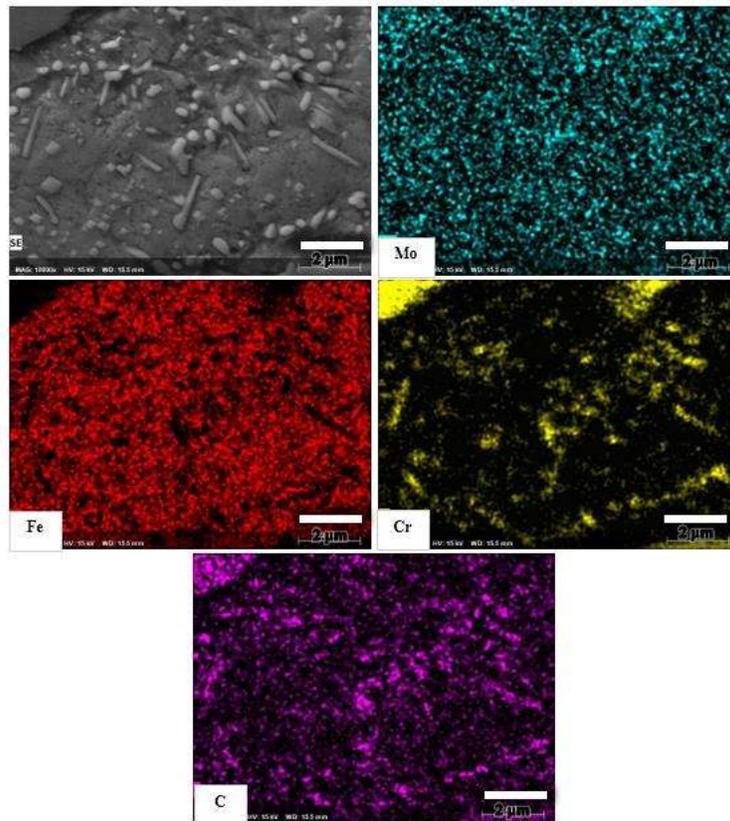


Figura 4.18. Mapeo químico elemental por EDS del hierro 11Cr aleado tratado térmicamente.

De la figura anterior se observa que los carburos precipitados presentan un alto contraste en Cr y un poco de Mo, lo que correspondería a carburos del tipo M_7C_3 , ya que según lo reportado en aleaciones de muy alto cromo ($>25\%$) se ha observado la precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ como barras interconectadas, mientras que en aleaciones con contenidos de Cr más bajos se han presentado carburos del tipo M_7C_3 en forma de barras y placas aglomeradas [12].

Por otra parte durante la caracterización por MEB de las muestras en condiciones de colada como tratadas térmicamente aleadas con V y W con diferente contenido de Cr, se observó un fenómeno interesante, el cual sugiere que durante la solidificación se da la formación del carburo de vanadio, el cual sirve como núcleo para la formación de un carburo de tipo M_2C de Mo; ya que como se ha reportado el Mo tiene presencia dentro de los carburos VC [5], por lo que es posible que una mayor cantidad de Mo migre hacia ese carburo promoviendo el crecimiento del carburo M_2C a partir del carburo VC, este efecto se puede observar en las imágenes de la Figura 4.19.

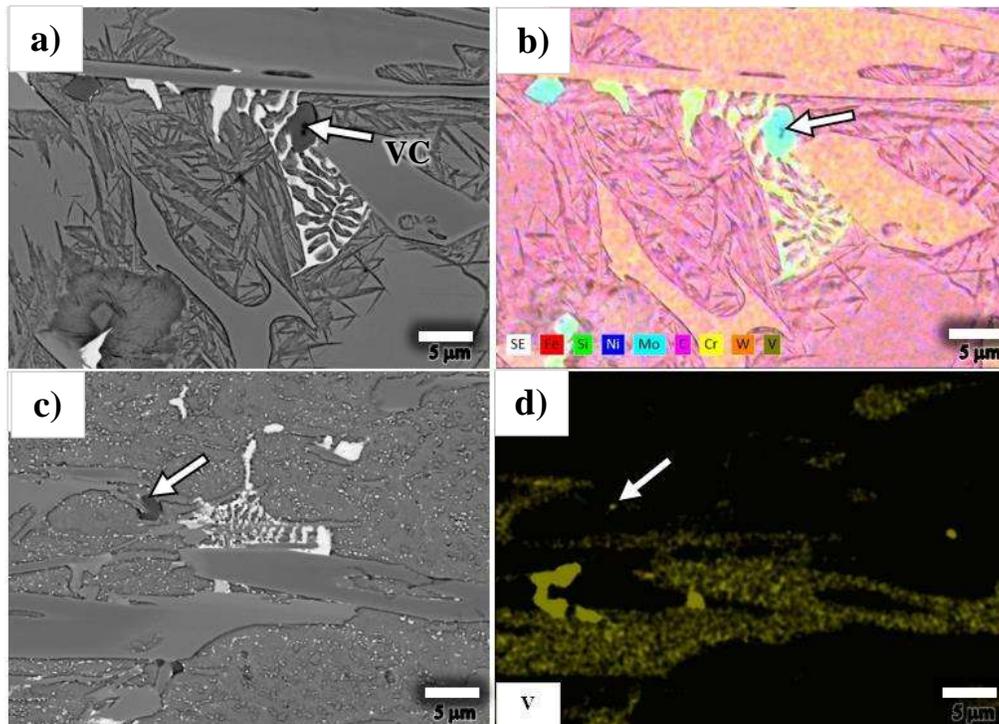


Figura 4.19. Micrografías por electrones retrodispersados y mapeos químicos elementales. a) y b) 11Cr aleado condiciones de colada; c) y d) 17Cr aleado tratado térmicamente.

4.4 Cuantificación de fases.

La cuantificación de las fases presentes a las muestras en condiciones de colada como tratadas térmicamente se realizaron mediante diferentes técnicas; para la cuantificación del volumen de carburos se realizó por medio del análisis de imágenes, mientras que la cuantificación de la fase matriz se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Kim [58]; los resultados de ambos procedimientos se muestran a continuación.

4.4.1 Cuantificación del volumen de carburos.

Se obtuvieron distintas imágenes para la cuantificación del volumen de carburos, la Figura 4.20, muestra una serie de imágenes ilustrativas de las diferentes aleaciones objeto de estudio, se observa un alto contraste en donde el color blanco corresponde a la fase carburo, la cual no fue afectada por el ataque químico profundo.

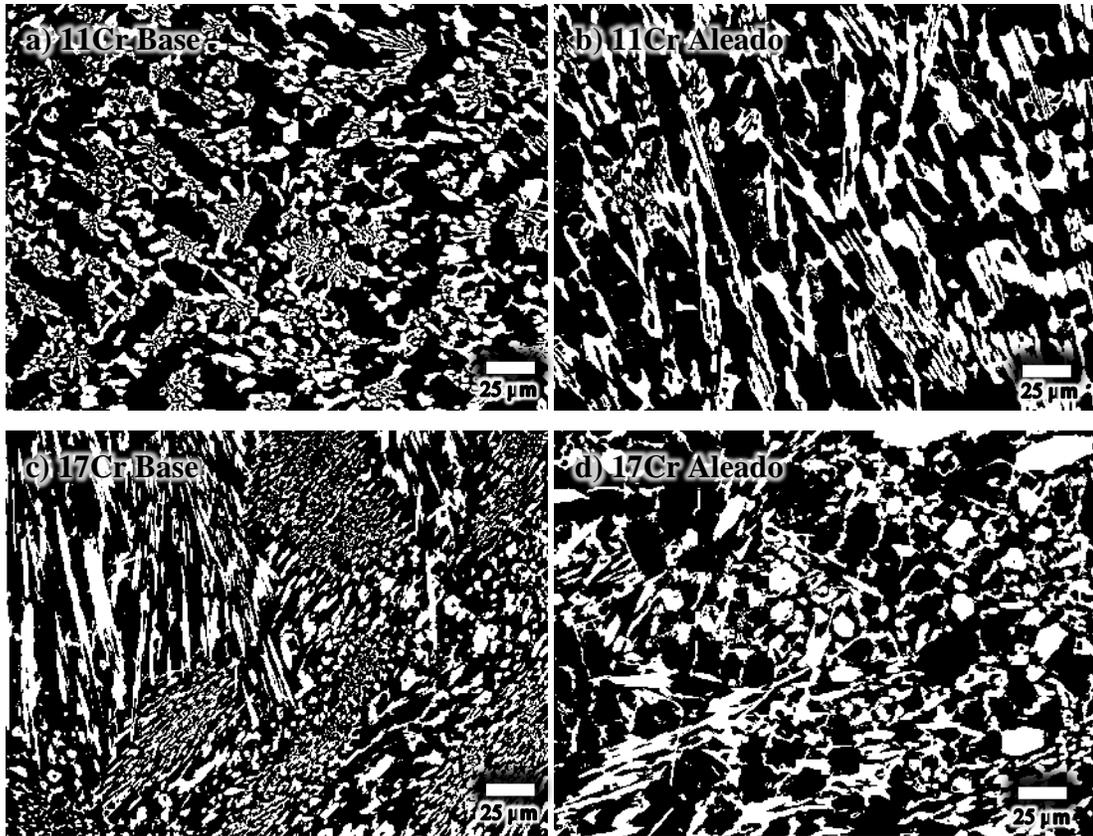


Figura 4.20. Imágenes del microscopio óptico a muestras sometidas a ataque profundo. **a)** 11Cr base, **b)** 11Cr aleado, **c)** 17Cr base y **d)** 17Cr aleado.

Cabe destacar que el área ocupada por la fase carburo de la Figura 4.21, depende del corte del mismo, dado que se pueden observar carburos alargados y de gran tamaño, lo cual correspondería al corte del carburo en la sección longitudinal, por otra parte se observan carburos muy finos en comparación a los ya antes mencionados, estos corresponderían a un corte en la sección transversal y de igual manera se puede presentar secciones del carburo diagonales, por tal motivo, es importante analizar un número considerable de imágenes para obtener un resultado confiable. Los resultados de esta cuantificación de carburos se muestran en la grafica de la Figura 4.21.

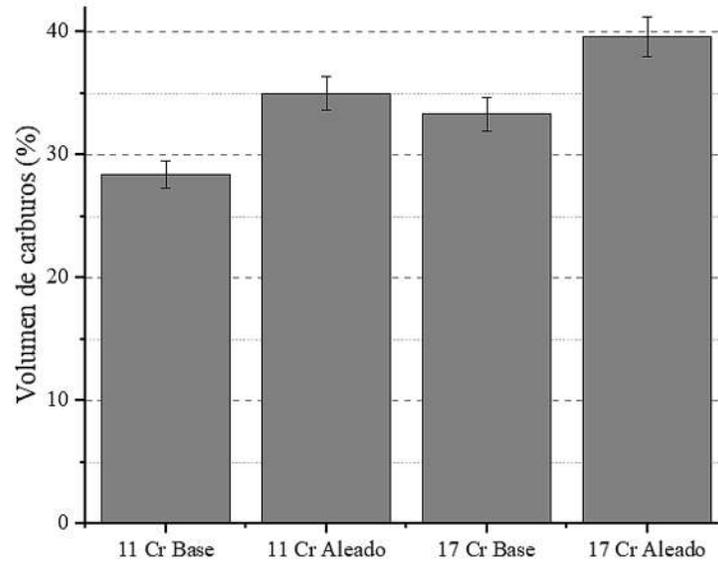


Figura 4.21. Grafica del porcentaje de volumen de carburos de las 4 aleaciones en condiciones de colada.

De la Figura 4.21 se observa que para las aleaciones base (11Cr base y 17Cr base) se obtuvo un incremento en el volumen de carburos de un 4.9% con una mayor cantidad de Cr, ya que este elemento es un fuerte formador de carburos [13]. Durante su solidificación, altos niveles de cromo pueden conducir a la formación de una mayor fracción volumétrica de carburos eutécticos M_7C_3 , además de poder generar una matriz parcial o totalmente martensítica [34, 66].

Por otra parte, las aleaciones con V y W presentaron un incremento en el volumen de carburos con la adición de estos elementos con respecto a sus aleaciones base, siendo de un 6.6% para las aleaciones con 11Cr y un incremento de 6.3% para las aleaciones con 17Cr. Esta diferencia en volumen es debido a que el V y W (al igual que el Cr) son fuertes formadores de carburo en este tipo de aleaciones [2, 7, 18, 36], además, la presencia de estos elementos, reduce la solubilidad del carbono en la austenita, por lo que, después de la solidificación y el enfriamiento a temperatura ambiente es posible observar una transformación martensítica.

4.4.2 Cuantificación de fases por difracción de rayos-X.

La fracción de volumen de austenita retenida para las muestras, se calculó a partir de los datos de DRX mediante la técnica descrita por Kim [58], misma que ya se describió brevemente en el desarrollo experimental.

Para aplicar el método se requiere haber obtenido previamente el volumen de carburos, ya que este dato complementa la relación de volumen de fases (Ec. 4.1).

$$V\alpha + V\gamma + Vc = 1 \dots \text{Ec. 4.1.}$$

Donde $V\alpha$ es el volumen de martensita/ferrita; $V\gamma$ es el volumen de austenita retenida y Vc es la fracción de volumen total de otras fases en la microestructura, como los carburos.

Los resultados de las muestras en condiciones de colada se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Porcentaje de volumen de fases de las aleaciones en condiciones de colada.

Aleación	$V\gamma$	$V\alpha+\alpha'$	Vc
11Cr Base	0	71.6	28.4
11Cr Aleado	19.3	45.7	35.0
17Cr Base	41.8	24.9	33.3
17Cr Aleado	25.4	35.0	39.6

El método de Kim utiliza los picos característicos de la ferrita los cuales son los mismos picos que presenta la martensita, por lo que no se puede identificar qué porcentaje de la fase α es martensita, por lo tanto para complementar la caracterización se tiene que recurrir a las imágenes de MEB, donde por su morfología se logra identificar si la fase matriz se trata de martensita, la cual presenta una estructura BCT en este sistema de aleación y una morfología de listón [67].

Para las muestras tratadas térmicamente, se siguió el mismo procedimiento, sin embargo, la diferencia radica en el porcentaje de volumen de carburos, ya que los carburos precipitados no pueden ser cuantificados totalmente debido a que hay carburos de tamaño nanométrico, por lo que se dificulta su cuantificación por medio del método de análisis de imágenes, lo cual no proporcionaría un dato confiable. Sin embargo, se ha demostrado [45, 68] que el volumen de carburos precipitados se encuentre en un rango de 2 a 7% máximo, por lo cual,

se hace una estimación del volumen de carburos precipitados conforme a lo reportado por otros autores (Figura 4.22).

