



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS**



**“MODIFICACIÓN EUTÉCTICA DE UN HIERRO
BLANCO Ni-Cr CON BAJO CONTENIDO DE
CROMO POR LA ADICIÓN DE UNA MEZCLA DE
TIERRAS RARAS, BISMUTO Y TITANIO.”**

TESIS DE POSGRADO

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**PRESENTA:
ING. LUCIA ARIAS ORTEGA.**

**ASESOR
DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE.**

MORELIA, MICH. DICIEMBRE DE 2010.

Agradecimientos:

A Dios, por darme el maravilloso don de la vida, e iniciar este proyecto que ahora veo concluido.

A mis padres, Bernardino Arias y Ma. Carmen Ortega, por enseñarme con su ejemplo la manera de trabajar, y darme alientos para concluir finalmente este proyecto.

A mi Asesor, Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde, que me proporciono largas horas de su tiempo y su apoyo incondicional en cada momento.

A mis Sinodales, Dr. Ignacio Mejía, Dr. Jorge Zuno, M.C. José Quezada, Dr. Jorge Verduzco, Dr. Baltazar Hernández., Que con sus correcciones, comentarios y sugerencias, enriquecieron más este trabajo.

A mi Esposo, Santiago Rojas G. por su amor, apoyo y comprensión, y la gran ayuda brindada para, seguir adelante. Y demostrarme con su entrega al trabajo y familia la enorme capacidad que tenemos, con la simple voluntad.

A mis hijos Emanuel y Mayra, que me han dado la fuerza y el valor para cristalizar esta gran ilusión.

A todos mis hermanos, en especial mi hermana Martina, que gracias a ella, las visitas a las revisiones, en compañía de Mayra y Emanuel, pudieron realizarse.

A Doña Guadalupe Guerrero, el gran Ángel de mi guarda que en cada momento, me ha mostrado con su entrega y empatía la nobleza de la vida.

Al Director del Colegio de Bachilleres Plantel Cherán: Lic. Luis Manuel Cuytuny Pineda, por todos los permisos brindados, para la realización de los trámites requeridos.

A la delegada sindical Norma Pañeda Macías, por su comprensión y apoyo.

A todos aquellos, que me dieron su apoyo incondicional para la realización de esta obra.

INDICE

RESUMEN	I
ABSTRACT	I
INTRODUCCION	II
OBJETIVO	iv
JUSTIFICACION	iv
HIPÓTESIS:	v
CAPITULO I.....	I
I. REVISION BIBLIOGRAFICA	2
1.1 Características de los Hierros Fundidos	2
1.2 Tipos de Hierro Fundido	2
1.2.1 Fundición Blanca	3
1.2.2 Fundición Maleable.....	4
1.2.3 Fundición Gris	5
1.2.4 Fundición Nodular.....	5
1.2.5 Hierro Blanco Alto-Cromo	6
1.2.6 Fundición Aleada	6
1.3 Hierros Blancos y de Alta Aleación	7
1.3.1 Hierros Resistentes a la Corrosión.	8
1.3.2 Hierros Alta-Aleación Para Aplicaciones a Alta Temperatura.	15
1.3.3 Hierros Blancos Aleados Para Resistencia a la Abrasión.	16
1.4 Características de Solidificación de los Hierros Ni-Cr	21
1.4.1 Carburos Eutécticos	22
1.4.2 Modificación de los Carburos Eutécticos	23
CAPITULO II.	27
2.1 Fabricación del Material.....	28
2.2 Seccionamiento de las Barras.....	30
2.3 Caracterización	30
2.3.1 Preparación Metalográfica de las Muestras	30
2.3.2 Cuantificación de los Carburos Eutécticos	31
2.3.3 Identificación de las Otras Fases Presentes	31
2.4 Ensayos Mecánicos	32
2.4.1 Dureza y Microdureza	32

2.4.2 Tenacidad de Fractura	32
2.4.3 Ensayos de Resistencia al Desgaste	32
CAPITULO III.....	34
<i>III. RESULTADOS Y DISCUSION.....</i>	35
3.1 Composición Química del Hierro Experimental	35
3.2 Estructura del Hierro en Condiciones de Colada.....	35
3.3 Estructura del Hierro Para los Diferentes Contenidos de FeTi-RE-Bi	42
3.4 Consideraciones Generales del Tratamiento de Modificación	45
3.5 Efecto de los Diferentes Elementos que Componen la Mezcla Modificadora	47
3.5.1 Titanio	47
3.5.2 Tierras Raras y Bismuto	50
3.6 Efecto de la Adición de Modificantes en las Propiedades Mecánicas del Hierro.....	52
3.6.1 Dureza y Microdureza	52
3.6.2 Tenacidad de Fractura	54
3.6.3 Comportamiento en Desgaste	57
CONCLUSIONES.....	64
APÉNDICE A	65
Procedimiento para el ensayo de tenacidad de fractura por el método de flexión en tres puntos (ASTM E 399).	65
BIBLIOGRAFIA	68

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de la Fundición Blanca sin Elementos de Aleación.....	3
Figura 1.2 Estructura Característica de una Fundición Maleable Ferrítica.....	4
Figura 1.3 Microestructura de Un Hierro Gris Mostrando La Fase Grafito en Forma de Escamas (Negro) en una Matriz Totalmente Perlítica.....	5
Figura 1.4 Microestructura Típica de una Fundición Nodular Altamente Perlítica, Observe la Fase Grafito en Forma de Esferas.....	6
Figura 1.5 Microestructura de un Hierro Blanco Alto-Cromo Mostrando Una Red de Carburos Eutécticos en una Matriz Austenítica.....	7
Figura 1.6 Esquina Rica en Hierro de la Superficie Líquida del Diagrama Metaestable Fe-Cr-C. Referencia [20].....	22
Figura 1.7 Celda Unitaria de la Estructura de la Cementita.....	25
Figura 2.1 Fotomicrografía de una Muestra del Hierro Blanco Experimental en Condiciones de Colada Sometida a Ataque Profundo Para Generar Alto Contraste Entre la Matriz (Oscura) y el Carburo Eutéctico (Blanco). Microscopio Óptico.....	31
Figura 2.2 Diagrama Esquemático del Torno y el Dispositivo Donde se Realizó el Ensayo de Desgaste.....	33
Figura 2.3 Diagrama Esquemático del Dispositivo Para el Ensayo de Desgaste.....	33
Figura 3.1 Microestructura del Hierro Experimental en Condiciones de Colada Mostrando Zonas de Austenita Proeutéctica (γ) y el Eutéctico Austenita-Carburo M_3C . Microscopio Electrónico de Barrido, Muestra Atacada con Reactivo de Villela Por 30s.....	36
Figura 3.2 Patrón de Difracción de Rayos-X Indicando las Fases Presentes en la Aleación Base (Sin Adición del Modificador).....	36
Figura 3.3 Patrón de Difracción de Rayos-X Indicando las Fases Presentes en la Aleación con Adición de 1.3% del Modificador.....	37
Figura 3.4 Muestra del Material Experimental con Ataque Profundo Mostrando la Presencia de un Carburo Del Tipo M_2C Rico en Molibdeno.....	38
Figura 3.5 (a) Detalle del Carburo M_2C Encontrado en las Muestras del Hierro Experimental y su Respectivo Análisis Químico Por EDS, Note la Presencia de Molibdeno y Hierro Como Componentes Principales de Este Carburo. Microscopio Electrónico de Barrido, Ataque Profundo.....	38
Figura 3.6 Fotomicrografías Mostrando La Presencia De Agujas De Martensita En La Interfase Carburo/Matriz Y La Presencia Del Carburo M_2C En Algunas Muestras Del Hierro Blanco.....	40
Figura 3.7 Microanálisis de una Muestra del Hierro Experimental con 2% de la Mezcla Modificadora. Los Círculos y la Flecha en la Microestructura Indican las Zonas Donde se Realizó el Microanálisis y los Espectros en (b), (c) y (d) Corresponden a las Letras en la Estructura.....	41
Figura 3.8 Secuencia de Microestructuras del Hierro Experimental con las Diferentes Adiciones de la Mezcla Modificadora, FeTi-RE-Bi. (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1%, (d) 1.5%, (e) 2%. Microscopio Óptico 200x, Muestras Atacadas con Reactivo Villela por Aproximadamente 30s.....	43
Figura 3.9 Secuencia de Microestructuras del Hierro Experimental con las Diferentes Adiciones de la Mezcla Modificadora, FeTi-RE-Bi. (A) 0%, (b) 0.5%, (c) 1%, (d) 1.5%, (e) 2%. Microscopio Óptico 800x, Muestras Atacadas con Reactivo Villela por Aproximadamente 30s.....	44
Figura 3.10 Efecto de la Adición De La Mezcla Modificadora FeTi-RE-Bi Sobre El Tamaño de los Carburos Eutécticos Obtenidos en el Hierro Experimental.....	46
Figura 3.11 Efecto de la Adición de la Mezcla Modificadora FeTi-RE-Bi Sobre el Contenido de Carburos Eutécticos Obtenidos en un Milímetro Cuadrado de la Estructura del Hierro Blanco.....	47

Figura 3.12 Fotomicrografía de (MEB) en una Muestra del Hierro Experimental con Adición de 2% de la Mezcla Modificante, las Flechas Indican la Presencia de Partículas Submicroscópicas en el Interior de las Dendritas de la Matriz Austenítica.....	48
Figura 3.13 Detalle de Algunas de las Partículas Encontradas en el Interior de la Fase Matriz (Indicadas Por Flechas) y el Espectro de Energía Dispersiva Indicando la Composición Cualitativa de una de las Partículas. el Alto Contenido de Titanio en la Partícula Indica que se Trata De TiC o TiCN.....	49
Figura 3.14 Efecto de la Adición de la Mezcla Modificadora FeTi-RE-Bi Sobre la Fracción De Volumen de Carburos Eutécticos en la Estructura del Hierro Blanco Experimental.....	50
Figura 3.15 Mezcla Modificadora (%FeTi-RE-Bi).....	53
Figura 3.16 Microdureza de las Fases Cementita y Austenita en la Aleación en Función del Contenido Adicionado de la Mezcla Modificadora FeTi-RE-Bi.....	54
Figura 3.17 Tenacidad de Fractura de las Aleaciones en Función del Contenido de la Mezcla Modificadora FeTi-RE-Bi.....	55
Figura 3.18 Superficie Fracturada de una Muestra del Hierro Experimental con 1.5% de Adición de la Mezcla Modificadora. MEB.....	55
Figura 3.19 Superficies Fracturadas de dos Muestras del Hierro Experimental, (a) Hierro sin Adición del Modificante, (b) Aleación con 2% de la Mezcla Modificadora. MEB.....	56
Figura 3.20 Detalle de la Superficies Fracturadas de dos Muestras del Hierro Experimental Mostrando la Fractura Frágil a Través de los Planos de Clivaje de la Fase Carburo; (a) Hierro sin Adición del Modificante, (b) Aleación con 2% de la Mezcla Modificante. MEB.....	57
Figura 3.21 Pérdidas de Peso de cada una de las Muestras Después de un Ensayo en Desgaste por Deslizamiento de 50 Km con una Carga de 250 N, en Función del Contenido de la Mezcla Modificadora FeTi-RE-Bi.....	58
Figura 3.22 Fotomicrografías de (MEB) Mostrando la Superficie Desgastada de Cuatro Muestras del Hierro Experimental Después de 10 Km. de Deslizamiento con una Carga De 250 N. (a) 0% De La Mezcla, (b) 0.5%, (c) 1% Y (d) 2% De Feti-Re-Bi. La Flecha Indica la Dirección del Deslizamiento.....	60
Figura 3.23 Fotomicrografías de SEM Mostrando la Superficie Desgastada de Cuatro Muestras del Hierro Experimental con 1% de la Mezcla Modificadora Después de ser Ensayadas por Diferentes Distancias con una Carga de 250 N. (a) 10 Km., (B) 30 Km. (c) 40 Km. y (d) 50 Km. la Flecha Indica la Dirección del Deslizamiento.....	62
Figura 3.24 Coeficiente e Desgaste a Diferentes Distancias de Deslizamiento de los Diferentes Hierros Experimentales. La Caída en Valores de K' Después ue 20 Km Indica un Cambio en el Mecanismo de Desgaste de <i>Abrasivo</i> a <i>Oxidativo</i>	63
Figura A-1 Geometría del Ensayo de Flexión en Tres Puntos.....	65
Figura A-2 Tipos de Gráficas Carga- Desplazamiento Comunmente Encontradas en Ensayos de Tenacidad de Fractura por Flexión en Tres Puntos.....	66

INDICE DE TABLAS

TABLA 1.1 Propiedades Mecánicas Típicas de Hierros Grises Ni-Resist [®] . Ver ASTM A436.....	9
TABLA 1.2 Propiedades Físicas de Ni-Resist [®] Gris.....	10
TABLA 1.3 Propiedades Magnéticas Típicas de Hierros Nodulares Ni-Resist [®] . Ver ASTM.....	10
TABLA 1.4 Propiedades Físicas Nodulares de Ni-Resist. [®]	11
TABLA 1.5 Pérdida de Peso en Gas Calmado con Sulfuro de Hidrogeno a 80°C.....	12
TABLA 1.6 Ensayos de Corrosión Ácida en Petróleo Crudo.....	12
TABLA 1.7 Corrosión-Erosión de Hierros Colados en Agua de Mar. Corriente Turbulenta de 8.2 m/seg por 60 Días.....	13
TABLA 1.8 Hierros Típicos de Alto Silicio Resistentes a la Corrosión.....	14
TABLA 1.9 Composición y Propiedades Mecánicas Típicas de Hierros de Alta Aleación para Servicios a Temperaturas Elevadas.	16
TABLA 1.10 Composición de Hierros Colados Resistentes a la Abrasión Según en Especificaciones ASTM A532.	18
TABLA 1.11 Requerimientos Mecánicos de Especificaciones ASTM A532.....	18
Tabla 2.1 Composición Química de la Aleación Sorel.....	28
Tabla 2.2 Contenido de Materiales Adicionados para la Fabricación del Hierro Experimental.....	29
Tabla 3.1 Composición Química del Hierro Blanco Experimental (% en Peso).....	35
Tabla 3.2 Resultados del Ensayo de Dureza Rockwell C.....	52
Tabla 3.3 Resultados del Ensayo de Microdureza Vickers.....	53
Tabla 3.4 Pérdidas de Peso Durante el Ensayo de Desgaste.....	58

Resumen

El presente trabajo estudia el efecto de pequeñas adiciones de una mezcla de elementos como titanio, tierras raras y bismuto, en el proceso de solidificación eutéctica de un hierro blanco bajo-cromo conocido comercialmente como *Ni-Hard Clase I Tipo B* de acuerdo a la norma ASTM A532. Se realizaron adiciones de la mezcla Ferrotitanio-Tierras raras-Bismuto (Fe-Ti-RE-Bi) en un hierro blanco bajo cromo de manera sistemática hasta 2%. Por medio de estas adiciones se logró modificar la estructura eutéctica de la fase carburo y cambiarla de una estructura ledeburítica altamente interconectada a una estructura de bloques de carburos de menor tamaño y menos interconectados. Este cambio microestructural ocasionó también variaciones en el comportamiento mecánico de la aleación. La reducción en tamaño e interconexión de la fase carburo causó un aumento en la tenacidad de fractura, así como un aumento en la resistencia al desgaste por deslizamiento. El efecto de la mezcla sobre el cambio microestructural y la mejora de las propiedades mecánicas es discutido en términos de los efectos segregantes y de refinación de los elementos que componen la mezcla.

Abstract

The present work studies the effect of small additions of a mixture of some elements such as titanium, rare earths and bismuth, on the eutectic solidification process of a low-chromium white cast iron commercially designed as *Ni-Hard Class I Type B* according to the norm ASTM A532. For this purpose, systematic additions of a mixture of ferrotitanium-rare earths-bismuth (Fe-Ti-RE-Bi) up to 2% were undertaken in a low-chromium white iron. By means of these additions a modified structure of the carbide phase was obtained. Eutectic carbides were changed from a highly interconnected ledeburitic structure to more isolated finer blocky structure of carbides. Such a microstructural change also caused variations in the mechanical behavior of the iron. The diminishing in size and reduced connectivity of the eutectic carbide phase increased fracture toughness as well as wear resistance under dry sliding conditions. The effect of the mixture on the microstructural change and on the enhancement of the mechanical properties is discussed in terms of the segregation and refining effects of the elements that comprise the mixture.

INTRODUCCION

El presente trabajo de investigación estudia el efecto de pequeñas adiciones de una mezcla de elementos como titanio, tierras raras y bismuto, en el proceso de solidificación eutéctica de un hierro blanco bajo-cromo conocido comercialmente como *Ni-Cr Clase I Tipo B* de acuerdo a la norma ASTM A532 [1]. Los principales elementos de aleación del hierro bajo estudio son níquel, cromo, molibdeno y manganeso; y la microestructura que la aleación presenta en condiciones de colada, de acuerdo a la composición química, es una red de carburos eutécticos del tipo M_3C (donde M se refiere a la especie metálica Fe, Cr, Mo, Mn, y C el carbono) en una matriz de austenita. El alto contenido de elementos de aleación promueve la obtención de una estructura austenítica en condiciones de colada. El alto contenido de carburos eutécticos de alta dureza, hace a este tipo de aleaciones muy apropiadas para aplicaciones donde se requiere una alta resistencia al desgaste. Por consiguiente, la industria de la minería y del procesamiento de minerales es quizá uno de los mayores consumidores de este tipo de aleaciones [2].

Sin embargo, el alto contenido de carburos eutécticos y su gran interconectividad a través de la matriz del hierro, hacen a este material muy frágil. Por tanto, el uso de estas aleaciones está generalmente limitado a situaciones donde se requiere de una alta resistencia al desgaste o a la abrasión e incluso resistencia a la corrosión por el tipo de matriz y los aleantes, pero donde el material no estará sometido a ningún tipo de impacto que pueda generar su fractura [2]. El aumento de la tenacidad de fractura es posible por la reducción del contenido de carbono en la aleación, ya que esto reduce el contenido de carburos eutécticos; sin embargo, esto reduce la resistencia al desgaste. Por el contrario, aumentando el contenido de elementos formadores de carburos en la aleación, aumenta el volumen de carburos eutécticos duros y, por consiguiente, la resistencia al desgaste, pero a costa de una gran disminución de la tenacidad de fractura [3]. Por esta razón, en la actualidad se realiza investigación con el propósito de generar aleaciones de hierro con propiedades de resistencia al desgaste superiores, pero mejorando al mismo tiempo la tenacidad de fractura.

Es bien reconocido que una estrategia para mejorar la tenacidad de fractura de los hierros blancos, así como su resistencia al desgaste bajo condiciones de desgaste por

deslizamiento, involucra el refinamiento de la estructura de carburos eutécticos produciendo carburos más finos y más regulares [4-6]. Enfriamientos rápidos [7,8] o sobrecalentamientos pequeños [9] durante el proceso de fusión se han utilizado como medios para incrementar la nucleación de carburos y limitar su crecimiento, produciendo así carburos más finos. Sin embargo, esto está limitado a secciones delgadas y la mayoría de las piezas de estas aleaciones son piezas de altos tonelajes. Por el contrario, velocidades de enfriamiento muy lentas producen estructuras muy gruesas de grandes carburos altamente interconectados [10,11]. Otra estrategia es la globulización de la fase carburo por tratamiento térmico [12], sin embargo, esto implica un gran aumento en el costo de producción. La forma más factible de obtener carburos pequeños y más aislados es mediante la modificación de la composición química. Mediante la adición de pequeñas cantidades de elementos modificadores se ha logrado con relativo éxito la modificación de eutécticos austenita-carburo, logrando refinar el carburo [13-17].

Para el presente trabajo se seleccionó ferro titanio, que es una aleación altamente formadora de carburos de muy alto punto de fusión con el propósito de generar muchos centros de nucleación para la precipitación del carburo eutéctico. Aunado a esto, se seleccionó adicionar elementos de las tierras raras en forma de la aleación *mischmetal* (48%Ce, 25%La, 17%Nd, 5%Pr y 5%Fe) y bismuto. Es bien conocido que estos elementos tienen baja solubilidad en el hierro líquido, por lo que durante el proceso de solidificación son segregados hacia la última parte en solidificar, que es el eutéctico. Se espera que estos elementos se segreguen hacia la interfase de los carburos con la austenita y eviten el crecimiento de la fase carburo a expensas del líquido que en un momento le rodea. En estas condiciones, la estructura del material estaría compuesta de carburos más pequeños y más aislados.

En este estudio se utilizaron cantidades de 0 a 2% de esta mezcla cuya composición fue (30%FeTi-50%RE-20%Bi). Los resultados obtenidos fueron alentadores, el material fue caracterizado por métodos de microscopía óptica y electrónica y difracción de rayos X; la estructura metalográfica obtenida fue correlacionada con ensayos mecánicos de dureza, microdureza, tenacidad de fractura y resistencia al desgaste.

OBJETIVO

*“Mejorar la tenacidad a la fractura así como la resistencia al desgaste por deslizamiento de un hierro Ni-Cr clase I tipo B cuya composición química se muestra en la siguiente tabla: mediante la modificación de la composición química con **2.91%C, 2.9%Cr, 85.1%Fe, 2.14 %Mn, 0.95%Mo, 5.11%Ni, 0.021%P, 0.016%S, 0.83%Si**”*

JUSTIFICACION

La estructura (γ -M₃C) de estos materiales los hace muy útiles en aplicaciones de resistencia al desgaste. Sin embargo los carburos presentes en el material, son responsables de la alta fragilidad y en ocasiones su uso se ve limitado en aplicaciones donde se presenta impacto repetitivo, pero donde el material no estará sometido a ningún tipo de impacto que pueda generar su fractura [2]. El aumento de la tenacidad de fractura es posible por la reducción del contenido de carbono en la aleación, ya que esto reduce el contenido de carburos eutécticos; sin embargo, esto reduce la resistencia al desgaste. Por el contrario, aumentando el contenido de elementos formadores de carburos en la aleación, aumenta el volumen de carburos eutécticos duros y por consiguiente la resistencia al desgaste, pero a costa de una gran disminución de la tenacidad de fractura [3]. Por esta razón, en la actualidad se realiza investigación con el propósito de generar aleaciones de hierro con propiedades de resistencia al desgaste superiores pero mejorando al mismo tiempo su tenacidad de fractura.

HIPÓTESIS:

- Se adiciona la mezcla de FeTi-RE-Bi bajo la siguiente hipótesis: el titanio es un elemento muy afín por el carbono, así que los carburos que se formen servirán como centros de nucleación de la fase austenita al inicio de la solidificación. Por otro lado, las tierras raras y el bismuto son elemento prácticamente insoluble en el hierro así que se segregan durante todo el proceso de solidificación y causaran una modificación de la red de carburos durante la reacción eutéctica.

CAPITULO I

I. REVISION BIBLIOGRAFICA

1.1 Características de los Hierros Fundidos

Los hierros fundidos, como los aceros, son básicamente aleaciones de hierro y carbono, Fe-C. Los hierros fundidos contienen más cantidad de carbono que la necesaria para saturar la austenita a la temperatura eutéctica; por tanto, contienen entre 2 y 6.67% de carbono. Como el alto contenido de carbono tiende a hacer muy frágil al hierro fundido, la mayoría de los tipos manufacturados comercialmente, están en el intervalo de 2.5 a 4% de carbono.

La ductilidad del hierro fundido es muy baja y este no puede laminarse, estirarse o trabajarse a temperatura ambiente. La mayoría de los hierros no son maleables a cualquier temperatura; sin embargo, se pueden colar en formas complicadas, que generalmente se maquinan a dimensiones finales. Como la fundición de piezas es el único proceso aplicado a estas aleaciones, se conocen como hierros fundidos.

Aunque los hierros fundidos comunes son frágiles y tienen propiedades de resistencia más bajas que la mayoría de los aceros, son baratos, pueden fundirse más fácilmente que el acero y tienen otras propiedades útiles. Además, mediante una aleación apropiada, buen control de la fundición y un tratamiento térmico adecuado, las propiedades de cualquier tipo de hierro fundido pueden ser mejoradas [18].

1.2 Tipos de Hierro Fundido

El mejor método para clasificar los hierros es de acuerdo con su estructura metalográfica. Las variables a considerar que dan lugar a los diferentes tipos de hierro fundido son: Contenido de carbono, contenido de aleación y de impurezas, rapidez de enfriamiento durante o después de la solidificación, y el tratamiento térmico después de colarse. Estas variables controlan la condición del carbono y también su forma física. El carbono puede estar combinado en forma de carburo de hierro (cementita, Fe_3C) o existir como carbono sin combinar (o libre) en forma de grafito. La forma y distribución de las partículas de carbono sin combinar influirá fuertemente en las propiedades mecánicas del hierro fundido. Los tipos de hierro fundido se pueden clasificar como sigue:

Hierros fundidos blancos, en los cuales todo el carbono está en la forma combinada como cementita.

Hierros fundidos maleables, en los cuales la mayoría o todo el carbono esta sin combinar en la forma de partículas redondas irregulares, conocidas como carbono revenido, el cual se obtiene mediante tratamiento térmico del hierro fundido blanco.

Hierros fundidos grises, en los cuales la mayoría o todo el carbono esta sin combinar en forma de escamas de grafito.

Hierros fundidos enfriados rápidamente, en los cuales una capa superficial de hierro fundido blanco esta combinada con una interior de hierro gris.

Hierros fundidos nodulares, en los cuales, mediante adiciones de aleaciones especiales, como magnesio o cerio, el carbono esta preferentemente o sin combinar en la forma de esferoides compactos. Esta estructura difiere del hierro maleable en que se obtiene directamente desde la solidificación y las partículas de carbono redondas son de forma más regular.

Hierros fundidos aleados, en los cuales las propiedades o la estructura de cualquiera de los tipos mencionados se modifican mediante la adición de elementos de aleación como Ni, Cr, Mo, Mn [18].

1.2.1 Fundición Blanca

Se forma al enfriar rápidamente la fundición de hierro desde el estado líquido, siguiendo el diagrama hierro-cementita metaestable; durante el enfriamiento, la austenita solidifica a partir de la aleación fundida en forma de dendritas. A 1130°C el líquido alcanza la composición eutéctica (4.3%C) y solidifica como un eutéctico de austenita y cementita llamado ledeburita. Este eutéctico aparece en su mayor parte como cementita blanca que rodea las dendritas de forma de helecho [18]. En la Figura 1.1 se observa la estructura de la ledeburita que está conformada por austenita (parte oscura) y cementita (parte blanca).

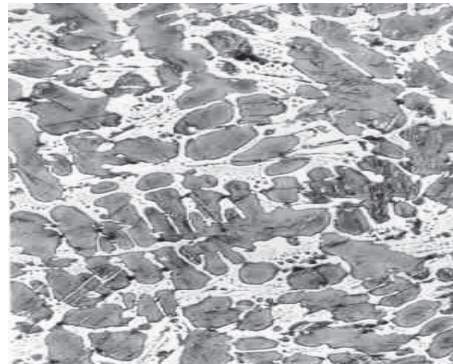


Figura 1.1 Estructura de la Fundición Blanca sin Elementos de Aleación.

La cementita es un compuesto duro y frágil. Como el hierro fundido blanco contiene una cantidad de cementita relativamente grande como una red interdendrítica continua, hace al hierro fundido duro y resistente al desgaste, pero extremadamente frágil y difícil de maquinar. Estos hierros tienen pocas aplicaciones en ingeniería debido a su alta fragilidad y falta de maquinabilidad; más bien se utilizan en casos en que la resistencia al desgaste sea lo más importante y el servicio no requiera ductilidad [19].

La fundición blanca se utiliza en cuerpos molidores por su gran resistencia al desgaste, el enfriamiento rápido evita la grafitización de la cementita pero si se calienta de nuevo la pieza colada a una temperatura de 870°C el grafito se forma lentamente adoptando una forma característica conocida como carbono de revenido, resultando la fundición maleable. La matriz de la fundición puede ser ferrítica o perlítica si la aleación se enfría más rápidamente a partir de los 723°C al final del tratamiento de maleabilización. Las fundiciones maleables se utilizan en la fabricación de partes de maquinaria agrícola, industrial y de transporte [19].

1.2.2 Fundición Maleable

Los hierros maleables son tipos especiales de hierros producidos por el tratamiento térmico de la fundición blanca. Estas fundiciones se someten a rígidos controles y dan por resultado una microestructura en la cual la mayoría del carbono está en la forma combinada de cementita. La tendencia que presenta la cementita a dejar en libertad carbono, constituye la base de la fabricación de la fundición maleable. La reacción de descomposición se ve favorecida por las altas temperaturas, por la presencia de impurezas sólidas no metálicas, por contenidos de carbono más elevados y por la existencia de elementos que ayudan a la descomposición del Fe_3C [19]. La maleabilización tiene por objeto transformar todo el carbono que en forma combinada contiene la fundición blanca, en nódulos irregulares de carbono de revenido (grafito) y en ferrita.

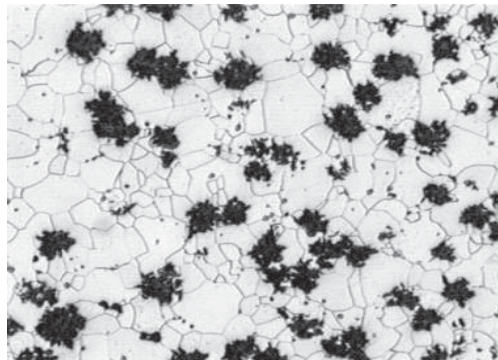


Figura 1.2 Estructura Característica de una Fundición Maleable Ferrítica.

1.2.3 Fundición Gris

La mayor parte del contenido de carbono en el hierro gris se da en forma de escamas o láminas de grafito, las cuales dan al hierro su color y sus propiedades. El hierro gris es fácil de maquinar, tiene alta capacidad de templado y buena fluidez para el colado, pero es quebradizo y de baja resistencia a la tracción. Se utiliza bastante en aplicaciones como bases o pedestales para máquinas, herramientas, bastidores para maquinaria pesada, y bloques de cilindros para motores de vehículos, discos de frenos, herramientas agrícolas entre otras [19]. La microestructura mostrada en la Figura 1.3 corresponde a una fundición gris perlítica en la cual se observa un grafito alargado en forma de laminas, también presencia de perlita fina, media y gruesa.

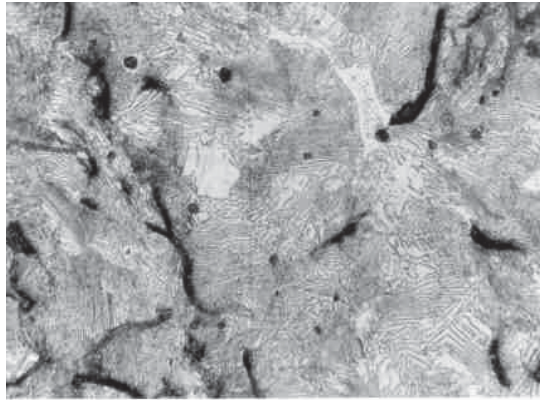


Figura 1.3 Microestructura de un Hierro Gris Mostrando la Fase Grafito en Forma de Escamas (negro) en una Matriz Perlítica.

1.2.4 Fundición Nodular

La fundición nodular, dúctil o esferoidal, es aquella donde la mayor parte del carbono presente en el material se encuentra como grafito y tiene forma de esferoides, como se puede observar en la microfotografía de la Figura 1.4. Para producir la estructura nodular, el hierro fundido que sale del horno se noduliza con una pequeña cantidad de elementos aleantes como magnesio, cerio, o ambos. Esta microestructura; produce propiedades deseables como alta ductilidad, buena resistencia mecánica, buen maquinado, buena fluidez para la colada, buena templabilidad y tenacidad. No puede ser tan dura como la fundición blanca, salvo que la sometan a un tratamiento térmico, superficial, especial. En este tipo de hierros, las esferoides compactas de grafito interrumpen la continuidad de

la matriz mucho menos que las hojuelas de grafito, lo cual da como resultado mayor resistencia y tenacidad, comparada con una estructura semejante a la del hierro gris [1].

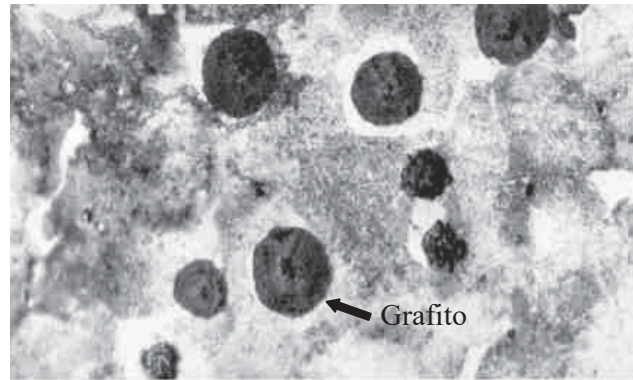


Figura 1.4 Microestructura Típica de una Fundición Nodular Altamente Perlítica, observe la Fase Grafito en Forma de Esferas.

1.2.5 Hierro Blanco Alto-Cromo

En la Figura 1.5, se observa una fundición blanca con alto contenido de cromo en condiciones de colada, la estructura del material está compuesta por carburos eutécticos del tipo M_7C_3 en una matriz de austenita metaestable. Debido a los altos contenidos de cromo en la aleación, el tipo de carburo que se forma es de composición estequiométrica M_7C_3 en lugar del M_3C o cementita que se forma en los hierros con bajo cromo o sin elementos de aleación. En este tipo de materiales gran parte del carbono se encuentra formando el carburo y una menor parte se presenta disuelto en la matriz. Ese carbono y parte del cromo disueltos en la matriz permiten obtener una estructura austenítica a temperatura ambiente.

1.2.6 Fundición Aleada

Son aquellas que contienen Ni, Cr, Mo, Cu, etc., en porcentajes suficientes para mejorar las propiedades mecánicas de las fundiciones ordinarias o para comunicarles alguna otra propiedad especial, como alta resistencia al desgaste, alta resistencia a la corrosión, al calor etc.

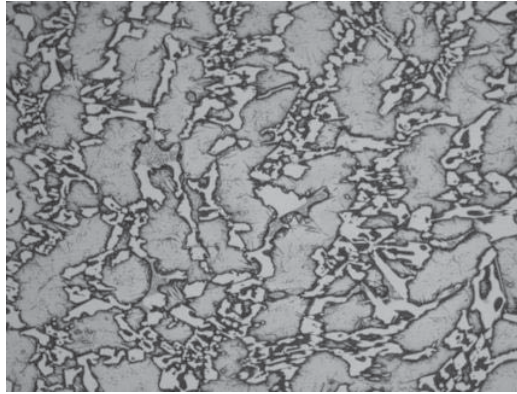


Figura 1.5 Microestructura de un Hierro Blanco Alto-Cromo Mostrando una Red de Carburos Eutécticos en una Matriz Austenítica.

1.3 Hierros Blancos y de Alta Aleación

En los hierros de alta aleación el contenido de aleación excede el 3% y no pueden ser producidos mediante adiciones en la cuchara a los hierros de composición estándar. Estos hierros generalmente se producen en fundidoras que están equipadas especialmente para producir composiciones altamente aleadas, utilizando hornos de arco eléctrico o de inducción, los cuales proveen de un control preciso tanto de la composición como de la temperatura. Los hierros de alta aleación se venden a precios elevados y su comportamiento es mejor que las composiciones ordinarias en aquellas aplicaciones que involucran condiciones de servicio severas.

Los hierros de alta aleación son diseñados generalmente para usos bajo condiciones de servicio específicas con resultados satisfactorios y relativamente económicos. Así, en este apartado se considerarán varias aleaciones y su comportamiento da tres clases de servicios:

SERVICIO DE CORROSION.

- a) Hierros aleados con níquel.
- b) Hierros de alto silicio.

SERVICIO A TEMPERATURAS ELEVADAS

- a) Hierros aleados con níquel.

- b) Hierros de medio silicio.
- c) Hierros aleados con aluminio.
- d) Hierros blancos de alto cromo.

HIERROS BLANCOS RESISTENTES A LA ABRASION Y AL DESGASTE

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

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

1.3.1 Hierros Resistentes a la Corrosión.

Los hierros colados de alta aleación son utilizados para producir muchas partes para aplicaciones ingenieriles que requieren resistencia a la corrosión en ambientes tales como el agua del mar, ductos de petróleo, ácidos comerciales orgánicos e inorgánicos y medios alcalinos. La facilidad para realizar coladas de forma compleja y la facilidad con la cual algunos tipos pueden ser maquinados hacen a los hierros de alta aleación materiales atractivos para la producción de partes para plantas de procesamiento químico, refinamiento de petróleo, empacadoras de alimentos y servicios marítimos. Dos tipos dominan a los hierros colados de alta aleación resistentes a la corrosión, *los hierros aleados con níquel* y *los hierros con alto silicio* [19].

Hierros Aleados con Níquel, son un grupo bien establecido de hierros de alta aleación, son identificados mediante el nombre *Ni-Resist*[®] y han sido producidos por muchos años para aplicaciones de resistencia a la corrosión. Estos hierros versátiles muestran su excelente resistencia a la corrosión debido a la presencia de níquel en concentraciones de 13.5 hasta 36%, en contenidos de cromo de 1.8 hasta 6%, y un tipo en particular, con contenidos de cobre de 5.5 hasta 7.5%. Los hierros *Ni-Resist*[®] son utilizados para resolver problemas de corrosión relacionados con el bombeo, transportación y procesamiento de petróleo, agua de mar, ácidos y alcalinos. Muchas de las composiciones del *Ni-Resist*[®] pueden ser producidas como hierros grises o hierros nodulares. Los hierros *Ni-Resist*[®] han sido cubiertos por las especificaciones ASTM, ver Tablas 1.1 y 1.2 [1].

Los Hierros Grises *Ni-Resist*[®], proveen de resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas al igual que de resistencia a la corrosión. Los altos contenidos de níquel aseguran la formación de hojuelas de grafito durante la solidificación aun cuando la composición contiene porcentajes relativamente altos de cromo (hasta del 6% en el tipo 2b). Las altas concentraciones de níquel también previenen la transformación de la matriz austenítica. Las propiedades mecánicas y físicas de los hierros grises *Ni-Resist*[®], presentadas en las Tablas 1.3 y 1.4, reflejan la microestructura de hojuelas de grafito en una matriz austenítica. En general la resistencia tensil estará en el rango de 170 hasta 240 MPa, y por lo tanto aleaciones muy altas, de los hierros grises *Ni-Resist*[®] no pueden ser consideradas hierros de alta resistencia. Generalmente los hierros *Ni-Resist*[®] no requieren tratamiento térmico, sin embargo para algunas aplicaciones pueden ser estabilizados en relación a sus dimensiones cuando las coladas serán utilizadas a temperaturas elevadas. El tratamiento térmico de estabilización no cambia la estructura austenítica de la matriz.