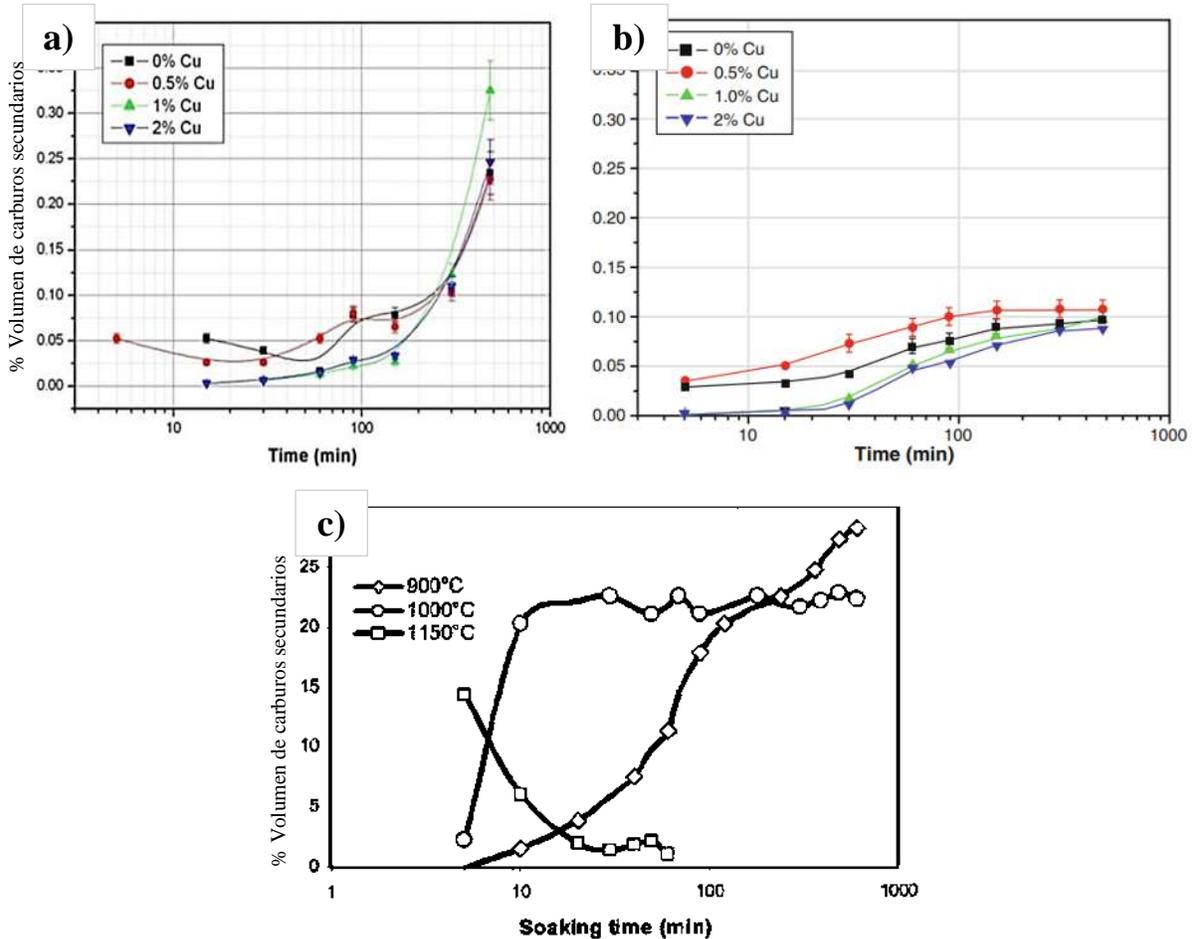


Figura 4.22. Gráficas del volumen de carburos secundarios precipitados en función del tiempo de permanencia, para distintas aleaciones de hierro blanco alto cromo. Temperatura de desestabilización: **a)** 850 °C, **b)** 950 °C y **c)** Temperaturas indicadas en la gráfica [45, 68].

De acuerdo con diferentes investigaciones se ha logrado establecer que solo se puede lograr un porcentaje de entre 2 a un 7% de precipitación de carburos por efecto del tratamiento térmico de desestabilización para un tiempo de permanencia de 45 min y una temperatura de 900 °C, como se puede observar en las gráficas de la Figura 4.22.

De los cálculos realizados por análisis de imágenes en el presente estudio, se obtuvo un porcentaje de alrededor de un 3% de volumen de carburos precipitados para las aleaciones con 17% de Cr y un 6% para las aleaciones con 11% de Cr, lo cual concuerda con los valores reportados en la literatura. En este caso, el mayor volumen de precipitados observados en la Figura 4.15.a) y b) se debe a la presencia de mayores cantidades de elementos formadores de carburos disueltos en la fase austenita, la cual se encuentra sobresaturada debido al enfriamiento rápido de la solidificación. Considerando estas cantidades de carburos secundarios adicionales al carburo eutéctico en la cuantificación de fases, se obtienen los valores que se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Porcentaje de volumen de fases en las aleaciones tratadas térmicamente.

Aleación	Vγ	V$\alpha+\alpha'$	*Vc
11Cr Base	18.6	47.0	34.4
11Cr Aleado	6.8	52.2	41.0
17Cr Base	7.9	55.8	36.3
17Cr Aleado	1.9	55.5	42.6

**Porcentaje de error de $\pm 2\%$*

La cuantificación de fases muestra un cambio considerable en el porcentaje de fases de las muestras después del tratamiento térmico de desestabilización, como se puede observar en las tablas 4.3 y 4.4, en donde en general el porcentaje de la fase austenita disminuyó debido al cambio de fase, lo cual generó un incremento considerable en el volumen de martensita después del tratamiento térmico, sin embargo, en el caso de las aleaciones con 17Cr, el empobrecimiento de carbono de la matriz y el incremento de la temperatura de transformación eutectoide, da lugar a la formación de martensita de bajo contenido de carbono y/o ferrita, la cual presenta menores valores de dureza como se presentará en la siguiente sección.

4.5. Dureza

En la presente sección se presentan los resultados de los ensayos de dureza y microdureza, los cuales se correlacionan con los resultados de la caracterización previamente discutidos.

En primera instancia se presentarán y se discutirán los valores obtenidos de dureza en las muestras en condiciones de colada, así como después del tratamiento térmico de desestabilización, para posteriormente analizar y discutir el efecto de las adiciones de V y W en las diferentes aleaciones sobre el volumen perdido en el ensayo de desgaste.

4.5.1. Dureza general.

La grafica de la Figura 4.23 muestra los resultados obtenidos de los ensayos de dureza general en escala Vickers con una carga aplicada de 10 kg a las muestras en condiciones de colada y tratamiento térmico de desestabilización.

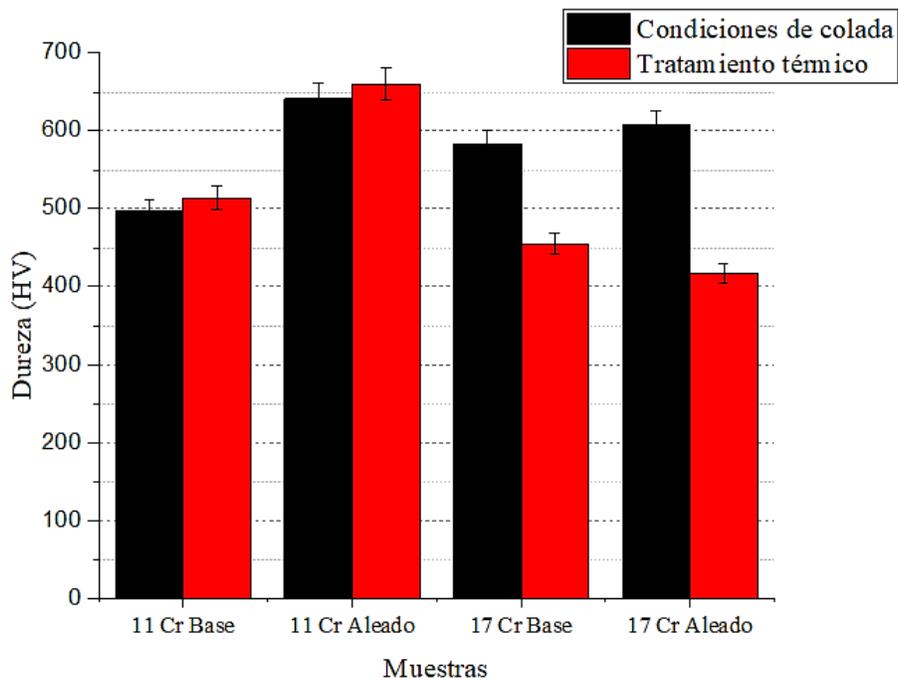


Figura 4.23. Gráfica comparativa de dureza en escala Vickers de las 4 aleaciones.

De la Figura 4.23 se puede observar la diferencia en dureza de las aleaciones en condiciones de colada, la cual se debe a la diferente fracción volumétrica de carburo (FVC) en su microestructura [2] y al tipo de matriz. De forma general, comparando con los resultados de cuantificación de fases de la Tabla 4.3 se puede observar que un mayor volumen de carburos en la microestructura da como resultado mayores valores de dureza. Sin embargo, a pesar de que el volumen de carburos es más alto en la aleación 17Cr aleado, presenta una menor

dureza en comparación al 11Cr aleado, por lo cual se atribuye este efecto a el tipo de matriz, ya que como se observó en los cálculos termodinámicos (Figura 4.16.b) para el hierro 17Cr aleado el porcentaje de carbono disuelto en la matriz es muy bajo (0.26%) debido al alto contenido de elementos aleantes formadores de carburo, lo que genera una martensita de bajo carbono y baja dureza. Se ha reportado que la dureza y la resistencia de la martensita dependen notablemente del contenido de carbono, ya que el principal factor de endurecimiento es por solución sólida del carbono en la red de la martensita [69-71]. Por lo tanto, una disminución de la dureza de la matriz, la cual representa alrededor de un 60% de la aleación, contribuye en gran medida a la disminución de la dureza general aún con contenidos de carburo ligeramente mayores.

En el caso de las muestras tratadas térmicamente, se observa que la dureza disminuye notablemente para las aleaciones 17Cr en comparación con las muestras obtenidas en condiciones de colada, ya que, durante el tratamiento de desestabilización se promueve un mayor empobrecimiento en carbono de la matriz, dando como resultado la transformación de la misma, a una fase relativamente más suave como lo es la ferrita, lo que resulta en una disminución significativa de su dureza. Por otra parte, las aleaciones con 11Cr presenta más carbono disponible como ya se observó previamente en los cálculos termodinámicos (Figura 4.16 a), por lo que en su microestructura se logra formar martensita de alto carbono y una mayor cantidad de carburos secundarios, lo que resulta en un incremento en la dureza con respecto a las aleaciones en condiciones de colada.

De la gráfica anterior se puede observar que el tratamiento térmico logró un ligero aumento de la dureza solo en las muestras con 11% de Cr, lo cual se debe a que existe una mayor cantidad de carbono retenido en la austenita desde la solidificación al tener una menor cantidad de elementos formadores de carburos. En contraste, las aleaciones con mayor contenido de Cr sufren un empobrecimiento en carbono desde la solidificación para dar lugar a la formación de un mayor volumen de carburo eutéctico, dando lugar al empobrecimiento en carbono de la austenita obtenida a temperatura ambiente bajo un enfriamiento continuo de colada.

4.5.2 Microdureza

Los resultados de los ensayos de microdureza de las muestras en condiciones de colada y tratadas térmicamente obtenidos en la fase matriz con carga aplicada de 100g en escala Vickers (HV_{100}), se muestran en la Figura 4.24.

En primer lugar, se analizan los valores de microdureza de las aleaciones en condiciones de colada en donde se observa que el mayor valor de dureza obtenido es para la muestra 11 Cr aleado, la cual en su microestructura presenta el volumen más alto de martensita observado y cuantificado en la matriz (Tabla 4.3). Para tener una referencia de la dureza se puede observar la Tabla 2.2 en donde se presenta la dureza característica de la fase matriz en los hierros blancos alto cromo [19]; en este caso la dureza más alta en la matriz lo presenta la martensita, mientras que el valor más bajo corresponde a una matriz perlítica, tal es el caso aleación 11 Cr base que como ya se observó previamente su matriz es perlita. Para el caso de la muestra 17 Cr aleado la dureza es similar a la aleación 11Cr base, pero en este la matriz es una martensita de menor contenido de carbono que como ya se expuso anteriormente presenta menor dureza [69].

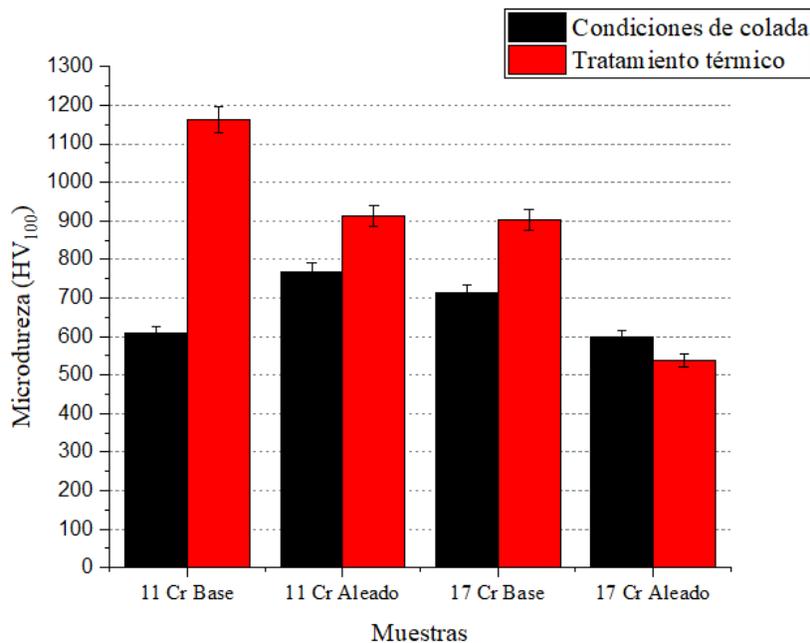


Figura 4.24. Gráfica de microdureza obtenida en la matriz de las aleaciones en condiciones de colada y tratamiento térmico.

Es bien sabido que la dureza y otras propiedades físicas de los materiales dependen de su microestructura, y como se observó previamente, el tratamiento térmico produjo cambios significativos en la microestructura modificando principalmente la matriz, lo que se ve reflejado en los valores de microdureza obtenidos.