TABLA 1.1 Propiedades mecánicas típicas de hierros grises *Ni-Resist*[®]. (Ver ASTM A436).

	Tipo 1	Tipo 1b	Tipo 2	Tipo 2b	Tipo 3	Tipo 4	Tipo 5
Esfuerzo de compresión, (Mpa)	690-828		690-828	897-1103	690-897	552	552-690
Esfuerzo de torsión, (Mpa)	241-276		241-276	310-414	241-310	200	207-241
Modulo de torsión, (GPa)	31,0		31,0	37,9	34,5	27,6	31,0
Modulo de elasticidad, (GPa)	83-97	97-110	103-112	103-114	103-107	103	72
Propiedades (18")							
Carga transversal, (Kg.)	907-998		907-998	1089-1270	907-1089	816	816-907
Deflexión transversal (mm)	7,6-15,2		7,6-15,2	5,1-10,2	12,7-25,4	7,6-15,2	12,7-25,4
Amortiguación de vibración	alta	media	alta	media	alta	media	alta
Limite de resistencia, (Mpa)	83		83	124	93	62	68
Dureza Brinell	130-170	150-210	125-170	170-250	120-160	150-210	100-125
Impacto de dureza, (J).	136	108	136	81	203	108	203

TABLA 1.2 Propiedades Físicas De Ni-Resist[®] Gris

	Tipo 1	Tipo 1b	Tipo 2	Tipo 2b	Tipo 3	Tipo 4	Tipo 5
Densidad, (g/cc)	7,307	7,307	7,307	7,418	7,418	7,418	7,418
Expansión térmica, (x 10 ⁻⁶ /degree C)	19,3	19,3	18,7	18,7	12,4	14,6	5,0
Conductividad térmica (cal/cm/seg/C)	0,095	0,095	0,095	0,095	0,094	0,09	0,094
Calor específico, (cal/g/C)	0,11	-	0,116	-	0,111	0,120	-
Resistividad eléctrica, (microhms/cc)	140	-	170	-	-	160	-
Respuesta magnética	no magnética	no magnética	no magnética	- magnética	- magnética	poco magnética	- magnética

Los Hierros Nodulares Ni-Resist[®], proveen la misma resistencia a la corrosión que los hierros grises Ni-Resist[®], pero desarrollan resistencias a la tensión más elevadas y una ductilidad apreciable. Las propiedades mecánicas y físicas típicas para los hierros nodulares Ni-Resist están listadas en las Tablas 1.5 y 1.6.

TABLA 1.3 Propiedades Magnéticas Típicas de Hierros Nodulares Ni-Resist[®]. Ver ASTM A 539.

	Tabla D-2	Tipo D-2B	Tipo D-2C	Tipo D-3	Tipo D-3A	Tipo D-4	Tipo D-5	Tipo D-5B
Limite Proporcional, (Mpa)	114-128	110-131	83-110	110-131	103-131	83-110	66-76	72-90
Modulo de elasticidad, (GPa)	114-128	114-131	103	93-100	110-128	90	110-138	110-121
Prueba de Impacto, (J)	16,3	13,6	40,0	9,5	19,0		23,0	8,1
Carga de compresión, (Mpa)	241-276	-	-	-	-	-	-	-
Compresión final, (Mpa)	1241-1379	-	-	-	-	-	-	-
Limite de fatiga 10 ciclos, Varilla lisa (Mpa)	207	-	-	-	-	-	-	-
Varilla ranurada (MPa)	138	-	-	-	-	-	-	-

TABLA 1.4 Propiedades Físicas Nodulares de Ni-Resist®

	Tabla D-2	Tipo D-2B	Tipo D-2C	Tipo D-3	Tipo D-3A	Tipo D-4	Tipo D-5	Tipo D-5B
Densidad, g/cc	7,418	7,474	7,418	7,474	7,474	7,474	7,695	7,723
Expansión térmica, (70 a 400 F) X 10 per F	10,4*	10,4	10,2	7,0	-	8,0	-	-
Reacción magnética	no magnética	poco magnética	no magnética	magnética	magnética	poco magnética	- magnética	- magnética
Permeabilidad magnética, H = 300 a temp. Amb.	1,02-1,04	1,04-1,08	1,03	-	-	1,10	-	-

Ninguno de los hierros dúctiles *Ni-Resist*® contiene cobre debido a que este metal interfiere con el proceso de nodulización. El cromo puede estar presente en concentraciones de 2% o más para mejorar la resistencia a la corrosión.

Aplicaciones de los Hierros Ni-Resist®. En los diferentes tipos de los hierros *Ni-Resist*®, los contenidos de níquel y cromo son variables dependiendo del medio ambiente en el que se vayan a utilizar. El bajo contenido de níquel de los tipos 1 y 1b de hierro gris *Ni-Resist*® es realizado por el 5.5 hasta 7.5% de cobre para proveer un alto nivel de resistencia de la corrosión. El tipo 1 de hierro *Ni-Resist*® se ha ganado una excelente reputación por su resistencia a la corrosión por el ácido sulfúrico, ya sea diluido o concentrado a temperaturas normales. El tipo 1 de hierros *Ni-Resist*® se utiliza para las bombas en el transporte de ácidos sulfúricos. Este hierro aleado también provee de un excelente servicio en aplicaciones que involucran agua marina. El elevado contenido de cromo del tipo 1b provee mayor resistencia a la corrosión-erosión y desarrolla niveles de dureza y resistencia a la tensión más altos. El tipo 2 es el más ampliamente reconocido de los hierros grises *Ni-Resist*®, esto específicamente, más que otra cosa, debido a su resistencia a la corrosión en muchos ambientes y es utilizado ampliamente. El tipo 2 satisface los rigurosos requerimientos para el servicio de vapor y el manejo de soluciones alcalinas y de amoníaco. Cuando son expuestos a ambientes con ácido sulfúrico, los hierros *Ni-Resist*® presentan películas de azufre las cuales protegen al metal base de un ataque más profundo. La baja velocidad de corrosión atribuida a esas películas es la responsable de la amplia aplicación de los hierros *Ni-Resist*® en la industria del petróleo

donde estos son utilizados extensamente para bombeo y manejo de crudo. La ventaja del sulfuro de hidrogeno en los hierros *Ni-Resist*[®] se muestra en las Tablas 1.7 y 1.8.

TABLA 1.5 Pérdida de Peso en Gas Calmado con Sulfuro de Hidrogeno a 80 °C.

Material	Pérdida de peso, g/m ²			
	100 Horas	200 Horas	300 Horas	400 Horas
Ni-Resist [®]	59,68	83,45	83,45	83,45
Hierro gris mediano	79,05	189,10	221,65	248,00
Segmento de embolo de Hierro gris	156,55	215,00	252,65	294,50
Maquina de acero (0,4% C)	85,25	217,90	310,00	362,70

TABLA 1.6 Ensayos de Corrosión Ácida en Petróleo Crudo

	Razón de Corrosión, (mm/yr)					
	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
Tipo 1 Ni-Resist [®]	0,7	0,018	10	0,254	8,9	0,226
Tipo 3 Ni-Resist [®]	-	-	7	0,178	-	-
Hierro Gris	2,1	0,053	45	1,143	16	0,406
Acero Dulce	1,7	0,043	52	1,321	-	-
Tipo 304	-	-	-	-	-	-
Acero Inoxidable	0,1	0,003	8	0,203	0,1	0,003

Las aplicaciones para agua de mar abarcan un alto porcentaje de las compras de muchas coladas *Ni-Resist*[®] cada año en los Estados Unidos, particularmente para bombas y válvulas. En estas aplicaciones, estas aleaciones poseen de ventajas sustanciales los hierros no aleados o de baja aleación, Tabla 1.9, particularmente en lo que se refiere a la tolerancia para velocidades de flujo más altas y a compatibilidades galvánicas de los metales disímiles. Los hierros *Ni-Resist*[®] son catódicos respecto a los aceros galvanizados con los hierros aleados, con aluminio, y con los hierros grises no aleados, y son anódicos con algunas aleaciones a base de cobre, aceros inoxidables y aleaciones a base de níquel. Los contenidos más altos de níquel de los hierros *Ni-Resist*[®] hacen que estos sean

especialmente utilizados en el procesamiento de hidróxidos de sodio o sosa cáustica, particularmente cuando la contaminación de los productos debe mantenerse a niveles muy bajos. Los tipos 3, D-3, y D-4 con 28 hasta 32% de níquel son preferidos para este servicio. Los tipos nodulares *Ni-Resist* D-2, D-2B, D-3 y D-4 proveen una excelente resistencia a la erosión por cavitación bajo condiciones severas. Las propelas de embarcaciones pequeñas e impulsores de bombas hechos de hierros de *Ni-Resist* de tipo D-2 proveen de un mejor servicio que cualquier bronce o acero inoxidable tipo AISI 430[19].

TABLA 1.7 Corrosión-Erosión de Hierros Colados en Agua de Mar. Corriente Turbulenta de 8.2 m/seg por 60 días.

Material	Mejoramiento	
	Razón de corrosión	Mejoramiento por encima del Hierro Gris.
	mm/yr	
Tipo 1 Ni-Resist [®] Tipo 1	0,20	22,0 X
Tipo 3 Ni-Resist [®] Tipo 2	0,18	25,2 X
Hierro Gris (187 BHN)	4,47	

Hierros de Alto Silicio, los hierros con un alto contenido de silicio comprenden el segundo grupo mayor de hierros de alta aleación que son producidos para aplicaciones de resistencia a la corrosión; estos son ampliamente utilizados por la industria química para procesamiento y transporte de fluidos altamente corrosivos. La característica principal de estos hierros es la presencia de un 14.20 hasta 14.75% de silicio debido a lo cual presentan una resistencia a la corrosión fuera de lo normal. Estos son particularmente resistentes al ataque de varios ácidos industriales incluyendo a los ácidos sulfúrico y nítrico y la mezcla de los dos a cualquier temperatura, también resisten a las combinaciones de ácidos oxidantes y orgánicos a cualquier concentración y temperatura y al ácido fosfórico a temperatura ambiente.

Los hierros de alto silicio resistentes a la corrosión están especificados por la ASTM como A 518. Las modificaciones de los hierros de alto silicio, los cuales contienen porcentajes mayores de silicio o adiciones de cromo y molibdeno no están estandarizados pero están disponibles mediante órdenes especiales. Varios de estos se muestran en la Tabla 1.10.

TABLA 1.8 Hierros Típicos de Alto Silicio Resistentes a la Corrosión.

Composición, %	Tipos U.S.			Tipos Europeos		
	A	B	C	D	E	F
C	0,85	0,85	0,85	0,65	0,35	0,65
Si	14,5	14,5	14,5	14,5	17,0	14,5
Mn	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
Cr		4,0	4,0			
Mo						3,5
S	0,05	0,05	0,05	0,02	0,02	0,02
P	0,1	0,1	0,1	0,15	0,1	0,1
Dureza, BHN	520	520	520	450	520	520
Esfuerzo Tensor MPa	110	110	200	140		

El valor principal de los hierros colados de alto silicio radica en su resistencia a la corrosión; estos están especificados para la fabricación de contenedores de fluidos corrosivos, y no para componentes estructurales de alta resistencia. Ninguna de las especificaciones estándar contiene los requerimientos de las propiedades mecánicas. Los hierros son de baja resistencia y frágiles con una dureza Brinell cercana a 500 y no son maquinables.

Resistencia a la Corrosión, La resistencia a la corrosión de los hierros de alto silicio se atribuye a la aparición de una película delgada de silicio con óxido hidratado. Cuando una pieza colada es expuesta por primera vez a un medio corrosivo, el hierro es atacado agresivamente por iones y los átomos de hierro son expulsados de la red hierro-silicio, la velocidad de corrosión es alta durante la exposición inicial. Los átomos de silicio que permanecen en la matriz de hierro se oxidan para formar compuestos de silicio-oxígeno los cuales reaccionan con el agua en la superficie del metal para formar una película adherente. La película continua creciendo y endureciéndose con el tiempo y la eficacia de su protección mejora. Aunque los hierros estándar de alto silicio desarrollan una excelente resistencia al ataque de muchos ácidos y soluciones salinas, tienen resistencias relativamente pobres al ataque de ácidos clorhídrico e fluorhídrico. La resistencia a la corrosión por ácido clorhídrico no se puede prevenir, sin embargo, se puede mejorar elevando el contenido de silicio hasta niveles de 16 a 18%, cuya modificación causa que las piezas coladas se hagan más frágiles. La resistencia al ataque por ácido clorhídrico también puede ser mejorada adicionando de 3 a 5% de cromo o de 3 a 4% de molibdeno a la composición base (14.2 a 14.75% de silicio). Estas adiciones también tienden a incrementar la fragilidad del hierro.

Aplicaciones. Los hierros colados de alto silicio son utilizados ampliamente en equipo para la producción de ácido sulfúrico y nítrico, de fertilizantes, textiles y fabricación de explosivos, para el tratamiento de aguas; para manejo de ácidos minerales en las refinadoras de petróleo y para limpieza de metales, en electrodeposición, para procesamiento de papel, bebidas, pinturas y pigmentos y como ánodos para generadores de corriente, como protección catódica de tuberías de hierro u otros contenedores ferrosos. En piezas coladas, fabricadas con hierro de alto silicio incluyen rotores de bombas, agitadores, evaporadores, torres de separación y anillos, tapas de tanques, crisoles, ánodos insolubles, tubería y accesorios para bombeo en laboratorios químicos de hospitales, colegios e industrias. El tamaño de las piezas coladas puede variar desde pequeños rotores para bombas y accesorios para laboratorio hasta grandes piezas de 1.2 m de diámetro [19].

1.3.2 Hierros Alta-Aleación Para Aplicaciones a Alta Temperatura.

Los requerimientos de servicio para muchas piezas de hierro involucran una alta temperatura. Para que una pieza sea apropiada para ser utilizada a alta temperatura, debe satisfacer tres requerimientos: primero, debe resistir la deformación y la fractura bajo condiciones de servicio a alta temperatura, segundo, debe resistir la oxidación por la atmósfera a la temperatura de servicio, y tercero, debe ser resistente al crecimiento estructural, es decir, debe ser metalográficamente estable, preferiblemente que no experimente transformaciones de fase dentro del rango de temperaturas a que estará sometido durante su vida útil. Los hierros especiales o de alta aleación son capaces de soportar esfuerzos mucho mayores que los hierros ordinarios a temperaturas del orden de 600°C. Además de su alta capacidad para soportar cargas, ofrecen alta resistencia a la oxidación y microestructuras estables. Este tipo de aleaciones incluyen hierros grises, hierros nodulares y hierros blancos. La categoría de hierros para aplicaciones a elevada temperatura está dominada por cuatro sistemas de aleación básicos: 1) *Hierros Ni-Resist* que dependen del níquel para desarrollar una matriz austenítica estable, y del cromo para combinarse con el níquel y formar una cáscara de óxido muy resistente. Estos hierros además pueden ser aleados con molibdeno para mejorar las propiedades mecánicas a alta temperatura. 2) *Hierros de Medio Silicio* con una microestructura ferrítica estable que desarrolla excelente resistencia a la oxidación a altas temperaturas y que con frecuencia están aleados con molibdeno para mejorar su resistencia a la tensión y al creep a esas

temperaturas altas. 3) *Hierros Aleados con Aluminio* que desarrollan un alto grado de resistencia a la oxidación y buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas cuando se alean con molibdeno; y 4) *Hierros Blancos Alto Cromo* que dependen del contenido de cromo para su resistencia a la oxidación. En la Tabla 1.9 Se presentan composiciones típicas de los cuatro sistemas de aleación antes mencionados [19].

TABLA 1.9 Composición y Propiedades Mecánicas Típicas de Hierros de Alta Aleación para Servicios a Temperaturas Elevadas

Composición, %	Ni-Resist	Ni-Resist	Ni-Resist [®]	Nodular 4% Si + 1% Mo	Nodular 2% Mo	Hierro Blanco Alto Cr	Hierro Gris 4-6 Si
	Gris Tipo 4	Nodular D-4 + Mo	Nodular D-5B				
C	2,6 (max)	2,6 (max)	2,0	3,2	2,8	1,8-3,0	1,6-2,5
Si	5,0-6,0	5,0-6,0	5,5	4,0	2,9	0,5-2,5	4,0-6,0
Mn	1,5	1,0	0,5	0,3	0,3	0,3-1,5	0,4-0,8
Ni	29-32	32-34	36	-	-	-	-
Cr	4,5-5,5	4,5-5,5	2,5	-	-	15-35	-
Cu	0,5	-	-	-	-	-	-
Mo	-	1,0	-	1,0	2,2	-	-
Al	-	-	-	-	5,5	-	-
Temp. Ambiente		-	-	-	-	-	-
Dureza Brinell	149-212	202-273	140-180	215	362	250-500	170-250
Esfuerzo Tensor MPa	170	410	420-450	610	550	200-620	170-310
Esfuerzo de Carga MPa		-	230-260	480	-	-	-
Elongación, %		-	20	13,5	-	-	-

1.3.3 Hierros Blancos Aleados Para Resistencia a la Abrasión.

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

La resistencia a la abrasión no es una propiedad específica de un metal o aleación pero involucra las condiciones bajo las cuales estos son utilizados. La resistencia a la pérdida de peso debido a la abrasión depende en gran parte de su microestructura, la

operación a la cual la pieza está sometida y el tipo y tamaño de material que está siendo removido, impactado o desbastado.

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

Muchos de los hierros blancos designados para aplicaciones de resistencia a la abrasión, caen dentro de la categoría de hierros de alta aleación, pero los hierros blancos sin aleación son comúnmente producidos y proveen un servicio satisfactorio donde el material de abrasión no es fino y donde la sustitución de piezas no es frecuente o no es cara. Todos los hierros aleados contienen cromo para prevenir la formación de grafito y para asegurar la estabilidad de los carburos en la microestructura. Muchos de los hierros blancos aleados también contienen níquel, molibdeno, cobre o combinaciones de esos metales para prevenir o minimizar la formación de perlita en la microestructura. Las piezas coladas de hierro blanco sin aleación desarrollan durezas en el rango de 350 a 550 Brinell (BHN). Su microestructura consiste de carburos de hierro primarios con una microdureza de 900 a 1200 Vickers (HV) en una matriz de perlita con una microdureza de 220 a 300 HV. Los hierros blancos martensíticos aleados, sin embargo, desarrollan durezas Brinell en el rango de 500 a 700. La dureza de los carburos permanece en el rango de 900 a 1200 VHN, pero la martensita (siempre asociada con algo de austenita retenida) exhibe una microdureza de 600 a 700 HV. Para muchas aplicaciones de resistencia a la abrasión el hierro colado aleado con una estructura de matriz martensítica puede ser caro, sin embargo provee el servicio más económico [19].

Especificaciones. La especificación ASTM A532 cubre la composición y dureza de los hierros blancos resistentes a la abrasión, Tablas 1.10 y 1.11.

TABLA 1.10 Composición de Hierros Colados Resistentes a la Abrasión según en Especificaciones ASTM A532

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

TABLA 1.11 Requerimientos Mecánicos de Especificaciones ASTM A532

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

Muchas piezas coladas son ordenadas bajo estas especificaciones, sin embargo, una gran proporción de hierros blancos resistentes a la abrasión son comprados de acuerdo con modificaciones recomendadas por la fundidora para aplicaciones específicas. Para una disminución en costos es deseable que los diseñadores, los metalurgistas y los fundidores trabajen en conjunto para especificar la composición óptima, el tratamiento térmico y la práctica de fusión para desarrollar las mejores piezas resistentes a la abrasión para cada aplicación.

Los hierros blancos martensíticos caen dentro de dos grandes grupos: a) el grupo de bajo cromo con 1 a 4% de cromo y 3 a 5% de níquel con alguna modificación la cual contiene de 7 a 11% de cromo; b) los hierros de alto cromo que contienen de 14 a 28% de

cromo con 1 a 3% de molibdeno, algunas veces más fuertemente aleados con adiciones de níquel o cobre. Una tercera, pero menor categoría, comprende los hierros blancos con 25 a 28% de cromo [19].

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

La composición óptima de un hierro blanco níquel-cromo dependerá de las dimensiones de la pieza colada y de las propiedades requeridas para el servicio. La dureza y la resistencia a la abrasión, son generalmente función de la cantidad de carburos presentes en la microestructura. Cuando la resistencia a la abrasión es el requisito primario y la carga de impacto el secundario, se recomienda un contenido de carbono en el rango de 3.2 a 3.6% pero, bajo condiciones de servicio bajo cargas de impacto repetitivas, el contenido de carbono deberá mantenerse en el rango de 2.7 a 3.2%. La cantidad de níquel requerido depende de la velocidad de enfriamiento y/o de la sección transversal de la colada. Para piezas coladas con secciones de 25.4 a 38.1mm. de espesor, contenidos de níquel de 3.4 a 4.2% serán suficientes para suprimir la formación de perlita y asegurar una matriz completamente martensítica. Las coladas con secciones más gruesas pueden requerir contenidos de níquel de 4.5 a 5.5% para evitar la formación de perlita en su estructura.

Cuatro tipos de hierros blancos martensíticos níquel-cromo, *Ni-Hard* son generalmente reconocidos y recomendados para aplicaciones particulares. Sus propiedades ingenieriles están dadas en la Tabla 1.11. Los hierros blancos níquel-cromo bajo la especificación ASTM A532 Clase I Tipo D, constituyen modificaciones de los tipos básicos A y B, haciendo necesario un incremento en el nivel de cromo entre 7 y 11% con un acompañamiento en el incremento del contenido de níquel de 5 a 7%. Este grado es

generalmente conocido como *Ni-Hard 4*, este es usualmente producido para especificaciones más estrictas que la de los tipos A y B. Los carburos correspondientes a los tipos A y B, corresponden a M_3C y ocurren en forma masiva con patrones de redes generalmente continuas, los carburos de los hierros con mayor contenido de cromo, tipo D, son discontinuos y forman la estructura cristalina trigonal M_7C_3 y su distribución es en partículas dispersas que proveen un apreciable mejoramiento en la resistencia a la fractura bajo cargas de impacto repetitivas [19].

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

Usualmente, es necesario tratar térmicamente todas las piezas *Ni-Cr* a temperaturas de 200 a 230 °C por al menos 4 horas antes de que estos sean puestos en servicio. Este tratamiento térmico es comúnmente llamado revelado de esfuerzos debido a que revelan los esfuerzos presentes de la transformación martensítica en la colada y promueve la transformación de la austenita retenida.

La resistencia mecánica y la resistencia al impacto pueden incrementar del 50 hasta el 80% mediante el relevado de esfuerzos, sin alterar la resistencia a la abrasión [19].

Aplicación de los Hierros Blancos Martensíticos Níquel-Cromo. Debido a sus costos comparativamente bajos y su excelente servicio, los hierros blancos martensíticos níquel-cromo son consumidos en grandes toneladas en operaciones de minería de cobre para los molinos de bolas de los pulverizadores. Estos son especialmente efectivos en molinos pesados, donde las piezas coladas no están sujetas a impactos severos. El tipo 1 *Ni-Cr* es utilizado para aplicaciones donde se requiere una máxima dureza y resistencia a la abrasión es, por ejemplo: tuberías, bombas, pulverizadores, rodillos de laminadora, ruedas de molinos, moldes de ladrillos, tuberías transportadoras de abrasivos y discos. El tipo 2 es recomendado para aplicaciones que requieren resistencias elevadas y moderada resistencia al impacto y es satisfactoriamente utilizado para pequeñas placas de molinos, molinos cóncavos y pulverizadores. El hierro tipo D de la ASTM (*Ni-Cr 4*) ha sido utilizado en el manejo de mezclas abrasivas donde este se comporta mejor que los tipos A o B. El tipo D es también utilizado en mesas o rodillos de pulverizadores de carbón. El hierro tipo D no ha sido utilizado ampliamente en la industria de la minería debido a los altos costos de aleación [19].

1.4 Características de Solidificación de los Hierros Ni-Cr

La Figura 1.6 muestra la esquina rica en hierro de la superficie líquida del diagrama Fe-Cr-C para ilustrar el camino de solidificación de este tipo de aleaciones. Las líneas en el diagrama indican isotermas de temperatura. De este diagrama puede observarse que para la composición típica de cromo y carbono en estas aleaciones (2.5-3%C y 1.5-4%Cr), el proceso de solidificación empieza por la formación de dendritas de austenita, el líquido remanente se enriquece en carbono a medida que va descendiendo la temperatura y más austenita es formada, hasta llegar a la línea $U_2\text{-}e_1$, donde todo el líquido enriquecido en carbono se transforma en el eutéctico austenita- M_3C . En este momento, el material ha solidificado totalmente y está compuesto por una red de carburos eutécticos en la matriz austenítica. Si los contenidos de aleantes son suficientemente altos, es posible que esta estructura se retenga hasta la temperatura ambiente. Sin embargo, comúnmente ocurre una transformación de fase durante el posterior enfriamiento de la aleación hasta temperatura ambiente. Parte de la austenita se transforma a martensita, lo cual es muy benéfico ya que la dureza del material será superior a aquella que se tendría en un material austenítico.

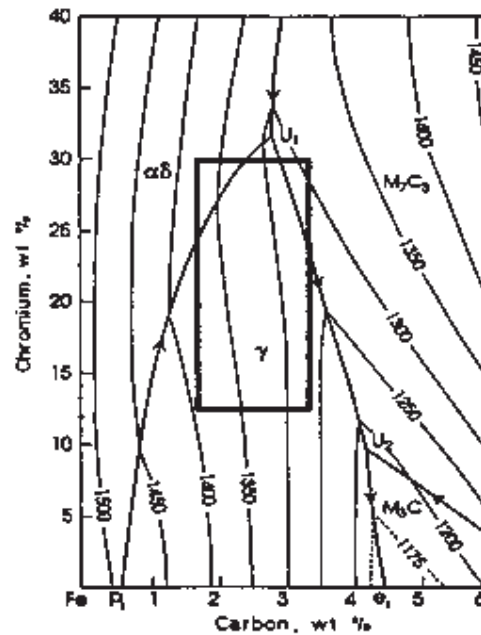


Figura 1.6 Esquina Rica en Hierro de la Superficie Líquida del Diagrama Metaestable Fe-Cr-C. Referencia [20].

1.4.1 Carburos Eutécticos

La estructura de carburos eutécticos en los hierros blancos aleados, está influenciada por el contenido de cromo principalmente, ya que este es un elemento fuertemente formador de carburos. Se ha reportado [5] que si el contenido de cromo se presenta en una aleación por arriba de 10-12%, el tipo de carburo que se forma cambia de M_3C a M_7C_3 . Para ambos tipos de carburo eutéctico, el aumento en el contenido de cromo en la aleación incrementa la proporción de cromo en el carburo [21], lo que a su vez aumenta la dureza del carburo. Maratray [3] ha sugerido una fórmula empírica para determinar el volumen de carburos eutécticos (%VC) en un hierro alto-cromo basada en los contenidos de cromo y carbono, esta fórmula es I.1:

$$\%VC = 12.33(\%C) + 0.55(\%Cr) - 15.2 \rightarrow I.1$$

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

La estructura de carburos eutécticos en hierros blancos alto-cromo se creía por muchos años que era una distribución discontinua de carburos en forma de placas o barras

[5]. Sin embargo, investigaciones de microscopía electrónica de barrido en muestras con ataque profundo para remover parte de la matriz [9,22,], han revelado que la morfología tridimensional de dichos carburos no es totalmente discontinua. Pearce [23] ha demostrado que la mayoría de los carburos son barras huecas de sección transversal hexagonal, y dirección de crecimiento preferencial con el eje [0001] perpendicular al plano basal hexagonal. El diámetro de las barras es normalmente entre 1 y 4 μm , mientras que el hueco, lleno con matriz del material, tiene un diámetro de entre 0.2 y 0.6 μm .

La presencia de carburos dúplex también se ha observado en algunas aleaciones de cromo [24-26]; particularmente en hierros Ni-Cr [26]. Estos pueden existir como carburos M_7C_3 encapsulados por una cáscara de M_3C . Se cree que estos carburos dúplex se forman por difusión en el estado sólido durante el enfriamiento posterior a la solidificación, cuando la aleación entra al campo de austenita + M_3C . Similarmente, Pearce y Elwell [24] observaron carburos dúplex que consistían de una cáscara carburo M_{23}C_6 rodeando al carburo eutéctico M_7C_3 en hierros blancos alto cromo (28-30%Cr, 2-2.7%C). Esto fue observado después de someter la aleación a un tratamiento térmico de homogenización a alta temperatura. En este caso, se cree que el carburo termodinámicamente estable M_{23}C_6 reemplaza al carburo metaestable M_7C_3 durante el tratamiento térmico.

1.4.2 Modificación de los Carburos Eutécticos

Como ya se mencionó antes, una posible estrategia para mejorar la tenacidad de los hierros blancos así como su resistencia al desgaste en situaciones específicas, es el refinamiento de la estructura de carburos eutécticos, produciendo carburos más finos, más regulares y menos interconectados. Para este propósito se han seguido varias estrategias, como enfriamientos rápidos [7,8], bajos subenfriamientos [9]. Se han utilizado elementos de aleación para modificar la estructura del carburo eutéctico [14-17,27-31] aunque con éxito limitado. Se ha utilizado también la adición de elementos formadores de carburos como niobio [32,33] o vanadio y titanio [34] en los cuales por cambio en la composición estequiométrica se puede modificar la forma del carburo. Se han utilizado pequeñas cantidades de boro (0.1-0.3%) [15, 28,30] particularmente en hierros alto cromo. Se cree que el boro disminuye la solubilidad de carbono en la austenita produciendo un incremento en el número de núcleos para la precipitación de carburos. Se ha investigado también el efecto del silicio y los resultados reportados son contradictorios, algunos autores [15] reportan un refinamiento de la estructura de carburos ya que consideran que el silicio inhibe el crecimiento de estos. Por otro lado, otros autores [27,29] han encontrado que el

silicio disminuye el proceso de nucleación de carburos pero no afecta su crecimiento, por lo que según ellos, se tienen estructuras gruesas.

El uso de adiciones de tierras raras para modificar el crecimiento eutéctico también se ha estudiado. Por ejemplo Qinxiang y colaboradores [31] encontraron que la red continua de carburos podía ser cambiada por una estructura de carburos más aislados cuando adicionaron tierras raras a una aleación Cr-Ni (1.7%Cr-4.5%Ni-3%C). Ellos explican este fenómeno en base a que las tierras raras se segregan enfrente del cristal de austenita durante la solidificación y se forma un sobreenfriamiento que permite la formación de policristales en lugar del crecimiento de uno solo. Durante el crecimiento de la austenita, los cristales dendríticos están en contacto uno con otro, lo cual evita el crecimiento de los carburos M_3C en la dirección [010], su dirección preferencial de crecimiento.

Por otro lado, Qian y colaboradores [14] encontraron que la cementita en hierros blancos de baja aleación podía ser modificada en bloques irregulares al adicionar un modificador complejo consistiendo de tierras RE-Al-N-Ti. Ellos atribuyeron esos resultados a los efectos combinados de los elementos presentes en la aleación modificadora. Los elementos de las tierras raras tienen gran afinidad química por el oxígeno y el azufre e incrementan la tensión superficial de la aleación. Promueven la formación de un eutéctico divorciado y refinan la microestructura incluyendo las dendritas primarias de austenita, todo esto causa un rompimiento de la red de cementita. El aluminio contribuye a la purificación de la aleación, mientras que la formación de carbonitruros de titanio Ti (CN) contribuye a la nucleación de dendritas de austenita. La adición de este modificador fue más efectiva en hierros de bajo carbono.

Qian y colaboradores [14] subrayan las siguientes condiciones que definen la potencia de un nucleante; (i) el nucleante debe mostrar enlace metálico, (ii) debe haber una alta diferencia en el punto de fusión entre el nucleante y el material a solidificar, y (iii) debe existir una baja energía interfacial entre el nucleante y el sólido. Como la evaluación cuantitativa de esa energía es imposible en la mayoría de los casos, es conveniente traducir esta última consideración a la diferencia entre los parámetros de red del nucleante y del sólido.

La estructura de la cementita es ortorrómbica, con su estructura unitaria más pequeña en forma de prisma triangular, como se muestra en la Figura 1.7. Por conveniencia, el plano ABC es el (001) positivo y el DEF (001) negativo. Estos planos son considerados como los planos de bajo índice a la hora de calcular la diferencia entre parámetros de red entre la

cementita y los compuestos que posiblemente funcionen como nucleantes potenciales. Qian y colaboradores [14] utilizaron algunos modelos de la literatura para realizar cálculos de la diferencia de parámetros de red entre cementita y algunos compuestos como carburo de circonio (ZrC), nitruro de circonio (ZrN), carburo de tungsteno (WC), nitruro de boro (BN), nitruro de aluminio (AlN), carburo (o carbonitruro) de vanadio (VC o VCN) y carburo (o carbonitruro) de titanio ($TiCN$). Sus resultados indican que las diferencias mínimas entre parámetros de red calculados de los diferentes compuestos con respecto a los planos de bajo índice de la cementita, corresponden al plano (0001) del WC y al (0001) del BN , cuya diferencia es solo de 4.03 y 3.41%, respectivamente. Sin embargo, esta diferencia tan pequeña solo se observa en uno de los dos planos de bajo índice, el positivo de cementita para el caso del WC y el negativo para el caso del BN . Para los otros planos de bajo índice de la cementita, la diferencia de parámetros de red con estos compuestos es entre 11 y 15%. Por otra parte, las diferencias entre parámetros de red de los planos de bajo índice de la cementita con los planos (001) tanto de TiC como de VC (o $TiCN$ y VCN) son de 7% en promedio para ambos planos. La diferencia no es muy considerable, así que ellos sugieren que estos compuestos pueden actuar como potenciales nucleantes de la fase cementita durante la solidificación eutéctica.

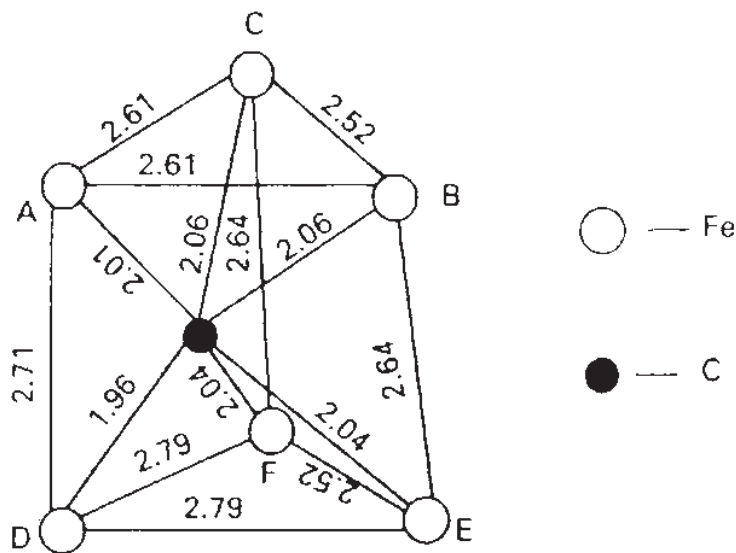


Figura 1.7 Celda Unitaria de la Estructura de la Cementita

En experimentos de solidificación direccional, Li y Smith [16] observaron que la estructura ledeburítica de carburos se convertía en barras o láminas durante la solidificación del eutéctico austenita/ $(Fe,Cr)_3C$ cuando se adicionó cerio. Ellos

argumentan que la alta concentración de soluto reduce la temperatura local de equilibrio sólido-líquido y retarda el crecimiento de la fase carburo.

CAPITULO II.

II. TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1 Fabricación del Material

La composición química del hierro *Ni-Cr clase I tipo B* empleado en el presente trabajo, fue acorde a la especificación de la ASTM A532[1]: 2.5-3%C, 1.3%Mn máx., 0.8%Si máx., 3.3-5.0%Ni, 1.4-4%Cr, 1%Mo máx. Para obtener el material con la composición química dentro de los rangos especificados por la norma, se fabricó a partir de materiales comerciales de alta pureza en un horno de inducción con una capacidad para 30 kg en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la U.M.S.N.H. Se utilizaron materias primas de alta pureza para evitar la presencia de elementos que pudieran alterar la composición química en la aleación. El principal material utilizado es una aleación comercial llamada *sorel*, cuya composición química es mostrada en la siguiente tabla.

Tabla 2.1 Composición Química de la Aleación Sorel.

ELEMENTO	CONTENIDO (% EN PESO)
Carbono	3.99
Azufre	0.005
Fósforo	0.007
Silicio	0.168
Manganeso	0.008
Hierro	95.822

Se utilizó níquel y cromo electrolítico (99.9% de pureza), ferro-manganeso (64% Mn), ferro-molibdeno (56%Mo), no se adicionó silicio. El cálculo para el balance de los materiales y las ferroaleaciones se realizó de acuerdo a la siguiente fórmula empírica II.1:

$$Elemento = \frac{\%Deseado \cdot Perdidas \cdot PesoTotal}{PurezaElemento} \rightarrow \text{II.1}$$

Donde:

Elemento = Ferroaleación o elemento a adicionar (g),

%Deseado = Cantidad del elemento deseada en la aleación (% en peso),

Perdidas = Factor que considera las pérdidas del elemento durante el proceso de fundición,

Peso Total = Masa de metal total a fabricar (g),

Pureza Elemento = La pureza del elemento en la ferroaleación (%).

Se fabricaron 25,000 gr de material de manera que el cálculo de materiales arrojó las cantidades mostradas en la Tabla 2.2. Para el cálculo de los materiales se consideraron pérdidas de 10% para manganeso y molibdeno, y de 20% para níquel y cromo; esto de acuerdo a datos estadísticos de coladas anteriores en el proceso de fabricación de este tipo de aleaciones.

Tabla 2.2 Contenido de Materiales Adicionados para la Fabricación del Hierro Experimental.