La gráfica anterior muestra que la dureza en la matriz incrementó en todas las aleaciones después del tratamiento térmico de desestabilización, a excepción de la aleación con 17 % de Cr aleada con V y W. Para el caso de las aleaciones con 11 % de Cr y 17 Cr base, la dureza incremento debido a la alta precipitación de carburos secundarios que endurecen la matriz, además esta precipitación produjo la desestabilización la fase matriz resultando en el incremento de la fase martensita, efecto que ya ha sido reportado previamente [68].

La disminución de la dureza en la matriz para la muestra 17 Cr aleado se debe formación de martensita de bajo contenido de carbono y/o ferrita como fase matriz, recordando que esta aleación contiene V y W, los cuales son elementos formadores de carburo, los cuales para formar sus respectivos carburos consumen una cantidad considerable de carbono (más que el carburo M_7C_3) lo que resulta en el empobrecimiento de este elemento en la matriz como se mostró en la Figura 4.16, este fenómeno ha sido reportado por Maratray [72] y Karantzalis [73], los cuales coinciden en esta disminución de la dureza para bajos contenidos de carbono disuelto en la matriz.

Como se puede observar, los resultados de dureza y microdureza concuerdan completamente con los resultados de la caracterización microestructural y cuantificación de las fases presentes en cada una de las aleaciones.

4.6. Comportamiento al desgaste en muestras en condiciones de colada.

Los ensayos de desgaste abrasivo fueron llevados a cabo de acuerdo a la norma ASTM G65[53], los resultados obtenidos se presentan a continuación.

4.6.1 Ensayo de desgaste con carga de 54 N.

La Figura 4.25 muestra la comparativa de las superficies de las muestras desgastadas observadas mediante perfilometría óptica, así como la tabla del volumen perdido del material para las muestras a) 11Cr base y b) 11Cr aleado, con la carga aplicada de 54 N.

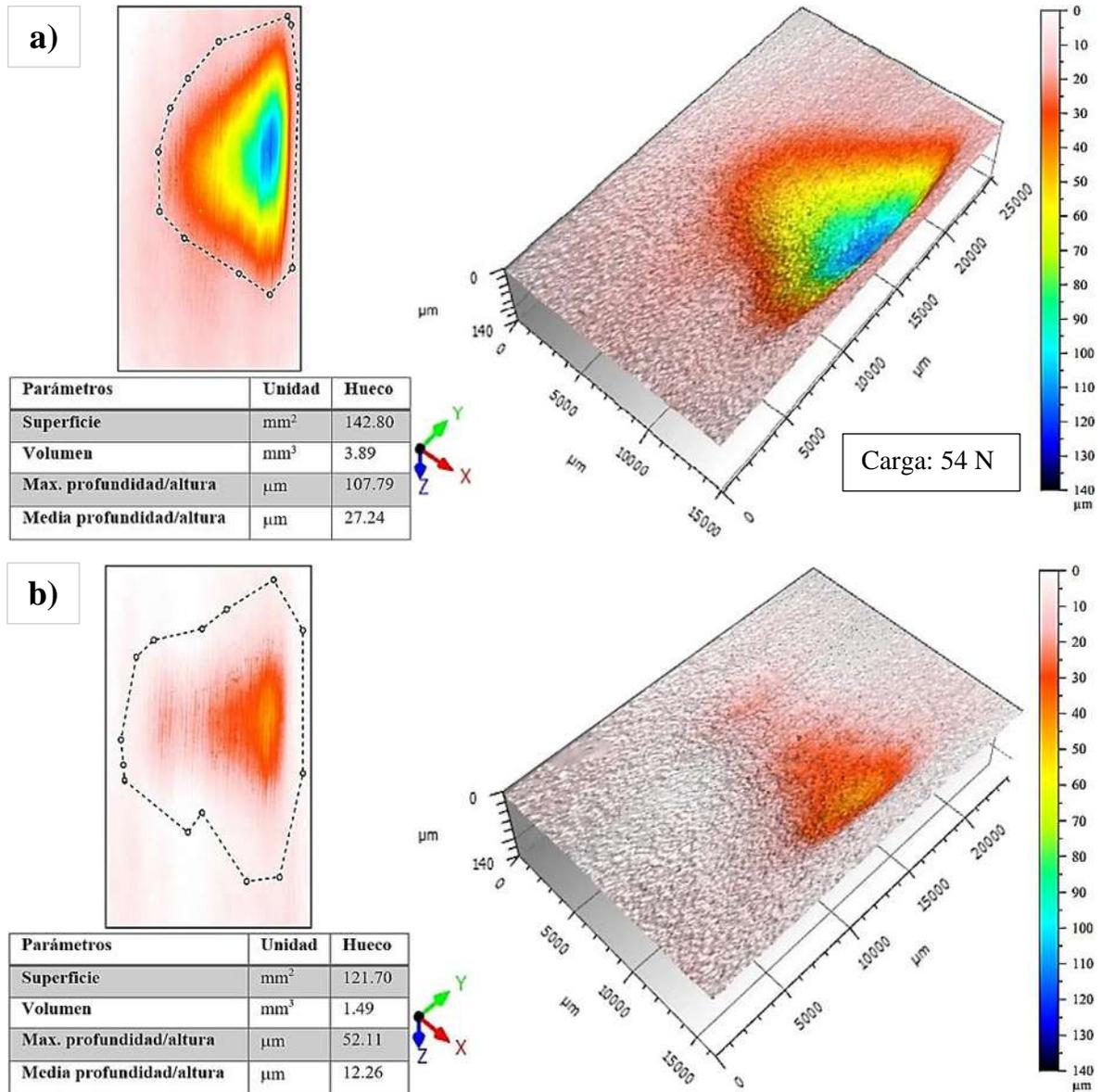


Figura 4.25. Resultados de perfilometría óptica de las muestras en condiciones de colada con una carga de 54 N, a) 11Cr base y b) 11Cr aleado.

Como se puede observar en la figura anterior, existe una diferencia significativa en el comportamiento al desgaste de ambas aleaciones, donde la adición de 3% V y 3% W en el hierro aleado con 11% de Cr, disminuyó la profundidad de la huella (como lo indica la escala de color), así como también el volumen perdido de material durante el ensayo con 54 N de carga, el cual disminuyó de 3.89 a 1.49 mm³. Este comportamiento se atribuye a dos diferencias microestructurales principalmente; el incremento en el contenido en volumen de carburos (6.6%), dentro de los cuales se tienen los carburos VC y W₆C, cabe destacar que la presencia de estos carburos de alta dureza mejora notablemente la resistencia al desgaste en estas aleaciones [3, 4]; y la segunda, la cual se refiere a la modificación de la matriz, en la cual, la aleación 11 Cr base presentó una matriz perlítica de baja dureza y por consiguiente, baja resistencia al desgaste como lo muestra la gráfica en la Figura 4.26; mientras que el hierro 11 Cr aleado en su matriz presentó un alto volumen de martensita y bajos contenidos de austenita retenida, como se pudo observar en el análisis microestructural mostrado en la Figura 4.4.

Las características de la microestructura como el volumen, tipo de carburos y estructura de la matriz, determinan la dureza de la aleación, la cual tiene una relación directamente proporcional con la resistencia al desgaste, como se puede observar en la gráfica de la Figura 4.26 [50], en la cual se observa la resistencia relativa de diferentes microestructuras típicas en aceros y hierros, está da una referencia durante la discusión del presente tema, por lo se tiene que tener en consideración las fases en cada una de las aleaciones objeto de estudio.

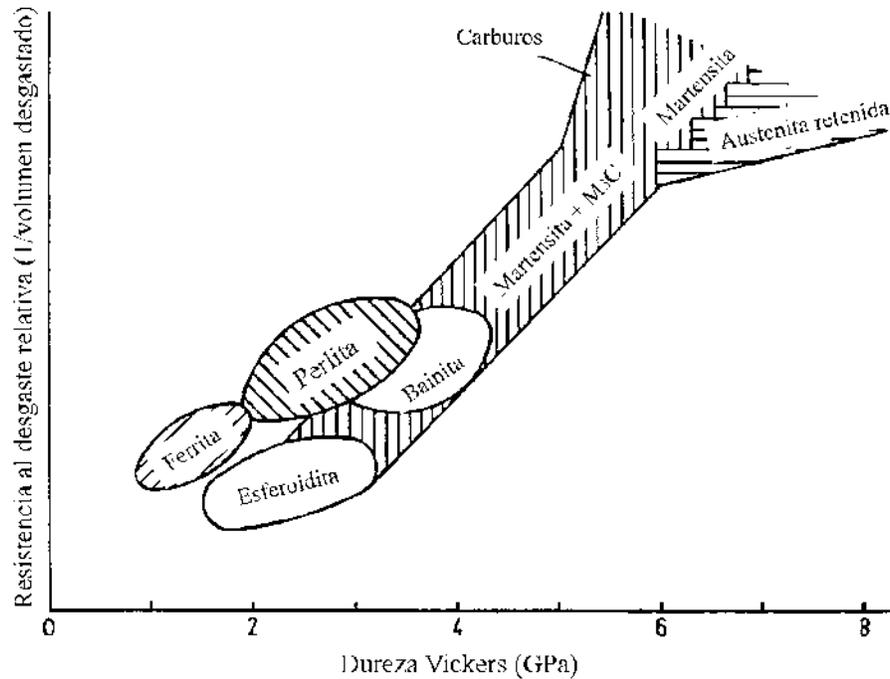


Figura 4.26. Resistencia al desgaste relativa en función de la dureza de diferentes microestructuras de aceros y hierros [50].

Un estudio comparativo sobre el desgaste abrasivo de tres cuerpos en herramientas agrícolas de arado normales y herramientas de arado endurecidas superficialmente sometidos a ensayos de desgaste [54], demostraron que el principal parámetro encontrado es la carga aplicada, de entre los otros factores de control del desgaste abrasivo. El material de la herramienta de arado de superficie dura mostró una marcada resistencia al desgaste, en comparación con el material normal de la herramienta de arado. Lo anterior es un indicativo entre la relación mutua que tiene la dureza y la resistencia al desgaste, lo cual sugiere que un material con una dureza relativamente más alta que otro, tendrá una mayor resistencia al desgaste abrasivo. Por tal motivo se correlacionaron los valores del volumen perdido de material con la dureza como se puede observar en la gráfica de la Figura 4.27.

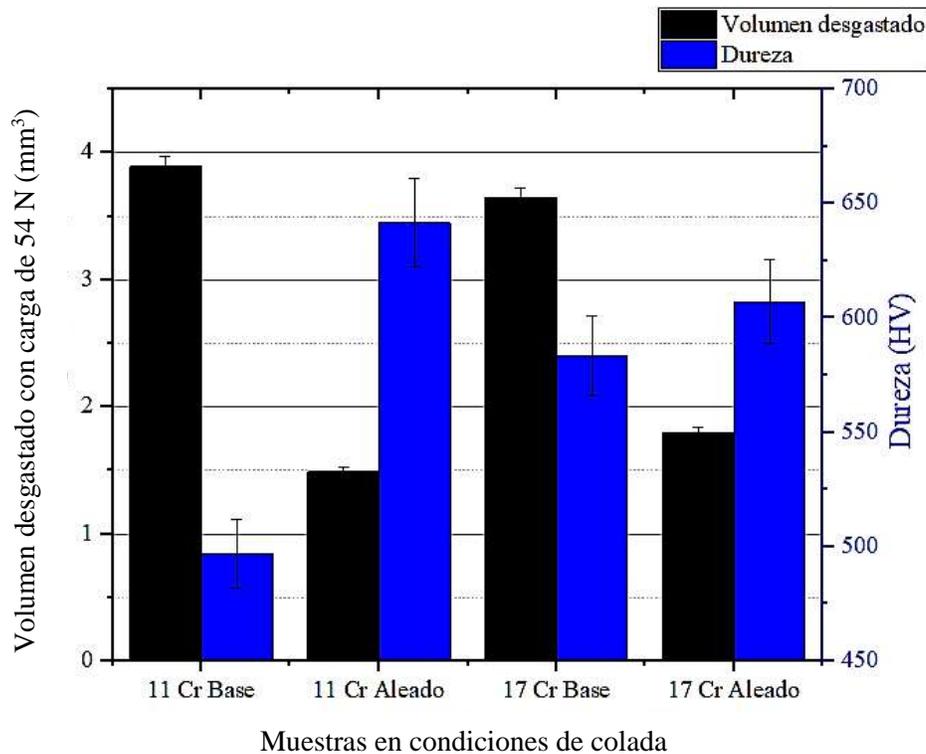


Figura 4.27. Gráfica de volumen desgastado y dureza de las 4 aleaciones en condiciones de colada con carga de 54 N.

De la gráfica anterior se puede observar el mismo comportamiento antes descrito, en donde la menor dureza presenta el mayor volumen desgastado correspondiente al hierro 11Cr base, por otra parte, la mayor dureza en el hierro 11Cr aleado presenta la menor pérdida de material, por lo que se espera que esta relación entre dureza y desgaste se mantenga en los ensayos a diferentes cargas y diferentes muestras (en condiciones de colada y tratamiento térmico).

Por otra parte, en la Figura 4.27. se observa de igual manera, que el incremento en Cr produjo el incremento en la dureza y una ligera disminución en el volumen de material perdido, esto observado en las aleaciones base (11 y 17 Cr), lo cual es debido a que el Cr es un elemento formador de carburos [13], por lo que a mayor volumen de los mismos mayor dureza; ya que de igual manera como lo muestra la cuantificación del volumen de carburos en la Figura 4.21, la aleación 17 Cr base presenta un volumen mayor (33.3%), en comparación con la aleación 11 Cr base (28.4%), de acuerdo con lo reportado [34, 66], altos niveles de cromo pueden conducir a la formación de una mayor fracción volumétrica de carburos eutécticos M_7C_3 , los cuales contribuyen en la dureza aparente del material, además de poder generar una matriz

parcial o totalmente martensítica. Los altos volúmenes de carburo pueden mejorar notablemente la resistencia al desgaste en este tipo de aleaciones [2].

En el caso de los resultados de las aleaciones con 17 % de Cr, se observa que la adición de 3% de V y 3% de W, disminuyó el volumen perdido (Figura 4.27), ya que como ya se expuso anteriormente en las aleaciones con 11% de Cr, la presencia de los carburos de V y W mejoraron la resistencia al desgaste, aun pesar de que el hierro 17Cr aleado se vio afectado por el bajo contenido de carbono en la matriz, lo cual se ve reflejado en los ensayos de microdureza previamente presentados (Figura 4.24), en donde presentó el valor más bajo de dureza de las 4 aleaciones, además cabe destacar que esta aleación cuenta con un alto volumen de carburos (39.6%), los cuales a pesar de que la matriz sea relativamente suave pueden dar soporte al material contra el desgaste abrasivo con la carga de 54 N, resultando en una baja pérdida de volumen de material. Por otra parte, comparando la microestructura de las aleaciones con V y W (Figura 4.4.c y d) se observa que el hierro con 17% de Cr presenta un mayor volumen de austenita retenida, lo cual se atribuye al efecto del V ya que se ha reportado que este elemento puede disolverse en la matriz [63], lo cual estabiliza la austenita en esta aleación, cabe destacar que al disolverse este elemento en la matriz hay una menor formación del carburo VC, tal como se aprecia en los diagramas termodinámicos mostrados en la Figura 4.2. lo cual genera menor dureza en el material y esto a su vez un mayor desgaste abrasivo como el mostrado anteriormente.

En la Figura 4.28 se presenta la superficie y el perfil de la huella de desgaste obtenida mediante MEB, correspondiente a las muestras previamente presentadas en los ensayos de perfilometría (11Cr base y 11Cr aleado) con la carga de 54 N.

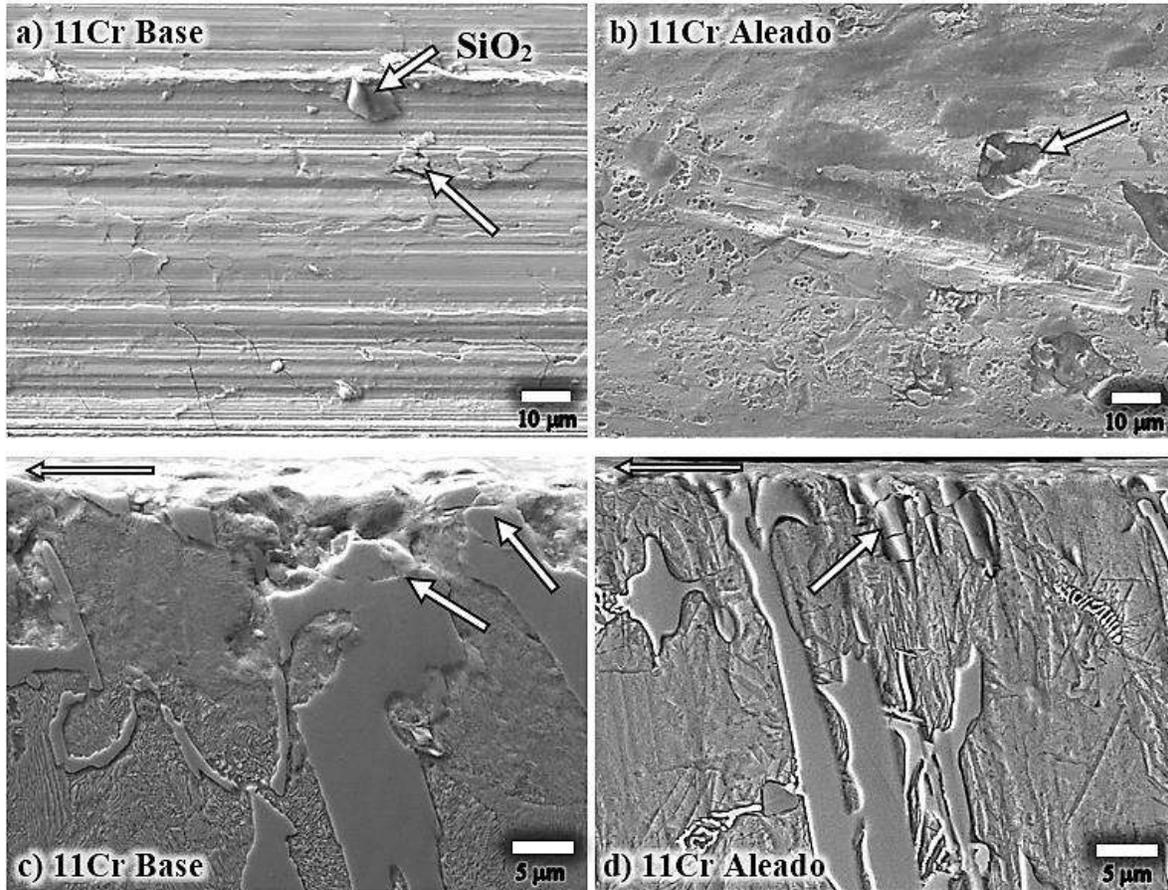


Figura 4.28. a) y b) Superficie de la huella de desgaste; c) y d) perfil de la huella de desgaste con la carga de 54 N.

La superficie desgastada del hierro a) 11 Cr base, muestra surcos paralelos a la dirección de deslizamiento generado por las partículas abrasivas de arena sílica (SiO_2), ya que en materiales dúctiles con alta tenacidad a la fractura (por ejemplo, metales y aleaciones), las asperezas duras o las partículas duras dan como resultado el flujo plástico del material más blando [50]; estos surcos y viruta corresponden al flujo plástico y corte (como se ilustra en las Figuras 2.9 y 2.10) son una evidencia clara de lo relativamente suave y dúctil de la matriz perlítica de esta aleación.

El perfil de la huella de desgaste (Figura 4.28.c) muestra evidencia de fractura y desplazamiento de carburos fracturados en la dirección de deslizamiento, así como también daño superficial correspondiente al desprendimiento de carburos fracturados. Sin embargo la presencia de partículas duras (carburos) limitan el surcamiento y el corte del material.

El hierro 11 Cr aleado de la Figura 4.28.b) presenta menor evidencia de flujo plástico y un daño superficial distinto, en donde se observa muy poca evidencia de surcamiento en la superficie, debido a la diferencia de dureza de la matriz (Figura 4.24), la cual al ser más dura disminuye la penetración de las partículas abrasivas, además de también presentar un volumen de carburos mayor, por lo que estos de igual manera generan soporte en el material. Sin embargo la Figura 4.28.d) del perfil desgastado de esta aleación, indica que los poros observados en la superficie corresponden a la fractura y desprendimiento de algunos carburos, ya que como lo se observa en la micrografía aún hay evidencia de deformación por debajo de la superficie, la cual a su vez producen la fractura de carburos delgados M_7C_3 esto a una menor profundidad que en el caso del hierro 11 Cr base en donde se observan carburos fracturados a una mayor profundidad y de mayor grosor.

4.6.2 Ensayo de desgaste con carga de 130 N.

Los resultados de los ensayos de perfilometría óptica para la carga de 130 N se muestra en la Figura 4.29 para las muestras con 11% de Cr.

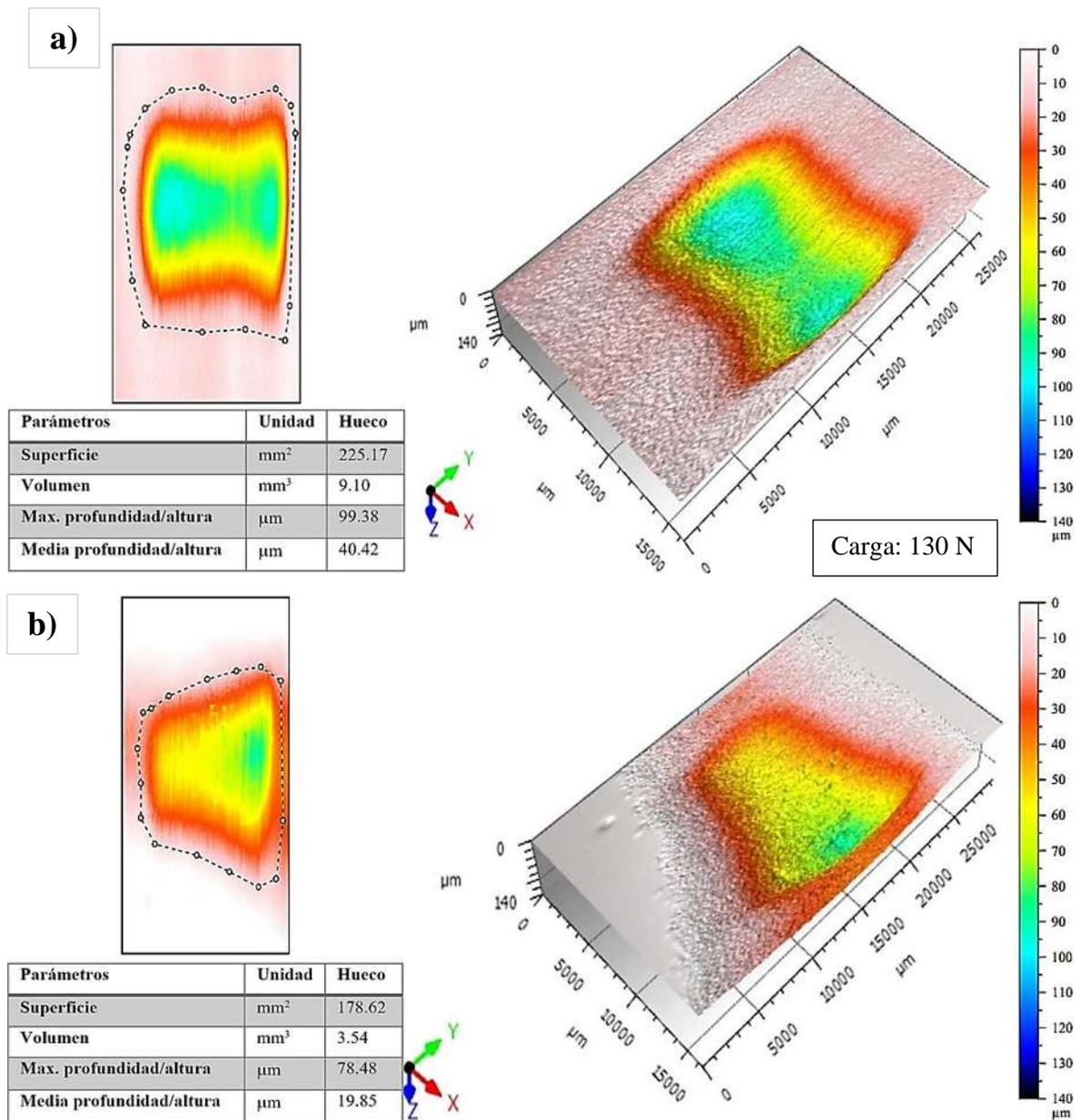


Figura 4.29. Resultados de perfilometría óptica con una carga de 130 N de las muestras en condiciones de colada. **a)** 11Cr base y **b)** 11Cr aleado.

En la figura anterior se observa que el hierro 11 Cr aleado presentó claramente menos desgaste, como se observa en las imágenes de perfilometría, en donde la superficie de la huella, así como la profundidad, es menor que la observada en el hierro 11 Cr base.

El incremento en la carga aplicada genera un mayor desgaste, por lo que el tamaño y profundidad de la huella incrementan resultando en una mayor pérdida en volumen, esto observado en todas las aleaciones en comparación con el ensayo de desgaste con la carga de

54 N. Estos resultados de los ensayos de desgaste abrasivo con la carga aplicada de 130 N de igual forma se correlacionan con los ensayos de dureza, los cuales se muestran en la gráfica de la Figura 4.30.

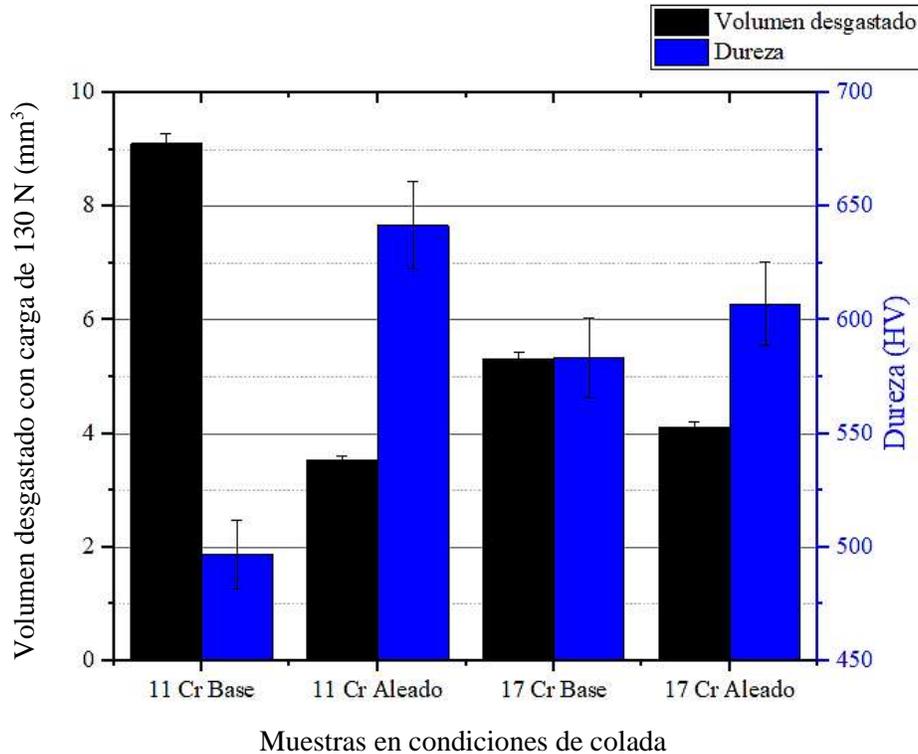


Figura 4.30. Gráfica de volumen desgastado y dureza de las 4 aleaciones en condiciones de colada con carga de 130 N.

En la gráfica anterior se observa el incremento en el volumen desgastado en todas las aleaciones derivado del incremento en la carga aplicada durante el ensayo de desgaste, en comparación con a la gráfica con la carga de 54 N (Figura 4.27); esto es debido a que con una mayor carga aplicada las partículas abrasivas de arena sílica pueden generar mayor penetración y esfuerzos superficiales resultando en un mayor desprendimiento de material.

En la Figura 4.31 se presenta la superficie y el perfil de la huella de desgaste de las muestras 11Cr base y 11Cr aleado a una carga de 130N; las superficies de ambos hierros muestran gran similitud en el mecanismo de desgaste, en el cual es predominante la pérdida de partículas (véase la Figura 2.12), en estos casos en la zona desgastada hay fisuración como se ha reportado en materiales con baja tenacidad a la fractura [56], el desgaste se produce por fractura frágil en este caso de carburos, siendo evidente la fractura al fondo de los poros

generados, lo cual sugiere el desprendimiento de carburos fracturados M_7C_3 (como lo muestran los perfiles de las huellas (Figura 4.31. c y d).