ALEACION	CONTENIDO (gr)
Metal Sorel	22340
Ferro-manganeso	430
Ferro-molibdeno	430
Níquel	1500
Cromo	600
Total	25300

Es importante hacer notar que, de acuerdo al cálculo de materiales, el contenido final de carbono en la aleación debería ser de alrededor de 3.5%, valor que está por encima del contenido deseado en el material. Sin embargo, durante el proceso de fusión que dura alrededor de dos horas, el metal se decarburiza por efecto de la presencia de oxígeno en el aire o medio ambiente, ya que no se utiliza atmósfera protectora de manera que el contenido final de carbono en la aleación se presenta dentro de los rangos esperados como se verá más adelante. Las pérdidas consideradas en los elementos calculados son generalmente por oxidación.

El proceso de fusión se realizó de la siguiente manera, se cargó en el crisol del horno el metal Sorel y se procedió a realizar su fusión, una vez líquido el metal, se adicionaron los contenidos de níquel, ferro-manganeso, ferro-molibdeno y cromo, en este orden, y dando tiempo a la disolución de cada uno de los aleantes. Una vez fundido todo el conjunto y a una temperatura de aproximadamente 1450 °C, (la cual fue monitoreada mediante un pirómetro óptico), se vaciaron 5 kg de metal en un crisol de carburo de silicio, previamente calentado para evitar choques térmicos. En ese crisol de carburo de silicio se adicionaron de los diferentes contenidos del modificador (Fe-Ti, RE, Bi). La cantidad total de metal fueron 25 kg, así que se vaciaron 5 crisoles de 5 kg cada uno. Al primero no se le hizo ninguna adición, al segundo se le adicionó 0.5% del modificador, al tercero 1%, al cuarto 1.5% y al quinto 2%. El metal de cada crisol se coló en un molde de arena donde se obtuvieron barras de sección transversal cuadrada de 25x25 mm y unos 50 cm de longitud.

Durante el proceso de vaciado del crisol de carburo de silicio al molde se tomó una muestra para análisis químico, la cual fue solidificada rápidamente para evitar segregación durante la solidificación y obtener un resultado confiable del análisis químico.

Los análisis químicos del material fueron realizados por el laboratorio METALTEST, Inc. en el estado de Washington en los Estados Unidos. Los resultados de este análisis se muestran en la sección de resultados y discusión.

2.2 Seccionamiento de las Barras

Para el corte o seccionamiento del material, fue utilizado un disco de alúmina, especial para materiales de alta dureza, en un DISCOTOM y utilizando grandes cantidades de refrigerante. El proceso de corte es de suma importancia ya que el excesivo calentamiento durante el corte puede causar agrietamiento por esfuerzos térmicos. Esto debido a la gran diferencia en coeficientes de expansión térmica entre la matriz austenítica o ferrítica y el carburo eutéctico. El proceso de corte se realizó muy lentamente bajo un chorro de refrigerante y controlando la presión de corte de forma manual. Para la experimentación se cortaron muestras de 25x25x10 mm para la caracterización del material y ensayos mecánicos de dureza y microdureza. También se cortaron muestras de 10x10x15 mm para ensayos de desgaste, y finalmente, se cortaron barras de unos 25x25x150 mm para ensayos de tenacidad de fractura.

2.3 Caracterización

La caracterización del material en condiciones de colada fue realizada por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB), microanálisis por espectrometría de energía dispersiva (EED), difracción de rayos X (DRX) y análisis de imágenes.

2.3.1 Preparación Metalográfica de las Muestras

Las probetas fueron preparadas de la forma tradicional para metalografía; fueron desbastadas en papel abrasivo de carburos de silicio de diferentes grados sucesivos, 80, 180, 320, 400, 600 y 800. Posteriormente fueron sometidas a un pulido grueso utilizando un paño de nylon y pasta de diamante de 6 μm como abrasivo y alcohol como lubricante, y finalmente se les dio un pulido fino en un paño también de nylon pero con pasta de diamante de 1 μm . una vez pulidas las probetas, fueron atacadas con dos reactivos

diferentes dependiendo del propósito. Reactivo Villela (5 ml HCl, 1 g de ácido pícrico, 100 ml etanol) por espacio de 30 a 60 segundos para revelar la estructura, o mediante una solución de 50 ml de FeCl_3 + 20 ml de HCl en 930 ml de etanol, por espacio de 3 horas para un ataque profundo. Este último reactivo corroe excesivamente la matriz y no daña los carburos, de manera que la estructura bajo el microscopio óptico muestra un alto contraste entre carburos y matriz.

2.3.2 Cuantificación de los Carburos Eutécticos

La cuantificación de la fase carburo del material en condiciones de colada fue realizada mediante análisis de imágenes utilizando fotografías digitalizadas del microscopio óptico tomadas a 250X. La muestra fue sometida a un ataque profundo para generar el contraste deseado por el analizador de imágenes (ver Figura 2.1). Se analizaron 20 fotografías mediante el programa Sigmascan versión 5, para obtener una lectura confiable del contenido de carburos eutécticos en el material.



Figura 2.1 Fotomicrografía de una Muestra del Hierro Blanco Experimental en Condiciones de Colada Sometida a Ataque Profundo para Generar Alto Contraste entre la Matriz (Oscura) y el Carburo Eutéctico (Blanco). Microscopio Óptico 250x.

2.3.3 Identificación de las Otras Fases Presentes

Se realizaron ensayos de difracción de rayos X para la identificación y cuantificación de las fases presentes en la aleación. El ensayo se realizó para cada muestra en un difractómetro SIEMENS 5000 utilizando radiación $\text{Cu-K}\alpha$ en un rango de 2θ de 30 a 130°. Se realizó caracterización en el microscopio electrónico Jeol 6400 operado a 20 kV para imágenes, fotografía y EDS.

2.4 Ensayos Mecánicos

2.4.1 Dureza y Microdureza

Los ensayos de dureza del material y microdureza de la fase matriz fueron realizados en las muestras metalográficas atacadas con reactivo Villela. Se realizaron varios ensayos por muestra mediante un indentador de diamante y con una carga de 100 g por 15 s, en el caso de la medición de la microdureza. Para las mediciones de dureza se utilizó un durómetro en la escala Rockwell C con 150 kg de carga y un indentador de diamante, típico de esta escala.

2.4.2 Tenacidad de Fractura

La tenacidad de fractura del material se llevó a cabo por el método de flexión en tres puntos en una máquina universal de 50 Ton. de capacidad. El procedimiento de la experimentación se realizó en probetas de sección transversal cuadrada de 25x25 mm y 150 mm de longitud con una muesca en “U” de 3 mm de profundidad en una de las caras de la muestra. La geometría de la muestra y del ensayo, de acuerdo a la norma ASTM E 399, se muestran detalladamente en el Apéndice A.

2.4.3 Ensayos de Resistencia al Desgaste

Los experimentos de resistencia al desgaste en cada una de las aleaciones se realizaron por el método *pin-on-ring* en un dispositivo diseñado para el caso. Se adaptó un mecanismo de sujeción de una muestra de 10x10x15 mm en un torno (ver Figura 2.2); las muestras se hicieron deslizar una distancia de aproximadamente 50 km, con una carga de 250 Newtons sobre una contracara de un acero endurecido M2 con una dureza de 70-75 HRC. La contracara es una rueda de 6 cm de diámetro girando a una velocidad de 300 rpm. La muestra fue pesada en una balanza de precisión antes del ensayo, se deslizó continuamente durante 3 horas para recorrer 10 km, el ensayo fue parado y la muestra pesada para registrar las pérdidas de peso, se ensayó otros 10 km y se pesó nuevamente y así sucesivamente hasta alcanzar los 50 km de deslizamiento. La superficie desgastada de la muestra fue analizada por microscopía electrónica de barrido para determinar el mecanismo de desgaste predominante en el material.

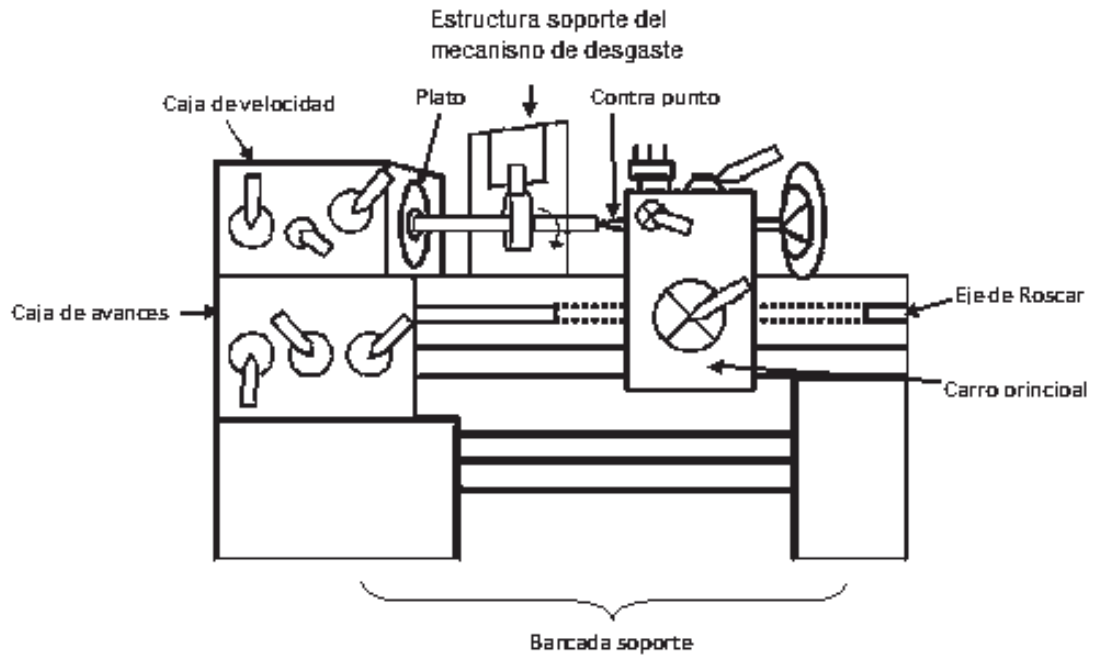


Figura. 2.2 Diagrama del Torno y el Dispositivo donde se Realizó el Ensayo de Desgaste.

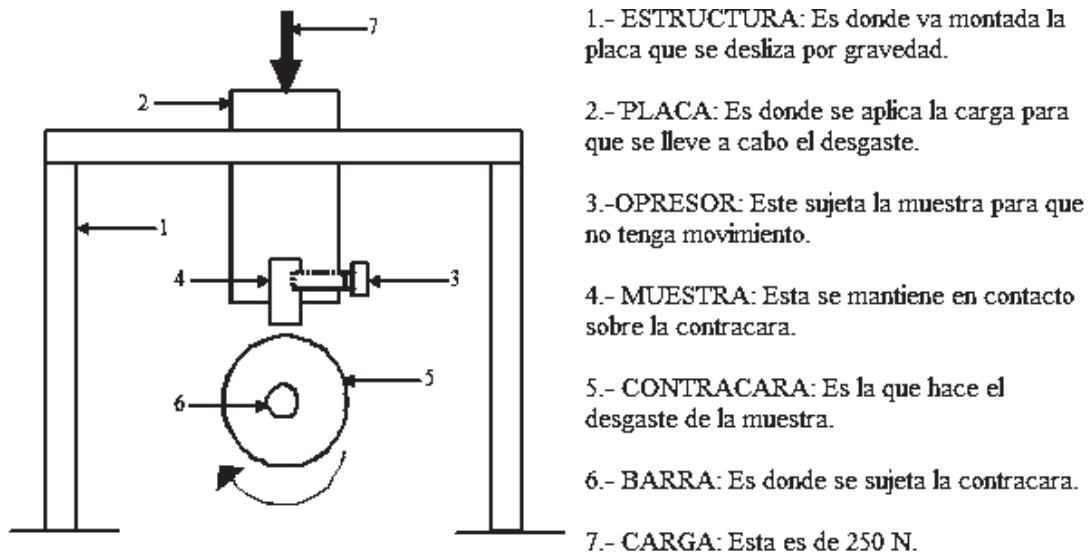


Figura. 2.3 Esquemático del Dispositivo para el Ensayo de Desgaste.

CAPITULO III

III. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Composición Química del Hierro Experimental

La tabla 3.1 muestra la composición química nominal del hierro blanco utilizado para la experimentación del presente trabajo. La muestra de material para análisis químico se tomo durante la primera vaciada al crisol de carburo de silicio. Se considera que la composición química es la misma para todas las demás vaciadas, excepto por la adición de la mezcla modificante adicionada. Como se mencionó anteriormente, los elementos utilizados para su fabricación fueron de alta pureza y el proceso de fabricación se realizó en un horno de inducción en una atmósfera al aire, y el metal vaciado en moldes de arena en forma de barras para su solidificación.

Tabla 3.1 Composición Química del Hierro Blanco Experimental (% en peso)

%C	%Cr	%Fe	%Mn	%Mo	%Ni	%P	%S	%Si
2.91	2.9	85.1	2.14	0.95	5.11	0.021	0.016	0.83

La norma ASTM A532 especifica un máximo de manganeso de 1.3% en la aleación, sin embargo, el contenido final resultó en 2.14%. Es el único elemento que resultó fuera del rango de especificación de la composición de la aleación *Ni-Hard clase I tipo B* de acuerdo a la norma, todos los demás están dentro de especificación. La presencia de un exceso de manganeso en realidad si afecta la microestructura típica de estas aleaciones, la microestructura típica debería consistir de una mezcla de austenita y martensita [9,13,21], sin embargo en el hierro utilizado en el presente trabajo, la microestructura de la matriz fue totalmente austenítica. El exceso de manganeso estabilizó considerablemente la fase austenítica como será discutido más adelante. De cualquier manera, la presencia de ese exceso de manganeso en la aleación no afecta el objetivo principal del trabajo que es un estudio de la adición de una mezcla modificante de la fase carburo. Los contenidos de fósforo y azufre se encuentran en cantidades muy pequeñas de manera que su posible efecto en el hierro es despreciable.

3.2 Estructura del Hierro en Condiciones de Colada

La Figura 3.1 muestra la estructura típica del hierro experimental en condiciones de colada, en ella se observan amplias zonas de la fase matriz austenita (fase oscura) y la fase carburo eutéctico (fase clara). Siendo la aleación de composición hipoeutéctica, la primera fase en solidificar fueron dendritas de austenita, seguidas por el eutéctico.

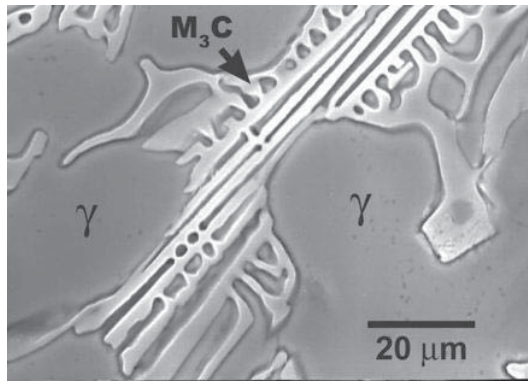


Figura 3.1 Microestructura del Hierro Experimental en Condiciones de Colada Mostrando Zonas de Austenita Proeutéctica (γ) y el Eutéctico Austenita-Carburo M_3C . Microscopio Electrónico de Barrido, Muestra Atacada con Vilella por 30 s.

La microestructura está entonces en su mayoría formada por el carburo M_3C en una matriz de dendritas de austenita, como lo revelan los patrones de difracción de rayos-X. El de la Figura 3.2 corresponde al hierro sin adiciones y el de la Figura 3.3 al hierro con adición de 1.5% de la mezcla modificadora.

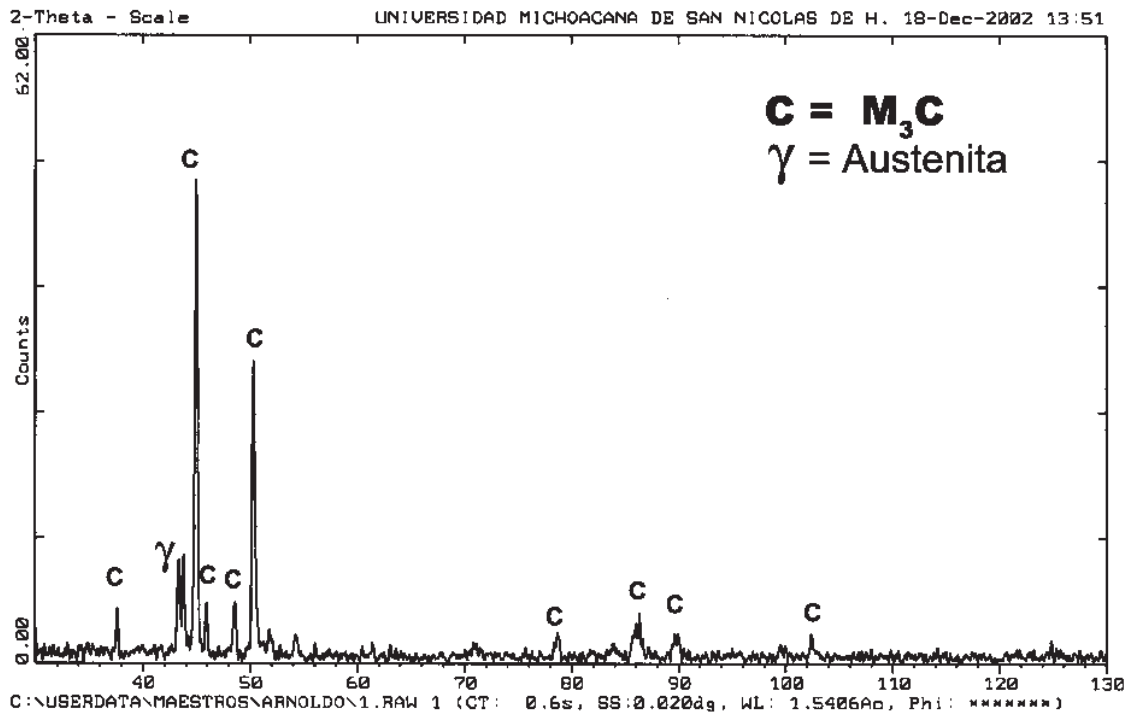


Figura 3.2 Patrón de difracción de rayos-X indicando las fases presentes en la aleación base (sin adición del modificador).