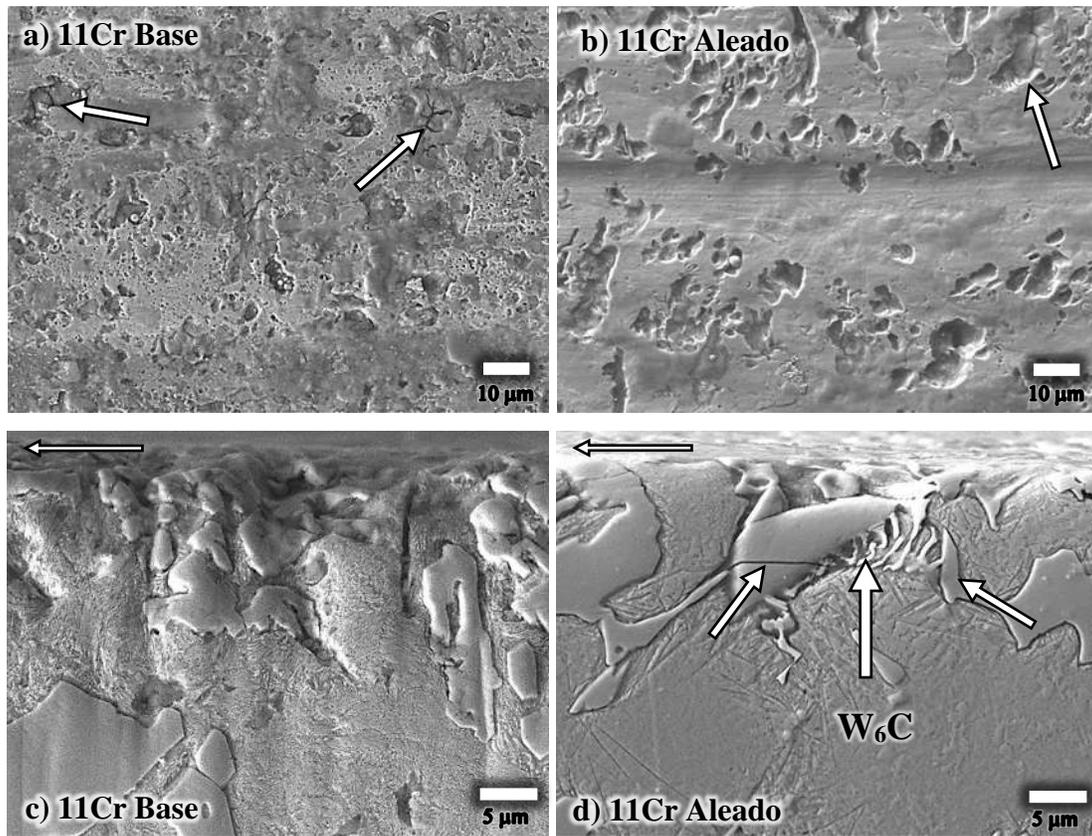


Figura 4.31. a) y b) Superficie de la huella de desgaste; c) y d) perfil de la huella de desgaste con la carga 130 N.

Por otra parte, los estudios de perfilometría mostraron la mayor pérdida de volumen de material en el hierro 11Cr base, por lo que el daño superficial lo corrobora, observando una mayor densidad de poros de distintos tamaños, los cuales corresponderían al tamaño del carburo fracturado y una menor resistencia y/o adherencia con la matriz perlítica, la cual es menos resistente y más suave que la matriz del hierro 11Cr aleado (austenita y martensita) como ya se expuso anteriormente en la gráfica (Figura 4.26).

El perfil desgastado de la Figura 4.31.d) muestra la presencia del carburo W_6C , el cual se encuentra entre dos carburos del tipo M_7C_3 , de estos carburos es notorio que el carburo de la izquierda presenta una fractura que lo atraviesa, mientras que a la misma profundidad de la superficie desgastada el carburo de la derecha aun siendo más delgado no tuvo fractura

alguna, esto es debido a que el carburo W_6C le dio el suficiente respaldo en esa dirección del deslizamiento, lo que evita la deformación del material y por ende la fractura de este carburo. En el caso del perfil del hierro 11Cr base no se observan carburos fracturados (como si habían sido observados para este material con la menor carga), pero sí un alto relieve en la superficie, lo cual sugiere que los carburos fracturados se desprendieron del material, resultando en una alta pérdida en volumen como fue reportado anteriormente en la gráfica (Figura 4.30) en donde se observó la mayor pérdida en volumen de las 4 aleaciones para esta carga.

Cabe destacar que el hierro 11Cr aleado presenta la mayor dureza (641.5 HV) y el mejor comportamiento ante el desgaste abrasivo con ambas cargas aplicadas (54 y 130 N), con una pérdida en volumen de material de 1.49 mm^3 y 3.54 mm^3 respectivamente, el cual corresponde al menor valor observado de volumen desgastado y el mayor valor de dureza obtenido de entre las cuatro aleaciones objeto de estudio en condiciones de colada.

4.7 Comportamiento al desgaste en muestras tratadas térmicamente.

La presencia de carburos duros en la aleación da como resultado una excelente resistencia a la abrasión, por tal motivo, estas aleaciones se utilizan en ambientes de desgaste severo, por lo que, para mejorar la resistencia al desgaste de las aleaciones, se buscó el incremento del volumen de carburos mediante el tratamiento térmico de desestabilización. En las siguientes secciones se discutirán los resultados de desgaste obtenidos mediante perfilometría óptica de las muestras base y aleadas con V y W tratadas térmicamente con la carga de 54 y 130 N.

4.7.1 Ensayo de desgaste con carga de 54 N.

Se presentan a continuación la comparación de las huellas y vistas 3D de las superficies de las muestras desgastadas con la carga de 54 N (Figura 4.32.) de las muestras con 17% de Cr tratadas térmicamente.

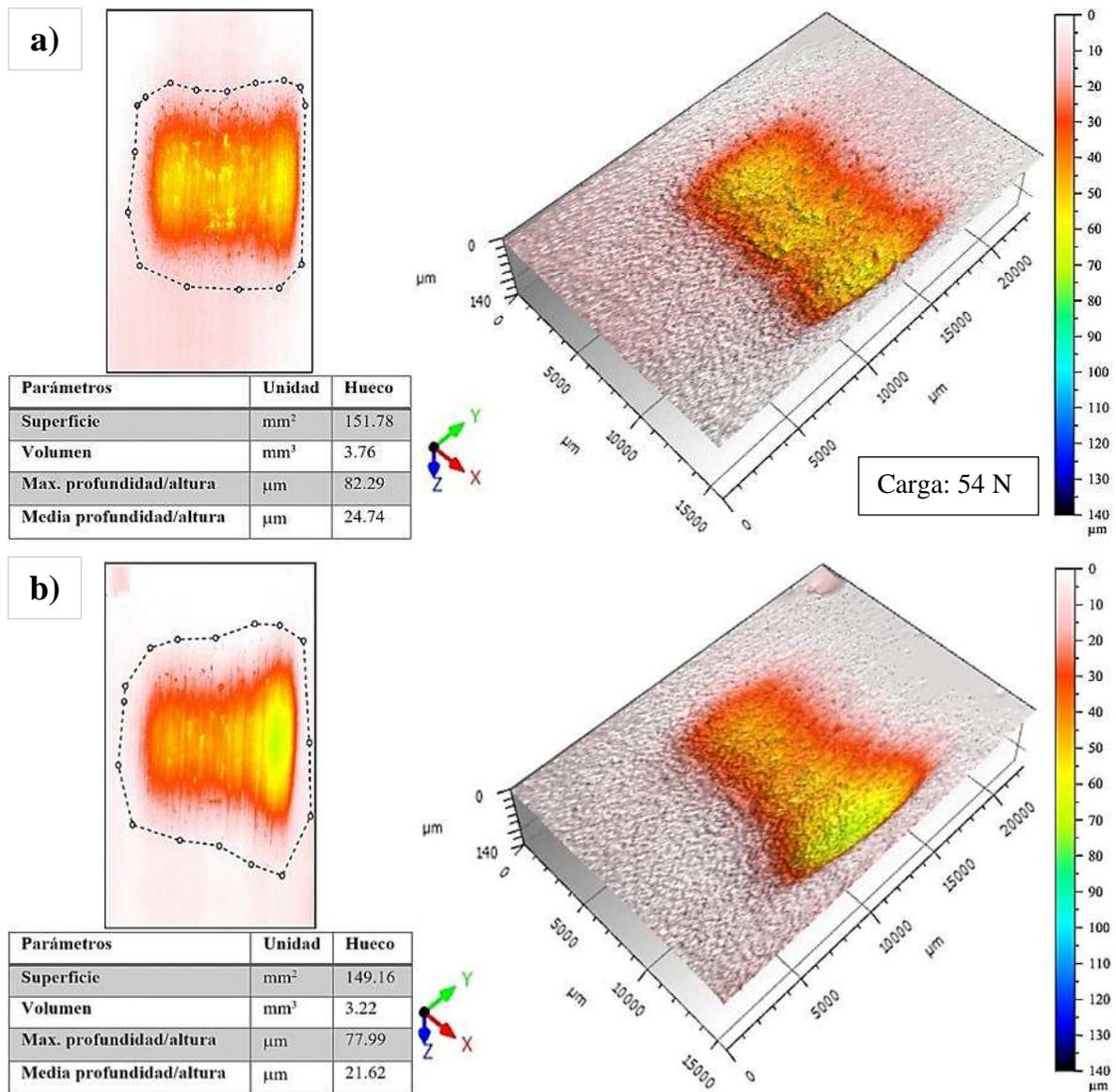


Figura 4.32. Resultados de perfilometría óptica con una carga de 54 N de las muestras tratadas térmicamente **a)** 17Cr base y **b)** 17Cr aleado.

De la figura anterior se observa que de igual manera que en el caso anterior (aleaciones con 11 % de Cr) el hierro 17Cr aleado tratado térmicamente sufrió ligeramente menos desgaste, como se aprecia en el tamaño y profundidad de la huella de desgaste, la razón de la poca diferencia en este comportamiento se discutirá más adelante contrastando con los resultados de perfilometría de las demás aleaciones.

Los resultados de las 4 aleaciones tratadas térmicamente con una carga de 54 N se muestran en la gráfica de la Figura 4.33, en la cual se puede observar la misma relación entre dureza y

desgaste (alta dureza presenta bajo desgaste). Por otra parte, el hierro 17Cr aleado presento un mejor comportamiento al desgaste en comparación a su aleación base (17Cr base) debido al tipo y alto volumen de carburos primarios y secundarios presentes en su microestructura, los cuales lograron dar soporte al material ante el desgaste abrasivo, aun teniendo una matriz relativamente suave y el valor de dureza más bajo (416.9 HV) de las aleaciones tratadas térmicamente.

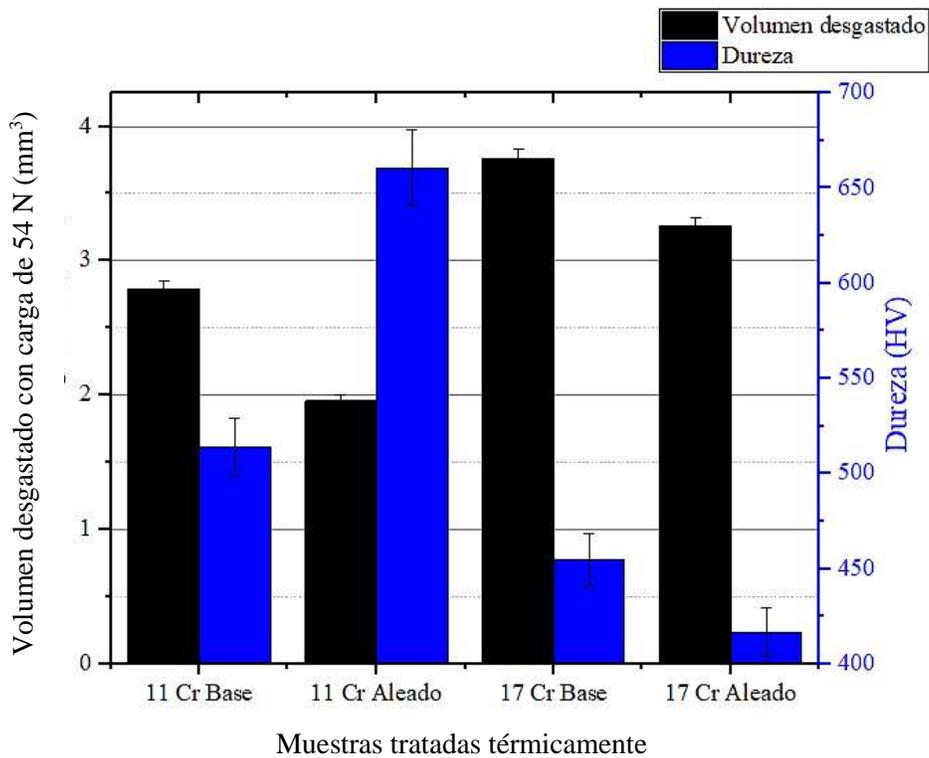


Figura 4.33. Gráfica de volumen desgastado y dureza de las 4 aleaciones tratadas térmicamente con carga de 54 N.

Cabe destacar que la aleación 17 Cr base tratada térmicamente no presenta una diferencia significativa con el volumen perdido de la aleación 17 Cr base en condiciones de colada por lo que se puede decir que el comportamiento al desgaste después del tratamiento térmico se mantiene, mientras que la aleación 17 Cr aleada con V y W tratada térmicamente sufrió un mayor desgaste en comparación con la aleación 17 Cr aleada en condiciones de colada con la carga de 54 N, este comportamiento en estas aleaciones se debe al empobrecimiento excesivo en carbono de la matriz, derivado de la precipitación de carburos secundarios

durante el tratamiento térmico de desestabilización, dicho empobrecimiento causó la transformación de la matriz (austenita) en ferrita y/o martensita de bajo contenido de carbono (fases relativamente suaves), por lo que con el tratamiento térmico en estas aleaciones (17% Cr) no se aprecia una mejora en la resistencia al desgaste abrasivo con la carga de 54 N.

En las Figuras 4.34.a y b se presenta la superficie desgastada, en donde observa un daño superficial similar en ambas aleaciones, como el previamente mostrado en las aleaciones con 11% de Cr con la carga de 130 N, donde se observaron poros de distintos tamaños correspondiente al desprendimiento de carburos fracturados describiendo un comportamiento frágil del material.