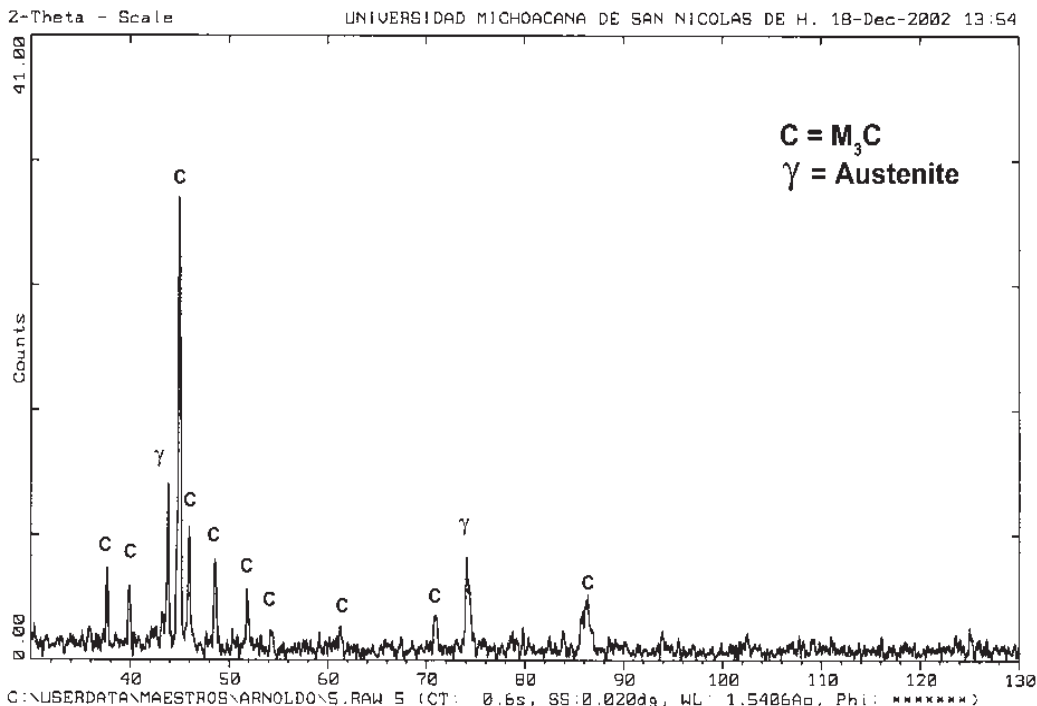


Figura 3.3 Patrón de difracción de Rayos-X indicando las Fases presentes en la Aleación con Adición de 1.5% del Modificador.

Como puede observarse de los patrones de rayos-X, las fases presentes en el material son las mostradas en la Figura 3.1, carburo eutéctico M_3C y austenita. Sin embargo, además de estas fases se detectó la presencia en muy pequeñas cantidades de un carburo rico en molibdeno, que por referencias [3,35] se sabe que es del tipo M_2C , y martensita en las zonas eutécticas en la periferia de los carburos. Es posible que estas fases que se encuentran en cantidades muy bajas no hayan sido detectadas por difracción de rayos -X debido precisamente a su bajo contenido, a que la velocidad a que se realizaron los barridos no fueron lo suficientemente lentas para detectar los picos que son enmascarados por el ruido, y sobre todo, la naturaleza del material. De acuerdo a Kim [36], los metales o aleaciones coladas presentan estructuras parcialmente texturizadas de manera que los diferentes cristales pueden o no generar intensidad de difracción en el patrón. Es decir, a pesar de que el contenido de fases sea constante en dos muestras, es posible que en una se detecten los picos de algún plano mientras que en la otra están ausentes. Esto se debe a la direccionalidad microestructural de la muestra.

La Figura 3.4 muestra una fotomicrografía de MEB con ataque profundo donde se puede observar, señalado por la flecha, una porción del carburo M_2C interconectando al carburo eutéctico M_3C . En la Figura 3.5 se observa a mayor magnificación otra zona donde se detalla la presencia de este carburo y la composición química cualitativa por (EED).

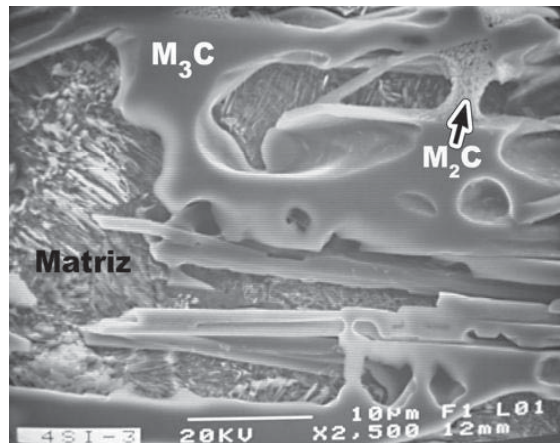


Figura 3.4 Muestra del Material Experimental con Ataque Profundo Mostrando la Presencia de un Carburo del tipo M_2C Rico en Molibdeno.

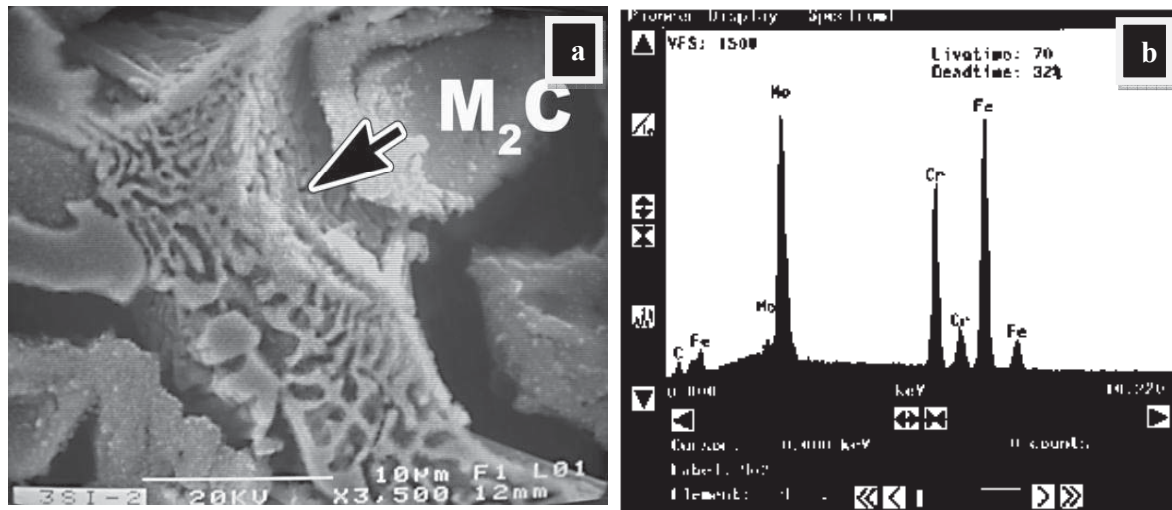


Figura 3.5 (a) Detalle del Carburo M_2C Encontrado en las Muestras del Hierro Experimental y su Respectivo Análisis Químico por EDS, note la Presencia de Mo y Fe como Componentes Principales de este Carburo.

La presencia del carburo M_2C , el cual es un carburo rico en molibdeno fue detectada únicamente por medio del MEB, y la Figura 3.5 muestra la morfología que presenta esta fase y la composición química cualitativa por (EED) correspondiente a esta

fase. Como se observa, es un carburo rico en molibdeno, de ahí la composición estequiométrica de M_2C , una de las más estables de los carburos de molibdeno. Se ha mencionado que el objetivo principal del molibdeno en este tipo de hierros es mejorar la templabilidad de la aleación, sin embargo, no todo el molibdeno adicionado contribuye a esto. La presencia de carbono en la aleación y la afinidad química del molibdeno por este, ocasionan la formación de un carburo. Así que, parte del molibdeno en los hierros forma un carburo eutéctico del tipo M_2C al final de la etapa de solidificación [3,35,37-39]. El contenido de M_2C en realidad es muy bajo y debido a la presencia de grandes cantidades del carburo eutéctico M_3C , el carburo de molibdeno no tiene efecto alguno sobre las propiedades del material, sin embargo, está presente y es digno de mencionarse.

En algunas fotomicrografías a altas magnificaciones pudo observarse la presencia de la fase martensita en la interfase carburo/matriz (Figura 3.6) que no fue detectada por difracción de rayos X. En hierros Ni-Cr la estructura típica está comprendida por carburos eutécticos M_3C en una matriz que es una mezcla de austenita y martensita. Sin embargo, en el presente trabajo y debido al exceso de manganeso presente en la aleación en combinación con el alto contenido de níquel, la fase austenita se mantuvo a temperatura ambiente de forma metaestable. Se ha reportado ampliamente que la presencia de martensita en esas zonas es a causa del empobrecimiento de carbono y elementos de aleación por difusión hacia los carburos durante el proceso de solidificación eutéctica y el posterior enfriamiento [9,27,40].

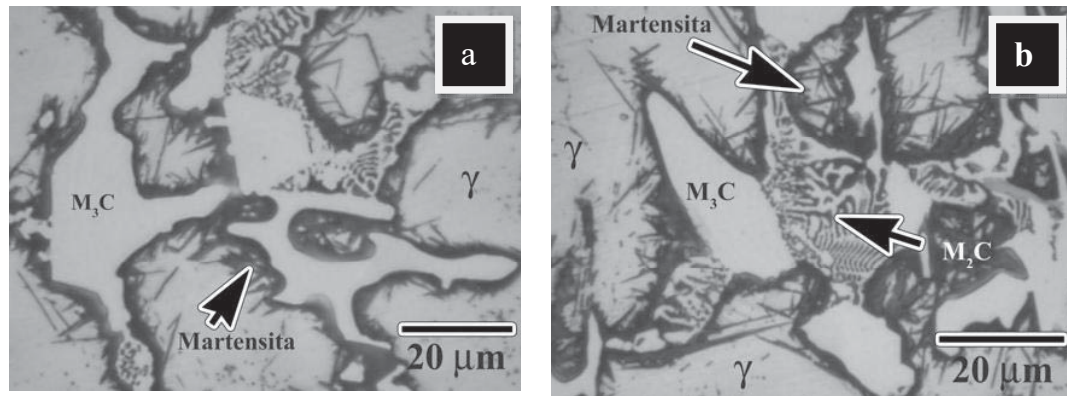


Figura 3.6 Fotomicrografías Mostrando la Presencia de Agujas de Martensita en la Interfase Carburo/Matriz y la Presencia del Carburo M₂C en Algunas Muestras del Hierro Blanco.

La distribución de elementos en el hierro fue estudiada también por (EED) en una zona de una muestra del hierro con adiciones de 1.5% de la mezcla modificadora. La Figura 3.7a muestra la fotografía de (MEB) del hierro experimental en condiciones de colada, se realizó un microanálisis en la fase matriz (3.7b), en la fase carburo (3.7c) y en la interfase carburo matriz (3.7d).

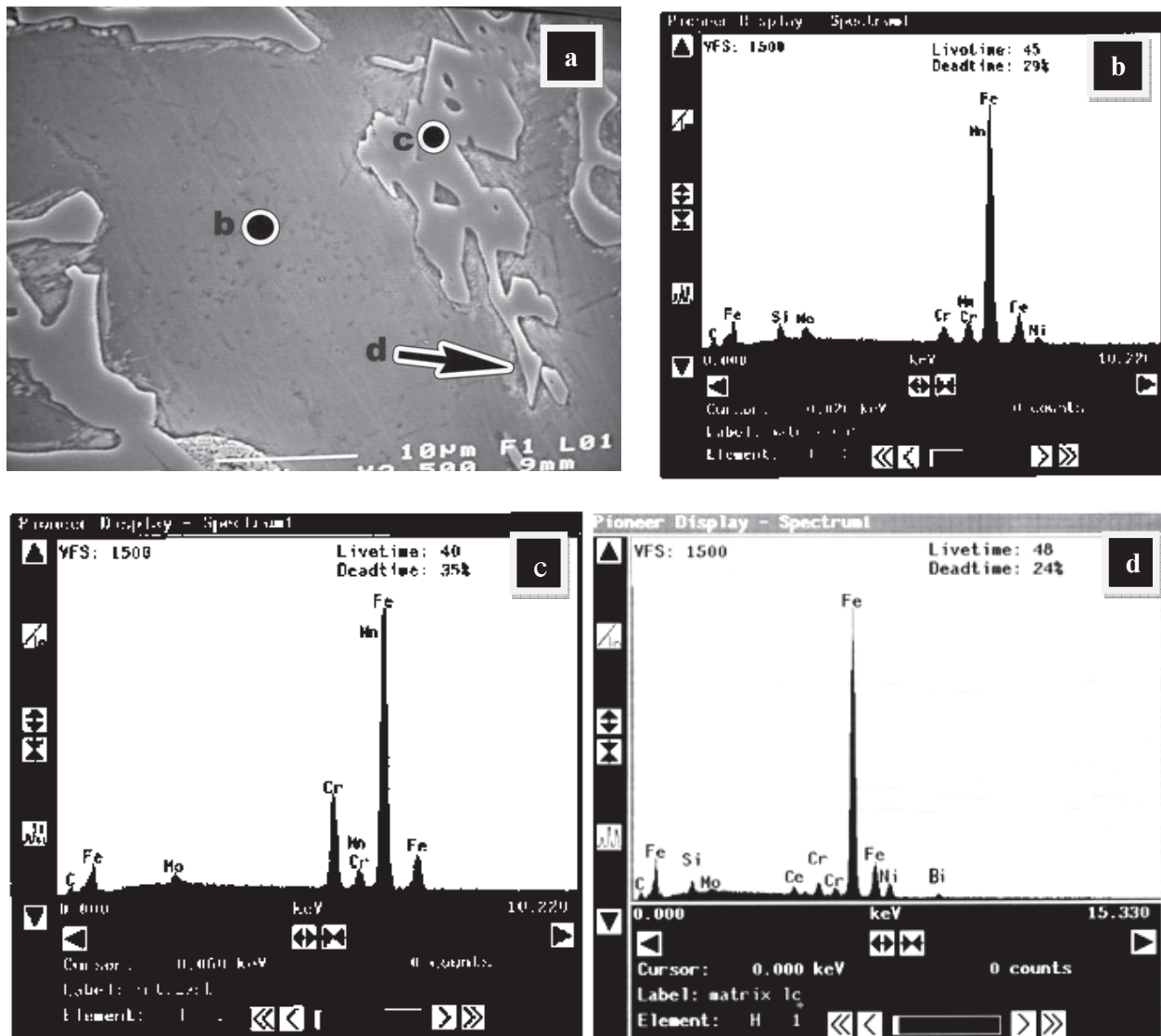


Figura 3.7 Microanálisis de una Muestra del Hierro Experimental con 2% de la Mezcla Modificadora. Los Círculos y la Flecha en la Microestructura Indican las Zonas donde se Realizó el Microanálisis y los Espectros en (b), (c) y (d) Corresponden a las Letras en la Estructura.

En el microanálisis de la Figura 3.7b se observa que en la matriz de la aleación se encuentran disueltos elementos como carbono, silicio, molibdeno, níquel, cromo y manganeso. Todos ellos contribuyendo a la templabilidad de la aleación y a la estabilización de la fase austenita. El espectro de la Figura 3.7c muestra la composición cualitativa de la fase carburo. Este carburo del tipo M_3C , como fue determinado por difracción de rayos-X presenta elementos como hierro, cromo, molibdeno y manganeso. Es bien conocido que elementos como el molibdeno y manganeso se particionan parcialmente a la fase carburo y parcialmente a la fase matriz, por tal razón se presentan en ambas fases

[9,13,14]. El cromo es un elemento formador de carburos y se encuentra principalmente en la fase carburo, sin embargo también se presenta en la matriz en menores contenidos al igual que el carbono [9,11]. Elementos como el níquel y el silicio, se particionan totalmente a la fase matriz, por esta razón no aparecen en el carburo. El espectro de la Figura 3.7d muestra la composición detectada en una zona de la interfase carburo matriz mostrada por la flecha en la estructura de la Figura 3.7a. En este espectro, que abarca incluso parte del carburo y parte de la matriz, se logró detectar la presencia de cerio y bismuto. Ambos elementos de la mezcla modificadora adicionada. Por su bajo punto de fusión y su baja solubilidad en el hierro, estos elementos segregan hacia la última parte en solidificar durante la solidificación eutéctica del material, la interfase carburo/matriz [11,13,14,17]. Cabe señalar que estos elementos no fueron detectados en los microanálisis realizados en la matriz del hierro, lo cual hace pensar que efectivamente segregan totalmente a la interfase de los componentes eutécticos.

3.3 Estructura del Hierro Para los Diferentes Contenidos de FeTi-RE-Bi

La adición de la mezcla de elementos modificadores al hierro fundido tuvo un efecto significativo en la apariencia microestructural de la aleación solidificada. Las Figuras 3.8 y 3.9 muestran una serie de fotomicrografías de microscopía óptica donde se puede observar el efecto de la mezcla modificadora. Obsérvese que el material sin adiciones de la mezcla modificadora presenta una estructura de carburos eutécticos totalmente ledeburítica, mientras que a medida que se incrementa el contenido de FeTi-RE-Bi la fase carburo va perdiendo continuidad y se presenta en pequeños bloques como placas [13] menos interconectados a través de la matriz. Cabe señalar que esta apariencia no es total en las muestras, sin embargo sí es un alto porcentaje de la estructura el que sufre este cambio, el cual se ve reflejado en las propiedades mecánicas como se discutirá más adelante.

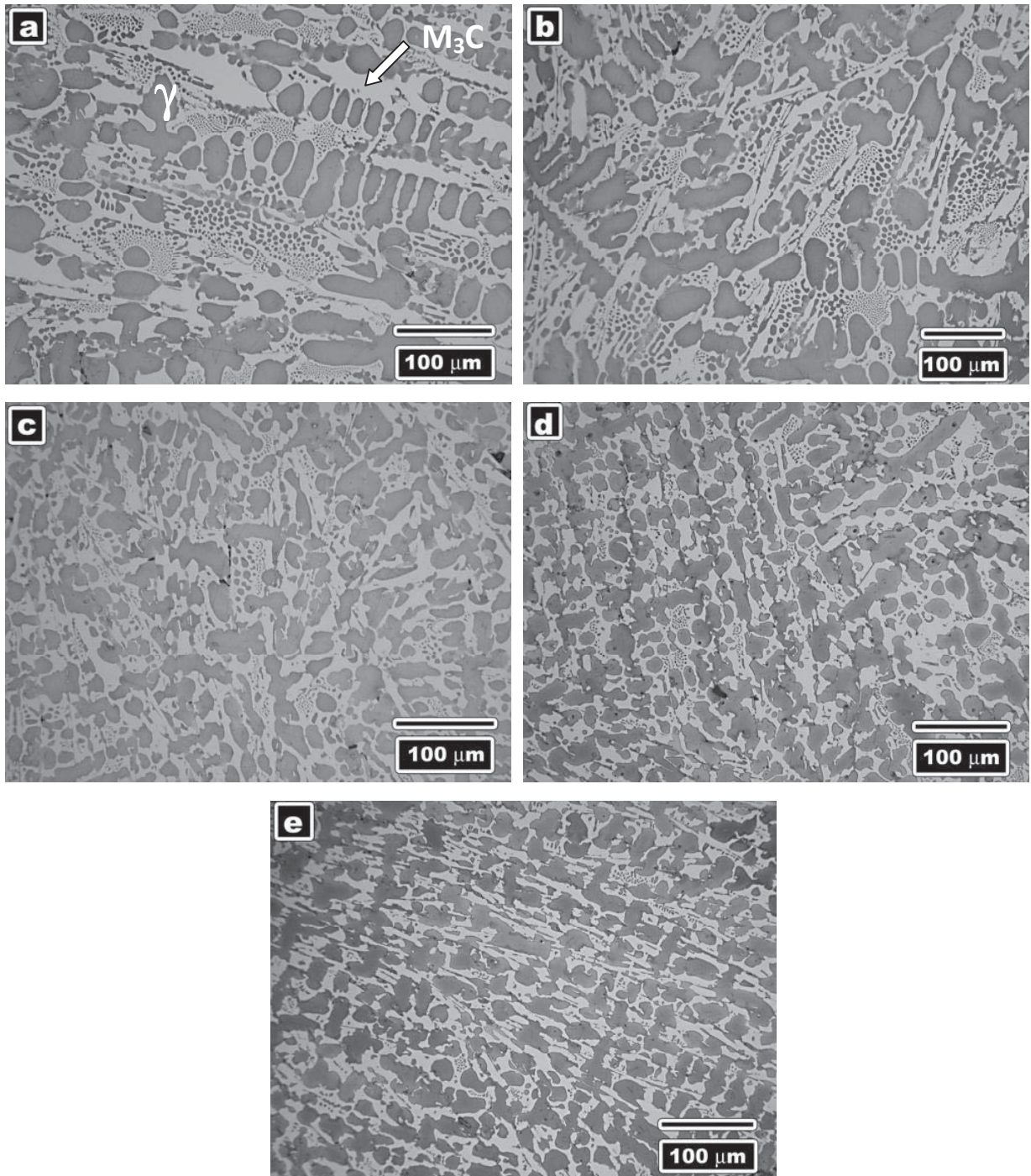


Figura 3.8 Secuencia de Microestructuras del Hierro Experimental con las Diferentes Adiciones de la Mezcla Modificadora, FeTi-RE-Bi. (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1%, (d) 1.5%, (e) 2%. Microscopio Óptico 200X, Muestras Atacadas con Reactivo Villela por Aproximadamente 30 s.

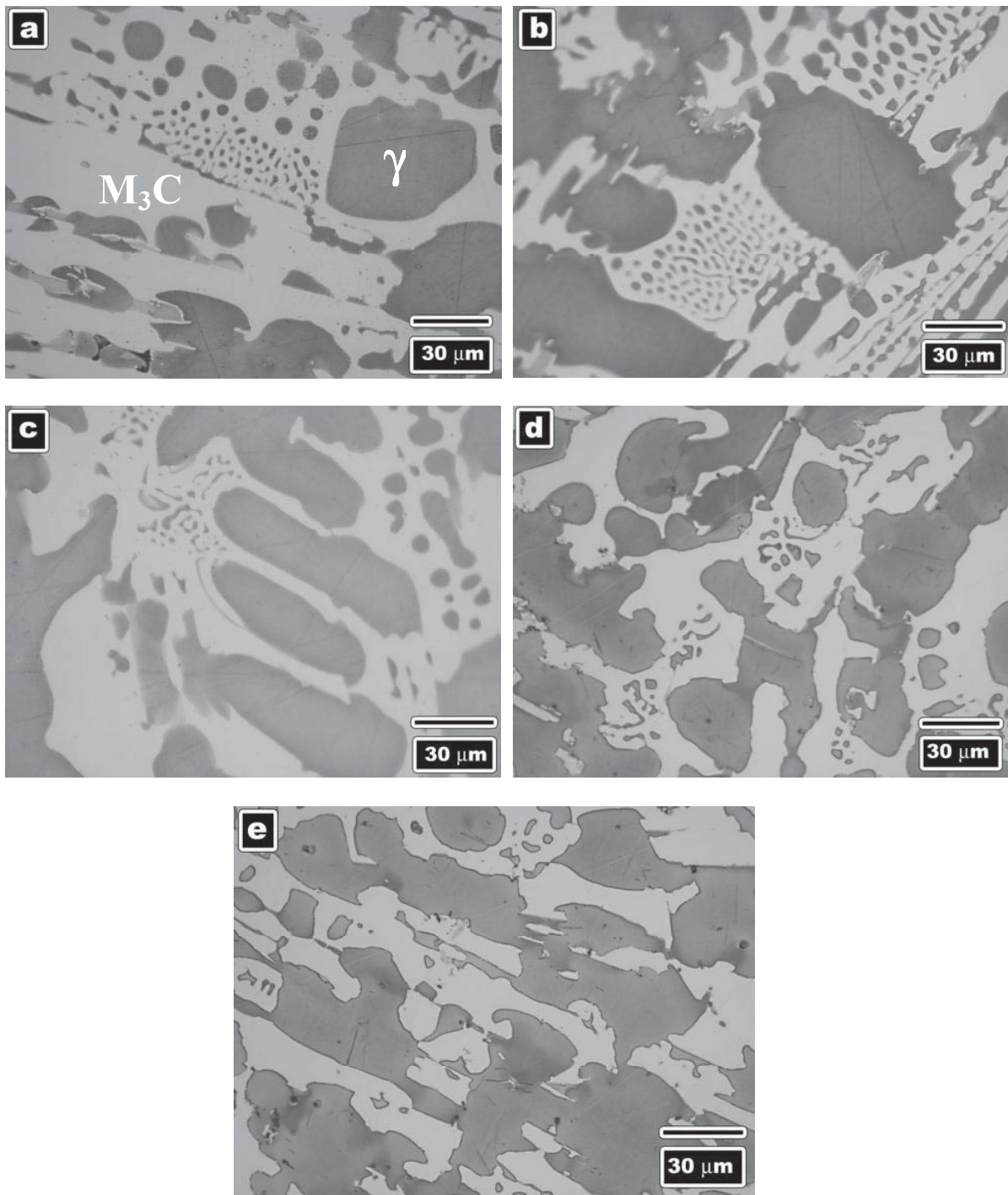


Figura 3.9 Secuencia de Microestructuras del Hierro Experimental con las Diferentes Adiciones de la Mezcla Modificadora, FeTi-RE-Bi. (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1%, (d) 1.5%, (e) 2%. Microscopio Óptico 800X, Muestras Atacadas con Reactivo Vilela por Aproximadamente 30 s.

3.4 Consideraciones Generales del Tratamiento de Modificación

Bajo condiciones de enfriamiento al aire, los hierros blancos hipoeutécticos solidifican primero con dendritas de austenita. A medida que la temperatura disminuye, las dendritas crecen y se desarrollan hasta que comienza la reacción eutéctica. Dependiendo de la composición del líquido, de impurezas ternarias y de la velocidad de enfriamiento, puede dominar un eutéctico divorciado o una reacción ledeburítica. En cualquiera de los dos casos, la cementita se forma inicialmente como pequeñas placas y se enrama [41] o crece en algunas direcciones preferenciales a medida que la reacción procede. Esas direcciones preferenciales son características de la estructura de la cementita. Cuando el crecimiento es caracterizado por extensión de las placas que caen en la dirección del flujo de calor junto con un limitado crecimiento de barras perpendiculares a las placas [42], solidifica como una ledeburita más o menos regular. De lo contrario, solidifica como una estructura anómala, tal como una red o como placas, o como otros tipos irregulares. De estas morfologías, la de forma de red puede deberse al enramamiento de las placas que se desarrollan rápidamente en algunas direcciones; la forma de placas puede ser considerada como una forma modificada de la anterior, en esta las placas están conectadas muy fuertemente.

De acuerdo a lo anterior, si se promueve intencionalmente la formación de una mayor cantidad de dendritas de austenita que se puedan enramar en áreas locales del metal líquido previo a la solidificación eutéctica, la formación de cementita eutéctica aislada es más favorable en esas zonas, debido a que la cementita tendrá que nuclear y crecer dentro de los espacios interdendríticos. Aquí hay dos aspectos muy importantes a considerar para conseguir esto, una disminución en el contenido de carbón equivalente (CE) para dar lugar a la formación de una mayor cantidad de dendritas de austenita primaria, o bien la introducción de suficientes núcleos para favorecer la nucleación heterogénea de dendritas en el hierro líquido. Más aún, si ocurre una reacción de eutéctico divorciado en lugar de la ledeburita, la austenita eutéctica crecerá directamente de las dendritas primarias generando una mayor continuidad. Esto además de disminuir el enramamiento de la cementita, estrecha el espacio en el cual esta puede desarrollarse y crecer, favoreciendo así la modificación. El otro factor a considerar es que como en todos los procesos de solidificación, la temperatura y la velocidad de nucleación de la cementita eutéctica pueden influenciar el tamaño de grano eutéctico y las condiciones de solidificación bajo las cuales

ocurre el crecimiento inicial. Lo favorable es entonces, si es posible, crear centros de nucleación para la cementita eutéctica.

La discusión anterior son hipótesis que se han cumplido para algunos procesos de solidificación, y que se encuentran bien documentadas en la literatura. Tal parece que estas condiciones se cumplen para el hierro experimental con las adiciones de la mezcla modificadora utilizada. De las Figuras 3.8 y 3.9 se observa una estructura más fina para el hierro con adición de 2% de la mezcla modificadora. Una manera de medir el grado de finura de aleaciones coladas es mediante la medición del espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios y/o el tamaño de las partículas que componen fases secundarias. En el presente caso no se realizó medición del espaciamiento dendrítico secundario debido a la dificultad de identificar tales brazos, sobre todo en los hierros con menos de 1% de la mezcla modificadora, los cuales muestran una estructura altamente ledeburítica. Lo que sí se realizó fue una medición de las partículas de carburo eutéctico para determinar el tamaño de las partículas que se muestran aisladas sobre una superficie pulida y atacada, así como el número de estas partículas por unidad de área (1mm^2). La Figura 3.10 muestra los resultados de la medición por análisis de imágenes del diámetro promedio de los carburos eutécticos en función de la adición de FeTi-RE-Bi al material.

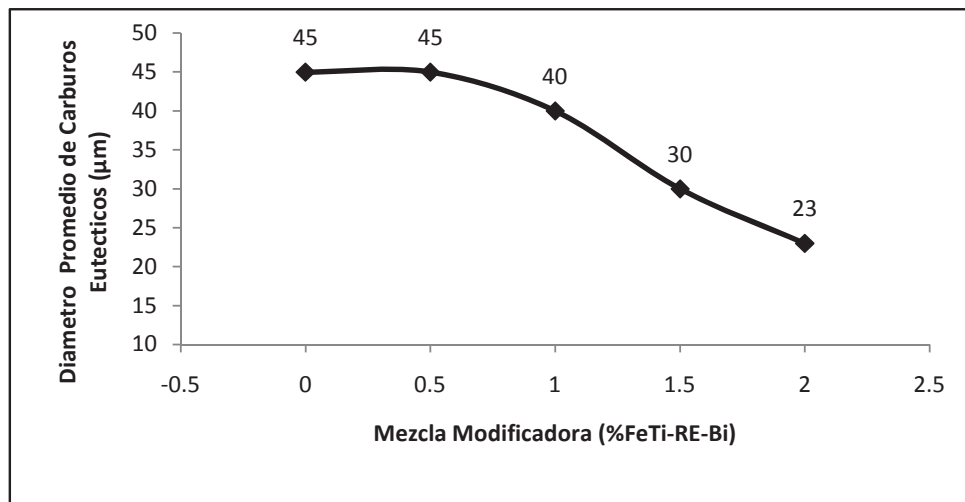


Figura 3.10 Efecto de la Adición de la Mezcla Modificadora FeTi-RE-Bi Sobre el Tamaño Promedio de los Carburos Eutécticos Obtenidos en el Hierro Experimental.

En esta Figura se puede observar la tendencia a disminuir el tamaño de los carburos a medida que incrementa la adición del modificador. Para el hierro sin adiciones se tiene un tamaño de carburo promedio de $45\ \mu\text{m}$, mientras que para el hierro con adición de 2% de dicha mezcla se tienen tamaños de entre 20 y $25\ \mu\text{m}$. Otra manera de reportar la finura o la

disminución de la interconexión de los carburos eutécticos, es mediante el conteo de partículas por unidad de área. En este caso, la Figura 3.11 muestra los resultados de la medición, también por análisis de imágenes de esta variable.

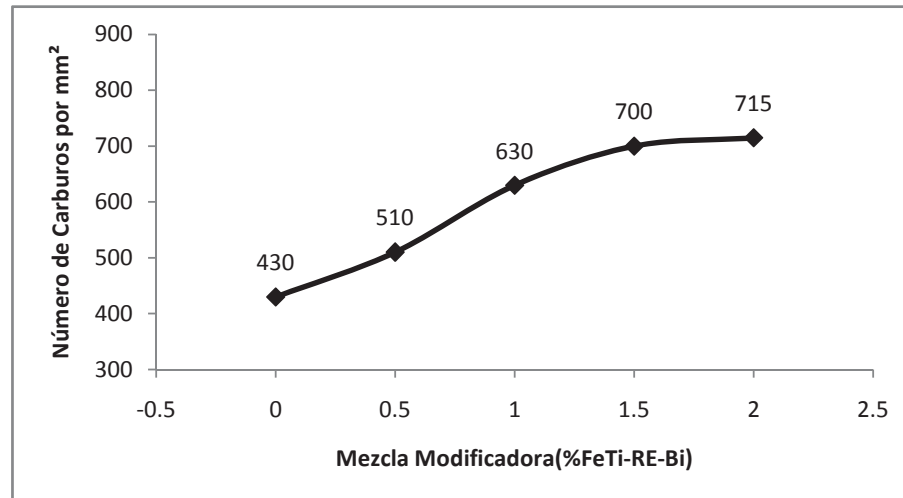


Figura 3.11 Efecto de la Adición de la Mezcla Modificadora FeTi-RE-Bi Sobre el Contenido de Carburos Eutécticos Obtenidos en un Milímetro Cuadrado de la Estructura del Hierro Blanco.

El contenido de carburos va de 430/mm² en promedio para el hierro sin adiciones y crece hasta 715 carburos/mm² para el hierro con adición de 2% del modificante. La disminución de tamaño de los carburos así como el aumento en el número de ellos por unidad de área que se reporta en las Figuras 3.10 y 3.11 se observa visualmente en las fotomicrografías de las Figuras 3.8 y 3.9.

3.5 Efecto de los Diferentes Elementos que Componen la Mezcla Modificadora

3.5.1 Titanio

Las características observadas en la microestructura del hierro modificado implican algún efecto de los elementos que componen la mezcla. Las adiciones de titanio, por ejemplo, adicionado como (FeTi) se realizó con el propósito de generar principalmente centros de nucleación. La adición de esta ferroaleación en el metal líquido genera la formación de carburos de titanio (TiC) o carbonitruros de titanio (TiCN) durante la solidificación del material. Estas partículas se forman como compuestos sólidos a las

temperaturas que el hierro se encuentra todavía líquido, por lo que es bastante probable que puedan servir como nucleantes de las dendritas primarias de austenita. Numerosas investigaciones han concluido que los carburos de titanio (o carbonitruros) pueden actuar de manera efectiva como nucleantes (o al menos como refinadores de grano) tanto en aceros como en hierros colados [33,39]. En el presente trabajo no hay evidencia de un refinamiento de la estructura dendrítica, pero si se tienen parámetros para afirmar que esto ocurrió en el material. Por medio de estudios de SEM en algunas muestras del hierro con adiciones de 2% del modificador, se logró detectar la presencia de pequeñas partículas en la matriz austenítica. La Figura 3.12 muestra la presencia de estas partículas de tamaño incluso menor de una micra (señaladas por las flechas).

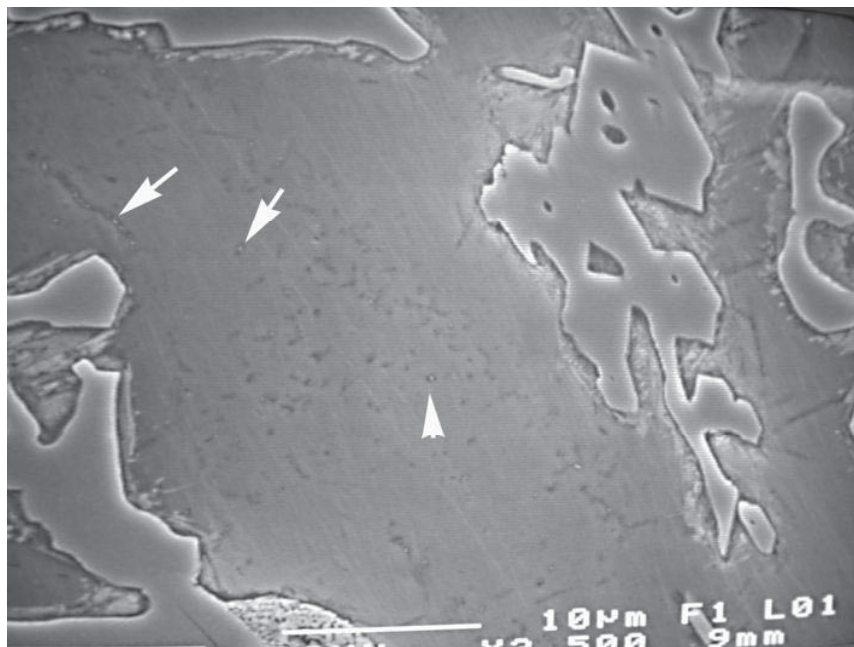


Figura 3.12 Fotomicrografía de (MEB) en una Muestra del Hierro Experimental con Adición de 2% de la Mezcla Modificante, las Flechas Indican la Presencia de Partículas Submicroscópicas en el Interior de las Dendritas de la Matriz Austenítica.

Un microanálisis de una de esas partículas (Figura 3.13) muestra claramente que se trata de una partícula muy rica en titanio. Lo anterior hace pensar que se trata de un carburo o carbonitruro de este elemento; la presencia de otros elementos de aleación en el espectro se debe a que como la partícula es muy pequeña, el haz de electrones alcanza a interactuar con parte de la matriz, reportando elementos como hierro, cromo y molibdeno en el espectro además de carbono.

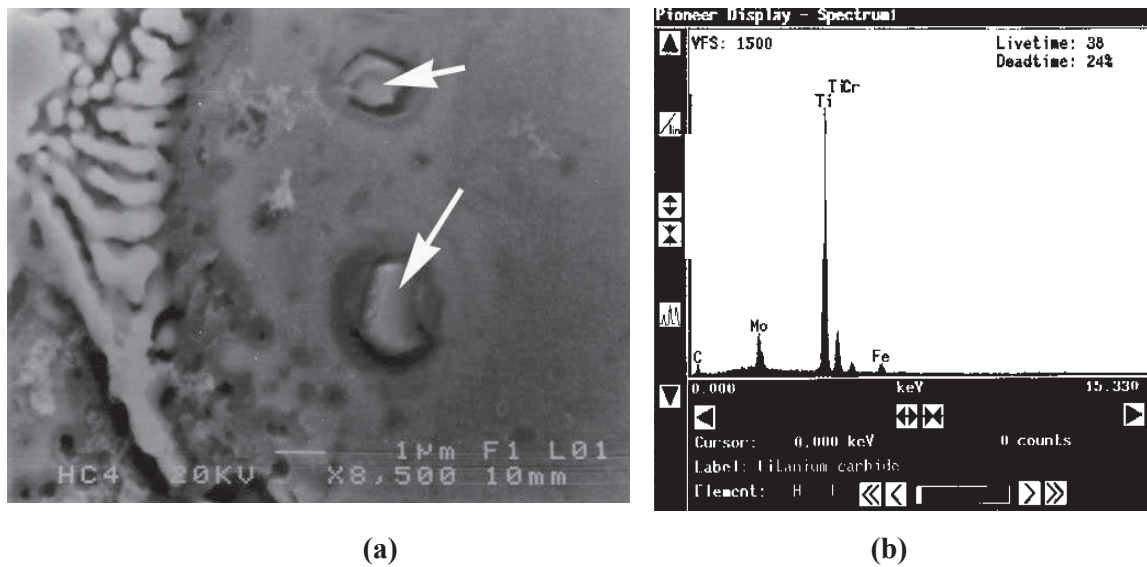


Figura 3.13 Detalle de Algunas de las Partículas Encontradas en el Interior de la Fase Matriz (Indicadas por Flechas) y el Espectro de Energía Dispersiva Indicando la Composición Cualitativa de una de las Partículas. El Alto Contenido de Titanio en la Partícula Indica que se Trata de TiC o TiCN.