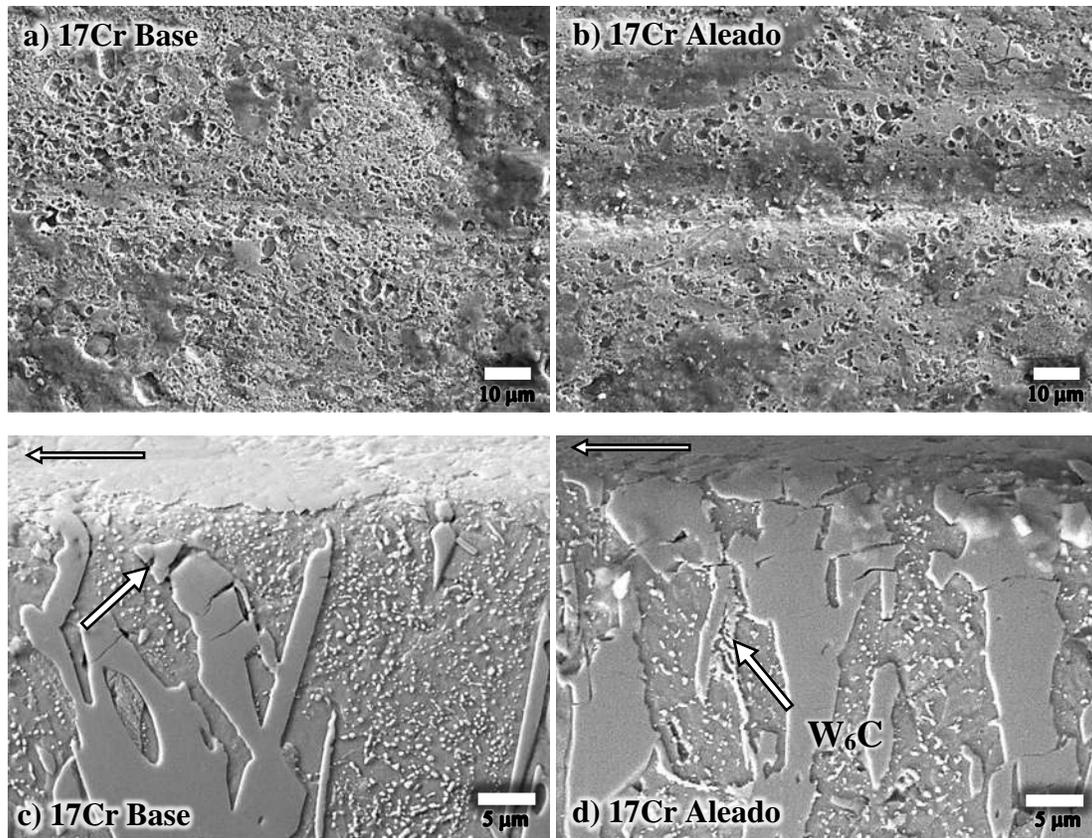


Figura 4.34. a) y b) Superficie de la huella de desgaste; c) y d) perfil de la huella de desgaste. Muestras tratadas térmicamente con la carga 54 N.

El perfil desgastado (Figura 4.34.c) muestra que la aleación 17 Cr base tuvo una alta deformación tal como lo indica el carburo fracturado señalado en la micrografía, en donde la precipitación de carburos derivados del tratamiento térmico, afectó a la fase matriz

volviéndola relativamente más suave y dúctil, lo que durante el desgaste abrasivo genera mayor deformación plástica por debajo de la superficie y puede contribuir a la nucleación de grietas superficiales y subsuperficiales; cargas y descargas (fatiga) hacen que estas grietas subsuperficiales se propaguen paralelas a la superficie a cierta profundidad y se unan a las grietas vecinas que eventualmente generan el desprendimiento del material de la superficie dando lugar a finas plaquetas de desgaste [50, 55, 56].

La adición de V y W en general mejoró la resistencia al desgaste por la formación del carburo de W_6C , el cual como ya se explicó anteriormente logra dar respaldo a los carburos cercanos como se observa en la micrografía de la Figura 4.34.d) en donde impide la fluencia plástica del material y el crecimiento de las fracturas de los carburos a una mayor profundidad.

4.7.2 Ensayo de desgaste con carga de 130 N.

Finalmente, la Figura 4.35 presenta el comportamiento al desgaste de las aleaciones con tratamiento térmico con una carga de 130 N.

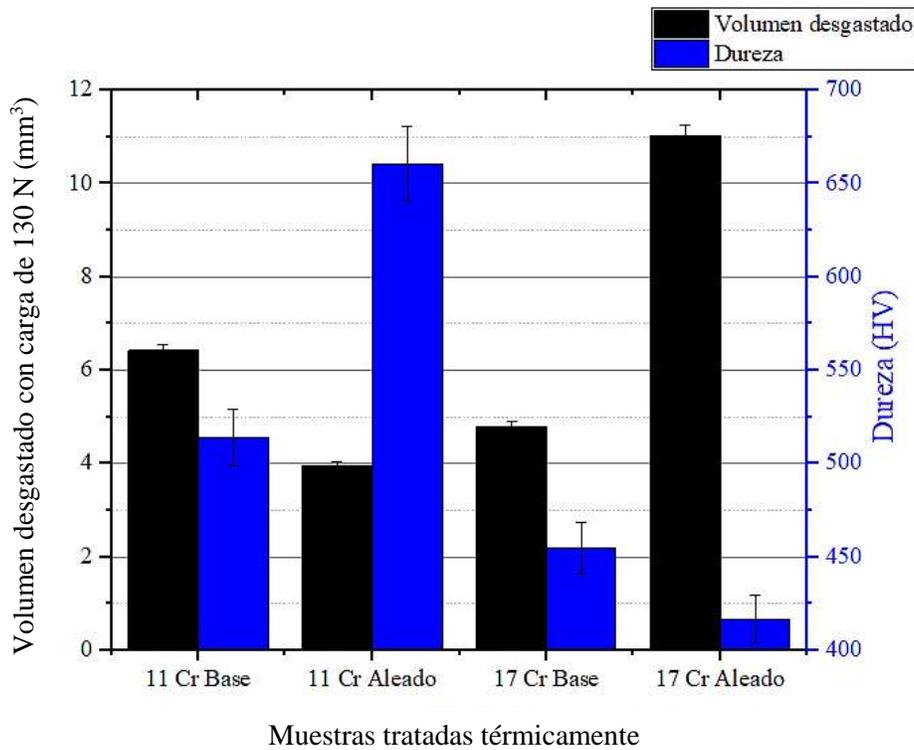


Figura 4.35. Gráfica de volumen desgastado y dureza de las 4 aleaciones tratadas térmicamente con carga de 130 N.

El comportamiento de las muestras tratadas térmicamente, fue similar que en las muestras en condiciones de colada con la carga de 130 N, presentando un mayor volumen desgastado que con la carga más baja, sin embargo, el hierro 17Cr aleado presentó el mayor volumen desgastado (11 mm³), lo cual principalmente se debe a la baja dureza de su matriz, como se observó en los ensayos de microdureza (Figura 4.24), en donde presentó el valor más bajo de las 4 aleaciones en ambas condiciones (colada y tratamiento térmico), y en este caso el alto volumen de carburos (42.6%) no fue capaz de dar el suficiente respaldo ante el desgaste abrasivo con la mayor carga, como sí fue el caso del ensayo con 54 N.

Los resultados de perfilometría óptica de los hierros con 17% de Cr tratados térmicamente con la carga de 130 N se presentan en la Figura 4.36.

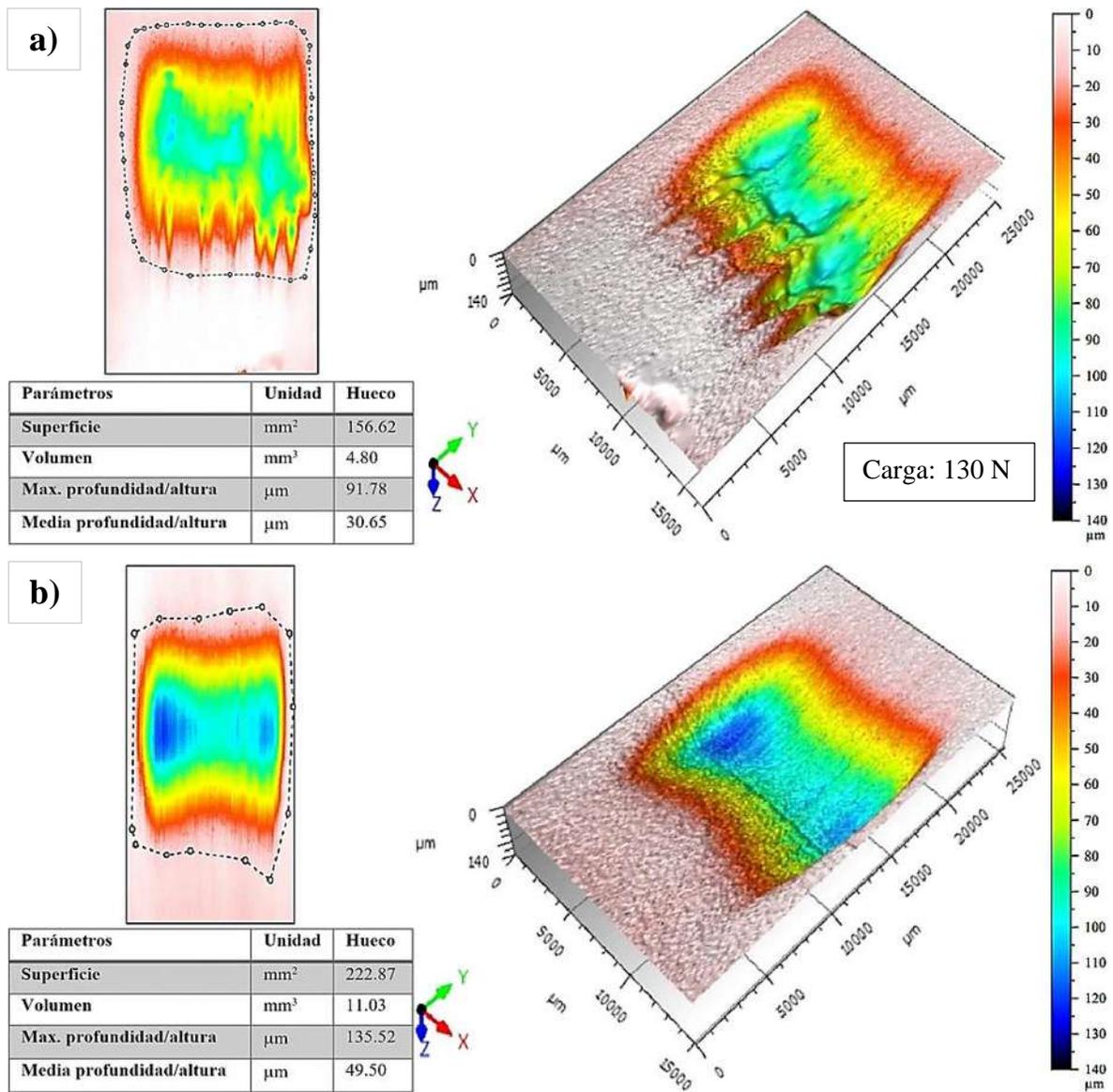


Figura 4.36. Resultados de perfilometría óptica con una carga de 130 N de las muestras tratadas térmicamente **a)** 17 Cr base y **b)** 17 Cr aleado.

En la figura anterior se puede apreciar el alto volumen perdido (indicado en la tabla) en el hierro aleado **b)**, el cual corresponde al volumen perdido más alto previamente presentado en la gráfica de la Figura 4.35, sin embargo, la imagen de perfilometría en 3D podría indicar que la aleación 17 base sufrió un mayor desgaste, esto se corroboró con una vista de la sesión transversal de las huellas de desgaste en la Figura 4.37.

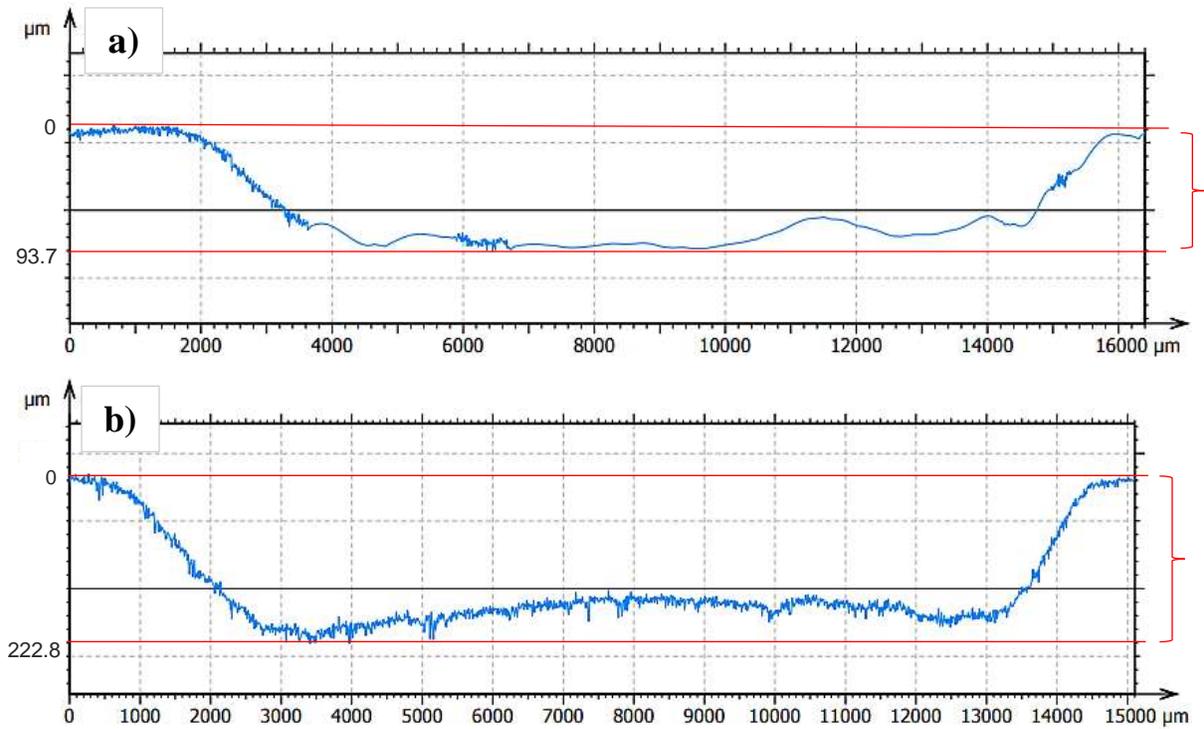


Figura 4.37. Sección transversal de las huellas de desgaste tratadas térmicamente **a)** 17Cr base y **b)** 17Cr aleado con 130 N de carga tratadas térmicamente.

De la figura anterior se logra apreciar claramente las diferencias en longitud y profundidad de la huella de desgaste en mm, así como también la rugosidad generada por el desgaste abrasivo, de lo anterior queda claro que el mayor desgaste lo presentó el hierro 17Cr aleado tratado térmicamente; para explicar la razón de tal comportamiento se presentan la superficie y el perfil de la huella de desgaste en la Figura 4.38 correspondiente a la carga de 130 N.

La aleación 17Cr base presenta el mismo mecanismo de desgaste correspondiente al desprendimiento de carburos fracturados, cabe destacar que esta aleación tiene una matriz más resistente que en la aleación 17Cr aleado, lo cual se vio reflejado en los valores de microdureza (Figura 4.24) y el ensayo desgaste abrasivo con 130 N de carga, en donde la resistencia de la matriz tuvo la mayor influencia en los resultados obtenidos de estas aleaciones (17Cr).

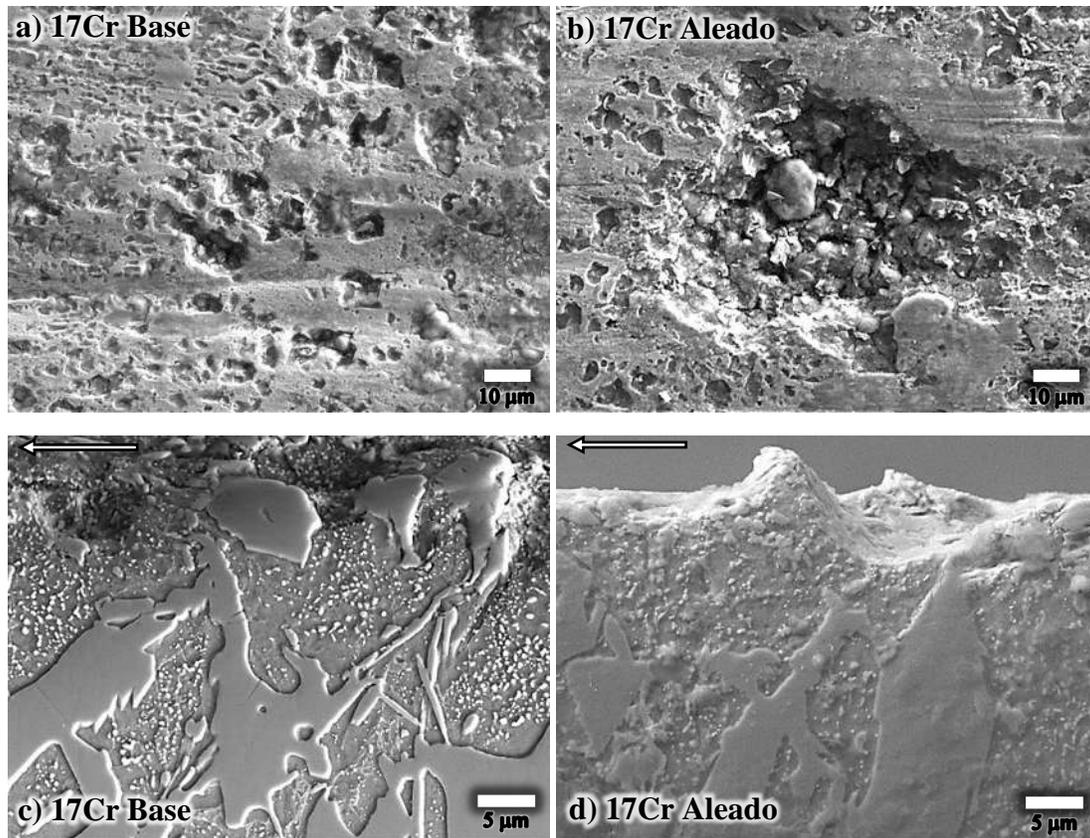


Figura 4.38. a) y b) Superficie de la huella de desgaste; c) y d) perfil de la huella de desgaste. Muestras tratadas térmicamente con la carga 130 N.

La superficie del hierro 17Cr aleado presenta un alto daño superficial, observando huecos de gran tamaño derivado de su matriz (ferrita/martensita de bajo carbono); el perfil de la huella de desgaste muestra una alta fluencia plástica de la matriz generando crestas de material desplazado por la partícula abrasiva. Sin embargo, después de que la superficie ha sido arada varias veces, la remoción de material puede ocurrir por un mecanismo de fatiga. Cuando se produce el arado, se forman crestas a lo largo de los lados de las ranuras, independientemente de si se forman o no partículas de desgaste, estas crestas se aplanan y eventualmente se fracturan después de repetidos ciclos de carga y descarga [55].

A continuación, se discutirá a mayor profundidad la razón del alto volumen perdido en esta aleación, por lo que se presentan distintas micrografías a menor magnificación con la carga de 130 N (Figura 4.39) con la finalidad de tener un panorama más general del fenómeno.

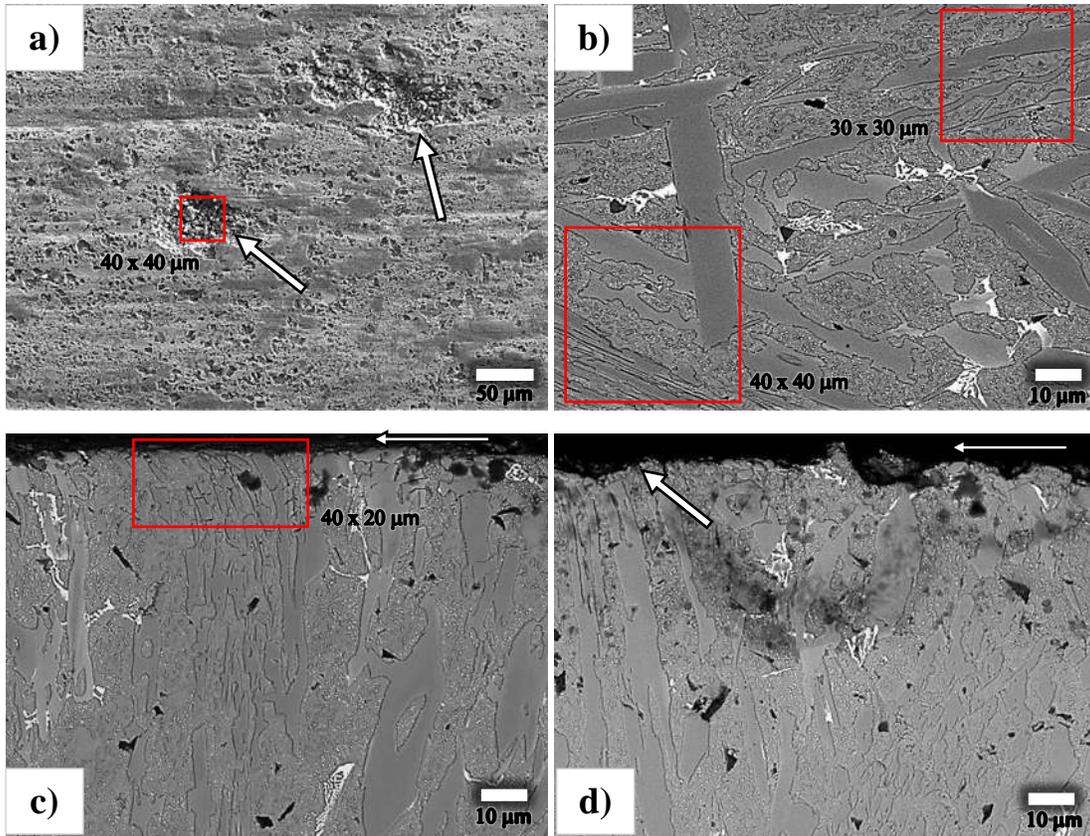


Figura 4.39. Hierro 17Cr aleado tratado térmicamente. **a)** Superficie de la huella de desgaste con 130 N, **b)** Superficie antes del desgaste por electrones retrodispersados, **c)** Perfil desgastado con 54 N por electrones retrodispersados y **d)** Perfil desgastado con carga 130 N por electrones retrodispersados.

En la Figura 4.39.a). se observan zonas localizadas con un alto daño superficial (señalado en la micrografía), este daño severo localizado se atribuye a la distribución de los carburos W_6C los cuales se presentan con un contraste de color blanco en las micrografías por electrones retrodispersados, por lo que en la Figura 4.39.b) se delimitaron zonas cuadradas en color rojo las cuales son sitios en donde no se aprecia la presencia de este carburo, el cual contribuye enormemente en la resistencia al desgaste de este material en particular, debido a la baja resistencia y baja dureza en la matriz, ya que como se observa en la Figura 4.39.c) hay menor deformación y fracturas de carburos en las zonas donde está presente dicho carburo. Sin embargo, de igual manera que lo antes descrito, la distribución de este carburo en esta micrografía no es uniforme, por lo que se indica en el recuadro una zona sin la presencia de este carburo, la cual es susceptible a presentar un alto desgaste por el desprendimiento de

carburos M_7C_3 fracturados. Finalmente, otra evidencia clara se presenta en la Figura 4.39.d) en donde se indica con una flecha la región de la superficie, la cual no tiene presencia de carburo W_6C observando una alta deformación, fractura y desprendimiento del carburo M_7C_3 , resultando finalmente en una alta erosión de la superficie.

De lo anterior se concluye que la alta erosión en zonas localizadas de la aleación con 17Cr aleada tratada térmicamente, es resultado de la baja distribución de carburo W_6C dejando zonas más susceptibles de un tamaño aproximado de $40 \times 40 \mu m$, tal como está indicado en las distintas imágenes previamente presentadas, esto aunado con el hecho de que se tiene una matriz ferrítica y los carburos M_7C_3 son relativamente frágiles, resultó en un alto volumen perdido de material en esta aleación. Cabe destacar que el hierro 11Cr aleado presentó una distribución más uniforme de carburos VC y W_6C , de aquí que obtuviera un mejor desempeño en los ensayos de desgaste abrasivo.

La tabla 4.5 presenta un resumen cuantitativo de los resultados obtenidos en desgaste dureza y microdureza.

Tabla. 4.5. Resultados de dureza y volumen desgastado de las muestras en condiciones de colada y tratamiento térmico.

Muestras	Volumen desgastado (mm ³)		Dureza	Microdureza (Matriz)
	Carga 54 N	Carga 130 N	HV	HV ₁₀₀
1.- 11Cr Base	3.89	9.1	497	608.4
2.- 11Cr Aleado	1.49	3.54	641.5	766.5
3.- 17Cr Base	3.65	5.32	583.6	713.6
4.- 17Cr Aleado	1.8	3.85	607.1	598.6
5.- 11Cr Base TT	2.79	6.42	513.9	1162.13
6.- 11Cr Aleado TT	1.96	3.96	660.4	913.6
7.- 17Cr Base TT	3.76	4.8	454.9	903.4
8.- 17Cr Aleado TT	3.22	11.03	416.9	537.5

En los resultados presentados en la tabla anterior se puede observar, que las aleaciones con adiciones de V y W presentaron un mejor comportamiento al desgaste abrasivo, con las diferentes cargas aplicadas en condiciones de colada y tratamiento térmico, a excepción del hierro 17Cr aleado tratado térmicamente, el cual presentó la mayor pérdida en volumen de

material a una carga de 130 N. Por otra parte, la aleación que presentó un mejor desempeño en ambas cargas fue el hierro 11Cr aleado en condiciones de colada, el cual se desgastó 61% menos con ambas cargas (54 y 130 N) en comparación con su aleación base (11Cr base).

CAPITULO V. CONCLUSIONES.

1. La adición de V redujo el rango de solidificación, resultado en el refinamiento de la microestructura, menor grado de segregación y esto a su vez genera mayor uniformidad en la composición química del material.
2. Las aleaciones base presentaron una microestructura típica de los hierros blancos (carburos M_7C_3 en una matriz austenítica), mientras que la microestructura de las aleaciones con V y W está compuesta por carburos M_7C_3 , VC y W_6C embebidos en una matriz austenítica con altos volúmenes de martensita.
3. Se dio lugar a la formación del carburo VC y W_6C con la adición de 3% de V y 3% de W en ambas aleaciones (11 y 17Cr), lo cual no había sido reportado para contenidos menores a 4% de cada uno de los elementos cuando no son adicionados de forma simultánea.
4. Se observó que la transformación martensítica toma lugar de forma preferencial en la periferia del carburo eutéctico, debido al empobrecimiento en carbono y otros elementos aleantes por la formación de los diferentes carburos, lo cual consigue desestabilizar la austenita transformando en martensita durante el enfriamiento posterior.
5. Se obtuvo un incremento en el volumen de carburos de 6.6% y 6.3% con la adición de V y W en las aleaciones con 11 y 17% de Cr respectivamente, en comparación con sus aleaciones base.
6. Las aleaciones con menor contenido de Cr (11%) presentaron un mayor volumen de carburos precipitados, así como mayores volúmenes de martensita después del tratamiento térmico de desestabilización en comparación con las aleaciones con 17% de Cr, lo cual fue resultado del bajo contenido de carbono disuelto en la matriz.
7. Las aleaciones con V y W presentaron una mayor dureza en condiciones de colada como después de tratamiento térmico, a excepción del hierro 17Cr aleado en el cual su matriz se vio afectada por el bajo contenido de carbono.
8. El comportamiento al desgaste abrasivo con las diferentes cargas aplicadas (54 y 130 N) siguió la misma relación entre dureza y pérdida en volumen en todos los ensayos, teniendo un mejor comportamiento las aleaciones con V y W.

9. El hierro 11 Cr aleado en condiciones de colada presentó un 61% menos desgaste con ambas cargas aplicadas con respecto a su aleación base, resultado de su alta dureza (641 HV), gran porcentaje de volumen de carburos (35%) y su matriz parcialmente transformada en martensita en su microestructura.
10. En general las muestras tratadas térmicamente no presentaron mejoras en los ensayos de desgaste abrasivo, ya que las aleaciones en condiciones de colada tuvieron mejores resultados, por lo cual no es justificable el tratamiento térmico.

Cumplimiento de metas.

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

- Lograr un aumento en la dureza de más de un 30 % después del tratamiento térmico de desestabilización.
- Lograr un aumento del 20 % en la resistencia al desgaste después del tratamiento térmico.

El incumplimiento de estas metas se debe al efecto del tratamiento térmico; como ya se observó en el trabajo de investigación el volumen de carburos secundarios dependen de la cantidad de carbono disuelto en la matriz, lo que a su vez afecta la transformación de la matriz austenítica, ya que esta transformó durante el enfriamiento en martensita de alto carbono en las aleaciones con 11% de Cr, en donde se obtuvo un incremento del 3% en la dureza. Por otra parte, en las aleaciones con 17% de Cr, la matriz resultante después del tratamiento térmico fue una martensita de bajo carbono la cual es relativamente suave, esto se ve reflejado en un decremento mayor al 20% en los valores de dureza en estas aleaciones. Los valores de dureza son el reflejo de la resistencia al desgaste, un incremento en la dureza genera una menor pérdida de material por efecto de desgaste abrasivo, por lo que la meta del incremento en la resistencia al desgaste se cumplió parcialmente con distintas cargas en las diferentes aleaciones debido las características de su microestructura como ya se mencionó previamente.

Recomendaciones para trabajo futuro.

Realizar un estudio detallado sobre la cuantificación de carburos secundarios para obtener datos más precisos a los utilizados actualmente.

Comparar la aleación 11 Cr con V y W con aleaciones de uso comercial utilizadas en ambientes abrasivos y evaluar la factibilidad de implementación en el área.

Referencias bibliográficas.

- [1] Tabrett C P, Sare I R and Ghomashchi M R. *Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys*. **International Materials Reviews**. 41, 2, 1996.
- [2] George Laird R G, Klaus Rohrig. *Abrasion Resistance Cast Iron Handbook*. Unique. Des plane, Illinois. AFS. 2000.
- [3] Cortés-Carrillo E, Bedolla-Jacuinde A, Mejía I, Zepeda C M, Zuno-Silva J and Guerra-Lopez F V. *Effects of tungsten on the microstructure and on the abrasive wear behavior of a high-chromium white iron*. **Wear**. 376-377, 2017.
- [4] Sánchez A, Bedolla-Jacuinde A, Guerra F V and Mejía I. *Vanadium Additions to a High-Cr White Iron and its Effects on the Abrasive Wear Behavior*. **MRS Advances**. 2020.
- [5] Sánchez-Cruz A, Bedolla-Jacuinde A, Guerra F V and Mejía I. *Microstructural modification of a static and dynamically solidified high chromium white cast iron alloyed with vanadium*. **Results in Materials**. 7, 2020.
- [6] Efremenko V G, Shimizu K, Cheiliakh A P, Kozarevskaya T V, Kusumoto K and Yamamoto K. *Effect of vanadium and chromium on the microstructural features of V-Cr-Mn-Ni spheroidal carbide cast irons*. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**. 21, 2014.
- [7] Filipovic M, Kamberović Ž and Korac M. *Solidification of High Chromium White Cast Iron Alloyed with Vanadium*. **MATERIALS TRANSACTIONS**. 52, 2011.
- [8] Guerra F V, Bedolla-Jacuinde A, Zuno-Silva J, Mejia I, Cardoso-Legorreta E and Arenas-Flores A. *Effect of the simultaneous Ti and W addition on the microstructure and wear behavior of a high chromium white cast iron*. **Metall. Res. Technol.** 116, 6, 2019.
- [9] *Standard Specification for Abrasion-Resistant Cast Irons, ASTM A532 / A532M-10*, 2010.
- [10] Avner S H. *INTRODUCCION A LA METALURGIA FISICA* 2da México. MCGRAW-HILL INTERAMERICANA. 1995.
- [11] Chicco B and Thorpe W R. *On the Solidification of Pure C-Cr-Fe Alloys*. **Cast Metals**. 5, 4, 1992.
- [12] Doğan Ö, Hawk J and Laird G. *Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons*. **Metallurgical and materials transactions A**. 28, 6, 1997.
- [13] Florez B O E, Castaño V R A and Higuera C O F. *COMPORTAMIENTO MICROESTRUCTURAL DE UNA FUNDICIÓN BLANCA AL ALTO CROMO SOMETIDA A CICLOS DE TRATAMIENTOS TÉRMICO*. **Scientia Et Technica**. XVI, 45, 2010.
- [14] Bedolla-Jacuinde A, Hernández B and Béjar-Gómez L. *SEM study on the M 7 C 3 carbide nucleation during eutectic solidification of high-chromium white irons*. **Zeitschrift für Metallkunde**. 96, 2005.
- [15] Laird G and Powell G L F. *Solidification and solid-state transformation mechanisms in Si alloyed high-chromium white cast irons*. **Metallurgical Transactions A**. 24, 4, 1993.

- [16] Vander Voort G F, Lampman S R, Sanders B R, Anton G J, Polakowski C, Kinson J, Muldoon K, Henry S D and Scott Jr W W. *ASM handbook. Metallography and microstructures*. 9, 2004.
- [17] Kim C K, Lee S and Jung J-Y. *Effects of heat treatment on wear resistance and fracture toughness of duo-cast materials composed of high-chromium white cast iron and low-chromium steel*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 37, 3, 2006.
- [18] Lv Y, Sun Y, Zhao J, Yu G, Shen J and Hu S. *Effect of tungsten on microstructure and properties of high chromium cast iron*. **Materials & Design**. 39, 2012.
- [19] Handbook A. *Volume 4: Heat Treating*. **ASM international**. 10, 1991.
- [20] Neville A, Reza F, Chiovelli S and Revega T. *Characterization and corrosion behavior of high-chromium white cast irons*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 37, 8, 2006.
- [21] Maratray F. *Choice of appropriate compositions for chromium-molybdenum white irons*. **AFS Trans**. 79, 1971.
- [22] Jain A-S, Chang H, Tang X, Hinckley B and Zhang M-X. *Refinement of primary carbides in hypereutectic high-chromium cast irons: a review*. **Journal of Materials Science**. 56, 2, 2021.
- [23] Powell G and Laird G. *Structure, nucleation, growth and morphology of secondary carbides in high chromium and Cr-Ni white cast irons*. **Journal of materials science**. 27, 1, 1992.
- [24] Vardavoulias M, Papadimitriou G and Pantelis D. *Effect of $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ transformation on fracture behaviour of cast ferritic stainless steels*. **Materials science and technology**. 9, 8, 1993.
- [25] Pearce J. *Structure and Wear Performance of Abrasion Resistant Chromium White Cast Irons.(Retroactive Coverage)*. **Transactions of the American Foundrymen's Society**. 92, 1984.
- [26] Hornung J, Zikin A, Pichelbauer K, Kalin M and Kirchgaßner M. *Influence of cooling speed on the microstructure and wear behaviour of hypereutectic Fe–Cr–C hardfacings*. **Materials Science and Engineering: A**. 576, 2013.
- [27] Laird G. *II. Microstructures of Ni-hard I, Ni-hard IV and high-Cr white cast irons*. **AFS Trans**. 99, 1991.
- [28] Lei T S, Chang W S and Dong S Y. *The effect of fluid convection on microstructures of directionally solidified castings*. **Materials Science Forum**. 473-478. 2006.
- [29] Chen H, Zhou R F, Jiang Y H and Zhou R. *Effect of electric current pulse on carbide in hypereutectic high chromium cast iron*. **Advanced Materials Research**. 174-180. 2012.
- [30] Geng B, Zhou R, Li L, Lv H, Li Y, Bai D and Jiang Y. *Change in Primary (Cr, Fe) $7C_3$ Carbides Induced by Electric Current Pulse Modification of Hypereutectic High Chromium Cast Iron Melt*. **Materials**. 12, 1, 2019.
- [31] Zhou R, Jiang Y, Zhou R and Zhang L. *Effect of Electric Current Pulse on Solidification Microstructure of Hypereutectic High Chromium Cast Iron Cooling from the Temperature between Liquidus and Solidus*. 2014.
- [32] Appendino P, Crivellone G, Mus C and Spriano S. *Dynamic solidification of sand-cast aluminium alloys*. **Metallurgical Science and Tecnology**. 20, 1, 2002.

- [33] Sezgin C. *THE EFFECT OF DIFFERENT CARBON CONTENT ON THE MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF HIGH CHROMIUM WHITE CAST IRONS*. 2015.
- [34] Scandian C, Boher C, De Mello J D B and Rézäi-Aria F. *Effect of molybdenum and chromium contents in sliding wear of high-chromium white cast iron: The relationship between microstructure and wear*. **Wear**. 267, 1, 2009.
- [35] Bedolla-Jacuinde A, Rainforth M W and Mejía I. *The Role of Silicon in the Solidification of High-Cr Cast Irons*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 44, 2, 2013.
- [36] Qi X, Jia Z, Yang Q and Yang Y. *Effects of vanadium additive on structure property and tribological performance of high chromium cast iron hardfacing metal*. **Surface and Coatings Technology**. 205, 23, 2011.
- [37] Dupin P, Saverna J and Schissler J. *A Structural Study of Chromium White Cast Irons.(Retroactive Coverage)*. **Transactions of the American Foundrymen's Society**. 90, 1982.
- [38] Skoblo T, Vishnyakova E, Mozharova N, Dubrov V and Bondin R. *Increasing the quality of rolling rolls of high-chromium cast iron by high-temperature heat treatment*. **Metal science and heat treatment**. 32, 10, 1990.
- [39] Pearce J. *Examination of M 7 C 3 carbides in high chromium cast irons using thin foil transmission electron microscopy*. **Journal of materials science letters**. 2, 8, 1983.
- [40] Hinckley B, Dolman K, Wuhrer R, Yeung W and Ray A. *SEM investigation of heat treated high-chromium cast irons*. **Materials forum**. 2007.
- [41] Zhang M-X, Kelly P and Gates J. *The effect of heat treatment on the toughness, hardness and microstructure of low carbon white cast irons*. **Journal of Materials Science**. 36, 16, 2001.
- [42] Hinckley B, Dolman K F, Wuhrer R, Ray A and Yeung W. *SEM and EBSD investigations of high-chromium cast irons*. **Microscopy and Microanalysis**. 14, S2, 2008.
- [43] Powell G and Glf P. *Morphology of eutectic M3C and M7C3 in white iron castings*. 1980.
- [44] Liu Q, Hedström P, Zhang H, Wang Q, Jönsson P G and Nakajima K. *Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-alloyed Hypereutectic High Chromium Cast Iron*. **ISIJ international**. 52, 12, 2012.
- [45] Bedolla-Jacuinde A, Arias L and Hernández B. *Kinetics of secondary carbides precipitation in a high-chromium white iron*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 12, 4, 2003.
- [46] Kopyciński D and Piasny S. *A R C H I V E S 11/1 Influence of tungsten and titanium on the structure of chromium cast iron*. **Archives of Foundry Engineering**. 12, 2012.
- [47] Bedolla-Jacuinde A, Guerra F, Mejia I and Vera U. *Niobium Additions to a 15%Cr–3%C White Iron and Its Effects on the Microstructure and on Abrasive Wear Behavior*. **Metals**. 9, 12, 2019.
- [48] Arbeitsblatt G. 7: *Tribologie–verschleiß, reibung, definitionen, begriffe, prüfung*. **Gesellschaft für Tribologie eV (GfT)**. 2002.

- [49] Kovaříková I, Szewczykova B, Blaškoviš P, Hodulova E and Lechovič E. *Study and characteristic of abrasive wear mechanisms*. **Materials Science and Technology**. 1, 2009.
- [50] Bhushan B. *Introduction to tribology*. John Wiley & Sons. 2013.
- [51] Blanchet T A and Kennedy Jr F E. *The development of transfer films in ultra-high molecular weight polyethylene/stainless steel oscillatory sliding*. **Tribology Transactions**. 32, 3, 1989.
- [52] Bhushan B, Davis R E and Kolar H R. *Metallurgical re-examination of wear modes II: Adhesive and abrasive*. **Thin Solid Films**. 123, 2, 1985.
- [53] *Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus, G65*. **ASTM**. 3.02, 2004.
- [54] Annappa A and Basavarajappa S. *Some studies on three body abrasive wear behaviour of hardfaced and normal plough tool material using Taguchi method*. **International Journal of Surface Science and Engineering**. 7, 1, 2013.
- [55] Komvopoulos K, Suh N P and Saka N. *Wear of boundary-lubricated metal surfaces*. **Wear**. 107, 2, 1986.
- [56] Bhushan B. *Principles and applications of tribology*. John Wiley & Sons. 1999.
- [57] Pooley C M and Tabor D. *Friction and molecular structure: the behaviour of some thermoplastics*. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**. 329, 1578, 1972.
- [58] Kim C. *X-ray method of measuring retained austenite in heat treated white cast irons*. **Journal of Heat Treating**. 1, 2, 1979.
- [59] Standard A. *ASTM E92-17 Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic*. **Am. Soc. Test. Mater.** 1-27. 2016.
- [60] Edmonds E P a D V. *Phase Transformations in Steels Fundamentals and Diffusion-Controlled Transformations*. 2012.
- [61] Lai J-P, Pan Q-L, Peng H J, Cui H R and Xiao C-A. *Effects of Si on the Microstructures and Mechanical Properties of High-Chromium Cast Iron*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 25, 2016.
- [62] Abdel-Aziz K, El-Shennawy M and Omar A. *Microstructural Characteristics and Mechanical Properties of Heat Treated High-Cr White Cast Iron Alloys*. **International Journal of Applied Engineering Research**. 12, 2017.
- [63] Nurjaman F, Sumardi S, Shofi A, Aryati M and Suharno B. *Effect of molybdenum, vanadium, boron on mechanical properties of high chromium white cast iron in as-cast condition*. 2016.
- [64] Efremenko V G, Chabak Y G and Brykov M N. *Kinetic Parameters of Secondary Carbide Precipitation in High-Cr White Iron Alloyed by Mn-Ni-Mo-V Complex*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 22, 5, 2013.
- [65] Gasan H and Erturk F. *Effects of a Destabilization Heat Treatment on the Microstructure and Abrasive Wear Behavior of High-Chromium White Cast Iron Investigated Using Different Characterization Techniques*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 44, 11, 2013.
- [66] Liu Z, Chen X, Li Y and Hu K. *Effect of Chromium on Microstructure and Properties of High Boron White Cast Iron*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 39, 3, 2008.

- [67] Maki T. 2 - *Morphology and substructure of martensite in steels*. Pereloma E and Edmonds D V. 34-58. 2012.
- [68] Guerra F V, Bedolla-Jacuinde A, Mejía I, Zuno J and Legorreta E. *Effect of Copper Additions on Secondary Carbide Precipitation in High Chromium with Cast Iron*. 61-81. 2017.
- [69] Affolter A L. *Mechanical properties of low carbon martensite*. 1971.
- [70] Cohen M. *Strengthening of steel*. **1962**. 1962.
- [71] Maki T. *Morphology and substructure of martensite in steels*. **Phase transformations in steels**. 2012.
- [72] Maratray F and Poulalion A. *Austenite Retention in High-Chromium White Irons.(Retroactive Coverage)*. **Transactions of the American Foundrymen's Society**. 90, 1982.
- [73] Karantzalis A, Lekatou A and Diavati E. *Effect of destabilization heat treatments on the microstructure of high-chromium cast iron: a microscopy examination approach*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 18, 8, 2009.