Si la presencia de estas partículas promueven una mayor nucleación de la fase austenita, es de esperarse que la fracción de volumen de la matriz aumente a mayores contenidos de la mezcla modificadora. Lo cual fue observado al realizar la medición de la fracción de volumen de carburos eutécticos en las diferentes muestras de material. La Figura 3.14 muestra el efecto de la mezcla modificadora sobre el contenido de carburos eutécticos en el hierro experimental. En la gráfica se observa una reducción del volumen de carburos desde un 42% para el hierro sin adiciones hasta un 35% para el hierro con 2% de adición del modificante. Esta disminución puede ser en parte atribuida a que las partículas de TiC favorecen la nucleación de un mayor número de dendritas de austenita, y quizá también en parte al efecto de los demás componentes de la mezcla (RE y Bi) que inhiben en el crecimiento de la fase cementita, como se discute más adelante.

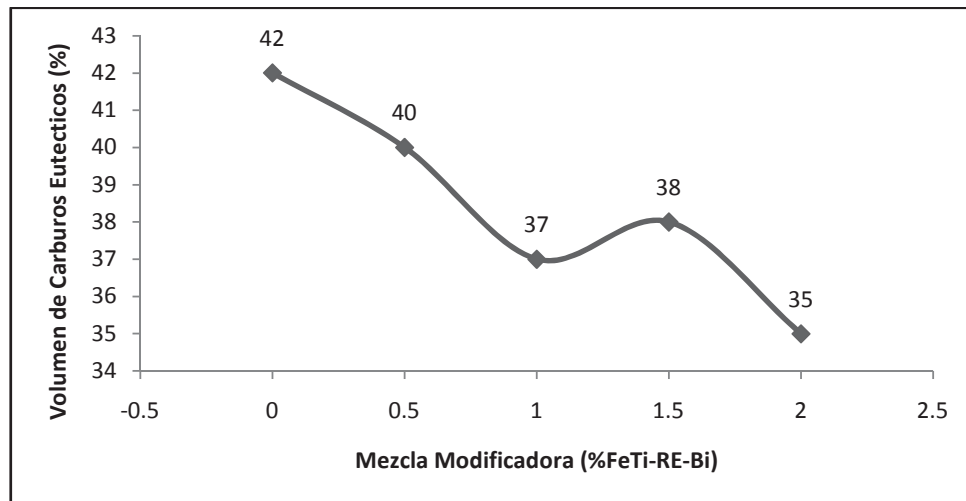


Figura 3.14 Efecto de la Adición de la Mezcla Modificadora FeTi-RE-Bi Sobre la Fracción de Volumen de Carburos Eutécticos en la Estructura del Hierro Blanco Experimental.

Es posible también, que el hecho de tener partículas de carburos más aisladas en los hierros modificados, se deba en cierta medida a que se generó una mayor nucleación de partículas de cementita que las hizo crecer como carburos aislados, evitando así la estructura totalmente ledeburítica. Es posible que el carburo de titanio (o carbonitruro) haya servido también como nucleante de la fase cementita eutéctica.

3.5.2 Tierras Raras y Bismuto

De las Figuras 3.8 y 3.9 se observa claramente el efecto modificante de la mezcla en la estructura de carburos eutécticos del hierro blanco. Este efecto modificante está basado en la segregación de los elementos adicionados, ya que los elementos que pueden realmente funcionar como modificantes deben presentar una muy baja solubilidad en las dos fases eutécticas. En la Figura 3.7 se observa claramente el efecto segregante de los elementos de las tierras raras hacia la interfase carburo-matriz. Con base en ello, algunos autores [13,15-17,28] han propuesto algunos mecanismos para explicar el cambio en morfología de los carburos en hierros blancos.

Una suposición general es la explicada por Li y Smith [16], como el coeficiente de partición de estos elementos es muy bajo en ambas fases, se espera que estos elementos se acumulen delante de la interfase sólido-líquido, donde la interfase es microscópicamente planar como en un crecimiento pseudo-laminar, entonces la concentración del elemento

modificador variará de un lugar a otro siendo mayor delante del centro de cada placa de carburo. Una alta concentración de un elemento de bajo punto de fusión reduce la temperatura local sólido-líquido de equilibrio y retarda el crecimiento de la fase carburo. Esa alta acumulación de soluto también promoverá que la fase carburo se divida en placas.

El efecto modificador de las tierras raras en hierros blancos se ha documentado en algunos trabajos [13,14,17]. Se ha observado que la morfología cambia a placas o incluso barras como resultado de la adición de tierras raras, y el mecanismo propuesto está basado en un eutéctico divorciado donde la concentración de soluto delante del carburo promueve un subenfriamiento favorable para la nucleación de la austenita que envuelve al carburo. Esto quiere decir que una vez formados los carburos, su crecimiento está limitado por la envoltura de austenita que les rodea y su crecimiento es desarrollado, en su mayoría, por difusión a través de esa capa de austenita, y muy poco por contacto directo con el líquido. Otro mecanismo es el cambio en la fase que líder en el crecimiento durante la solidificación eutéctica, que generalmente es el carburo en hierro con bajo contenido de aleantes. A pesar de ser una solidificación eutéctica, donde las dos fases crecen casi al mismo tiempo, por lo general hay siempre una fase líder que va creciendo ligeramente delante de la otra, así que crece más libre, es la que determina el crecimiento de la fase tardía. Liang y Su [17] reportaron que la adición de 0.5% de mischmetal cambiaba la fase líder de crecimiento eutéctico de cementita a austenita. Ellos encontraron que de esta manera se obtenían colonias de bloques de carburos en lugar de la estructura ledeburítica. Estas afirmaciones concuerdan perfectamente con los resultados que se obtuvieron en la presente investigación. Se infiere que el crecimiento de la fase carburo en las direcciones preferenciales es restringida por la presencia de elementos de las tierras raras. Estos elementos pueden suprimir el crecimiento de la fase carburo en algunas direcciones como resultado de su segregación, pero no pueden impedir la precipitación. Por ejemplo, Qingxiang y colaboradores [13] reportaron que la adición de tierras raras suprimía el crecimiento de la fase M_3C de un hierro Ni-Cr en la dirección [010], que es la dirección en la cual este carburo se desarrolla en estado libre. También observaron que se promovía el crecimiento en las direcciones [100] y [001] ayudando a la formación de carburos en forma de bloques más aislados.

De acuerdo a lo anterior, podemos afirmar que la presencia de los elementos tierras raras y bismuto en la interfase carburo-matriz es la responsable del cambio de estructuras de la fase carburo. El hecho de limitar el crecimiento de la fase carburo en algunas direcciones, puede tener también cierto efecto en la disminución del volumen de carburo

eutéctico observado (ver Fig. 3.14). Más aún, la presencia de estos elementos altamente segregantes en la interfase sólido-líquido durante la primera etapa de solidificación, genera un alto sub-enfriamiento que promueve una refinación de las dendritas de austenita, lo cual reduce los espacios interdendríticos donde se desarrollará la reacción eutéctica.

3.6 Efecto de la Adición de Modificantes en las Propiedades Mecánicas del Hierro

3.6.1 Dureza y Microdureza

La Tabla 3.2 muestra los resultados del ensayo de dureza en el material experimental, los cuales son graficados en la Figura 3.16 en función del contenido adicionado de la mezcla modificante. En la Tabla y la Figura se observa un ligero incremento en la dureza de la aleación desde 42 a 47 Rockwell C al incrementar el contenido del modificante. Aquí podría parecer contradictorio el resultado del análisis de dureza ya que el volumen de carburos eutécticos se vio disminuido para los mayores contenidos del modificante. Como regla general es de esperarse que la dureza disminuya al disminuir el volumen de la fase carburo, la fase dura de la microestructura. Sin embargo, otro factor que también puede tener influencia en la dureza es el tamaño de grano eutéctico o el refinamiento de la estructura y el grado de dispersión de la fase dura. La estructura dendrítica más refinada y una fase de cementita mejor distribuida en la matriz pueden ser los responsables de ese incremento en la dureza, a pesar de que hay una disminución del volumen de cementita.

Tabla 3.2 Resultados del Ensayo de Dureza Rockwell C

Muestra	Lecturas de Dureza Rockwell C					Promedio
0.0% FeTi-RE-Bi	38.8	43.5	42	45	42	42
0.5% FeTi-RE-Bi	44	43.5	41	41.6	42.5	42.5
1.0% FeTi-RE-Bi	44.8	41.3	44	41.2	43.7	43
1.5% FeTi-RE-Bi	46.7	44	45	46.5	42.8	45
2.0% FeTi-RE-Bi	47	46.8	47	47.5	48.5	47

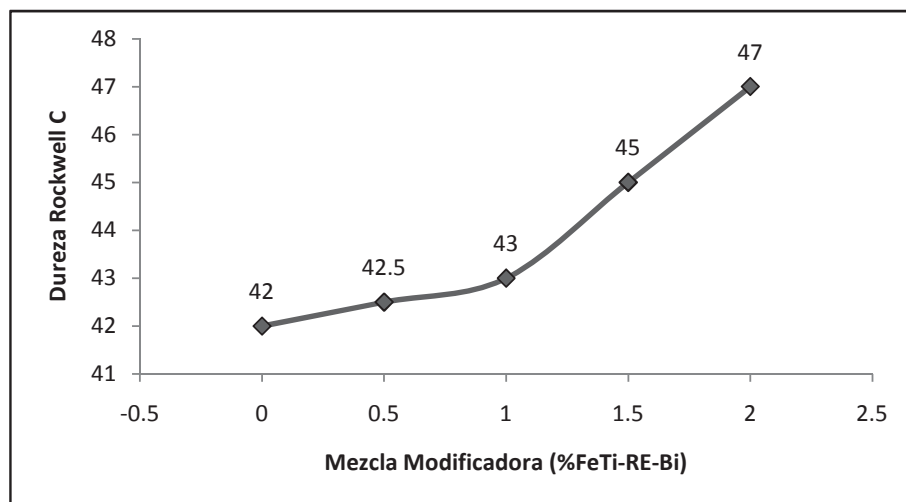


Figura 3.15 Dureza de la Aleación en Función del Contenido Adicionado de la Mezcla Modificadora FeTi-RE-Bi.

Por otra parte, la microdureza de las diferentes fases austenita y cementita no se vio alterada por la adición del modificante. La Tabla 3.3 muestra los resultados del ensayo de microdureza, los cuales son graficados en la Figura 3.16. A pesar de que hay variaciones en los valores, los promedios generales están dentro de un rango donde no se puede observar una variación real. La dureza de la fase cementita es de aproximadamente 770 Hv_{100g} . Y de la fase austenita es de aproximadamente 340 Hv_{100g} , para todo el rango de adiciones. Esto es de esperarse ya que no se está introduciendo al material ninguna cantidad considerable de elementos que pudieran generar en la matriz endurecimiento por solución sólida, ya que las tierras raras y el bismuto se segregan como se menciona en el apartado 3. Tampoco se ha introducido un elemento formador de carburos que pueda generar endurecimiento en la cementita.

Tabla 3.3 Resultados del Ensayo de Microdureza Vickers

Muestra	Fase	Microdureza Vickers (100 g)					Promedio
0.0% FeTi-RE-Bi	Carburo	758	780	792	765	755	770
	Matriz	352	382	318	293	330	335
0.5% FeTi-RE-Bi	Carburo	720	718	765	735	772	742
	Matriz	320	374	365	321	345	345
1.0% FeTi-RE-Bi	Carburo	781	745	765	735	754	756
	Matriz	310	305	352	348	285	320
1.5% FeTi-RE-Bi	Carburo	750	768	820	789	828	791
	Matriz	350	368	342	334	356	350
2.0% FeTi-RE-Bi	Carburo	735	765	740	738	802	756
	Matriz	320	305	345	342	338	330

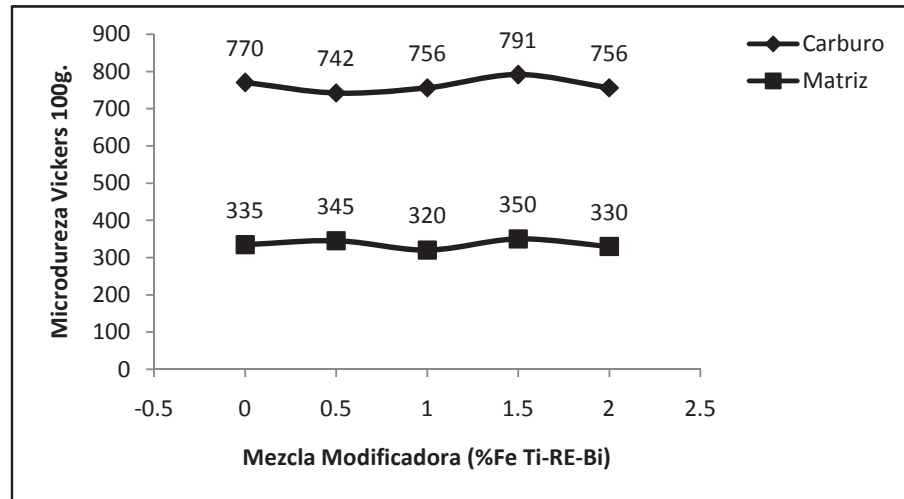


Figura 3.16 Microdureza de las Fases Cementita y Austenita en la Aleación en Función del Contenido Adicionado de la Mezcla Modificadora FeTi-RE-Bi.

3.6.2 Tenacidad de Fractura

La prueba más fehaciente del efecto de la mezcla modificadora sobre el grado de discontinuidad de la fase cementita que se observa en las microestructuras de las Figuras 3.8 y 3.9, se puede corroborar con los resultados de los ensayos de tenacidad de fractura. Si la fase carburo presenta en realidad una menor continuidad en la matriz de austenita, la tenacidad de fractura debe incrementar, tal como ocurre en la presente investigación. La Figura 3.18 muestra los resultados de los ensayos de tenacidad de fractura por el método de flexión en tres puntos. Los resultados son un promedio de tres ensayos, realizados de la manera descrita en el apéndice A. Para adiciones de la mezcla de hasta 1% no se puede apreciar un aumento real de tenacidad de fractura, sin embargo para adiciones de 1.5 y 2% si es notorio un aumento en esta propiedad. Lo anterior indica que realmente hay una disminución del grado de continuidad de la fase carburo eutéctico durante el proceso de solidificación de la aleación debido al tratamiento de modificación.

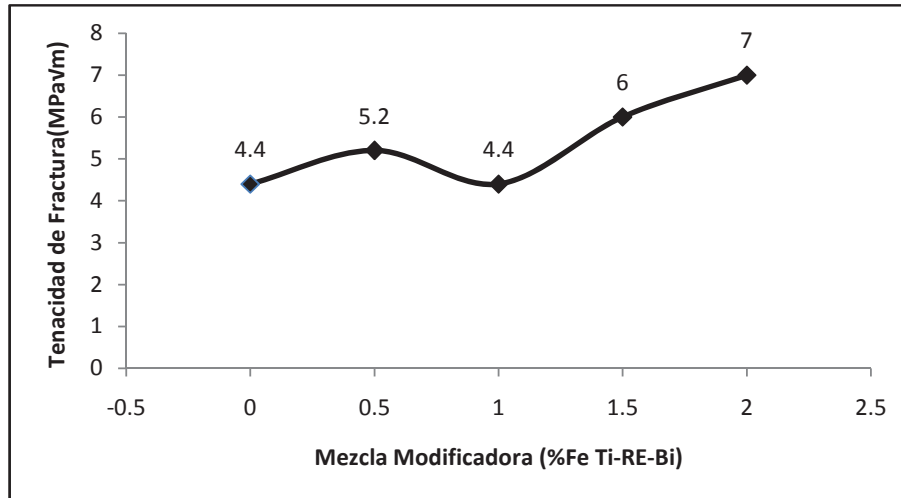


Figura 3.17 Tenacidad de Fractura de las Aleaciones en Función del Contenido de la Mezcla Modificadora FeTi-RE-Bi.

Un análisis fractográfico en el microscopio electrónico sobre las superficies fracturadas de algunas de las muestras también evidencian los resultados anteriores. La Figura 3.18 muestra la apariencia típica de un hierro blanco fracturado, donde se observan zonas rugosas (M) y zonas muy planas (C). Las zonas rugosas son típicas de una fractura dúctil y corresponden a zonas donde la grieta cortó a la fase matriz. Las zonas planas son características de una fractura frágil y corresponden a zonas de la fase cementita.

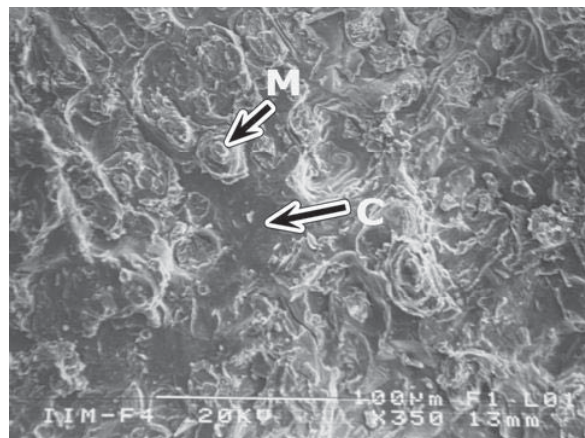


Figura 3.18 Superficie Fracturada de una Muestra del Hierro Experimental con 1.5% de Adición de la Mezcla Modificadora. MEB.

La tenacidad de fractura mide la resistencia que el material opone al avance de una grieta, la cual se desplazará por la microestructura a través de las fases que opongan menor resistencia. En este tipo de materiales, el camino preferencial para el avance de la grieta,

por su baja tenacidad, es la fase carburo. Está bien documentado [5,43] que en hierros blancos con bajo y alto contenido de cromo, la grieta se desplaza bien por la interfase carburo matriz o bien a través de los carburos por los planos de clivaje, los planos más frágiles de la estructura del carburo. Así que la presencia de un alto contenido de carburos en la superficie fracturada, es indicativo del desplazamiento de la grieta a través de estos. La Figura 3.19 muestra las superficies fracturadas de las muestras sin adiciones de la mezcla (a) y con una adición del 2% (b). En ellas se puede observar que la superficie fracturada de la muestra sin adiciones presenta una superficie más plana que la muestra con adiciones de la mezcla. Es probable entonces, que en la muestra sin adiciones la grieta haya corrido a través de la fase continua de carburos eutécticos cortándolos por los planos de clivaje, sin oponer mucha resistencia y obteniendo una tenacidad de fractura de unos 4.5 MPa \sqrt{m} . En la muestra con adiciones del 2% se observan algunas zonas de fractura dúctil; es probable que la grieta desplazándose a través de los carburos no encuentre la continuidad de estos y tenga que cortar secciones de la fase matriz. En estas condiciones, el desplazamiento de la grieta a través de la matriz dúctil implica deformación plástica localizada justo delante de la punta de la grieta, lo cual, como ha sido descrito por Pearce [5], genera en esa zona una alta concentración de dislocaciones que endurecen al material por (endurecimiento por deformación); este endurecimiento en esa zona representa un mayor consumo de energía para el posterior avance de la grieta, por lo que los valores de tenacidad de fractura se ven aumentados. La Figura 3.20 muestra detalle de la fractura frágil por clivaje de la fase cementita.

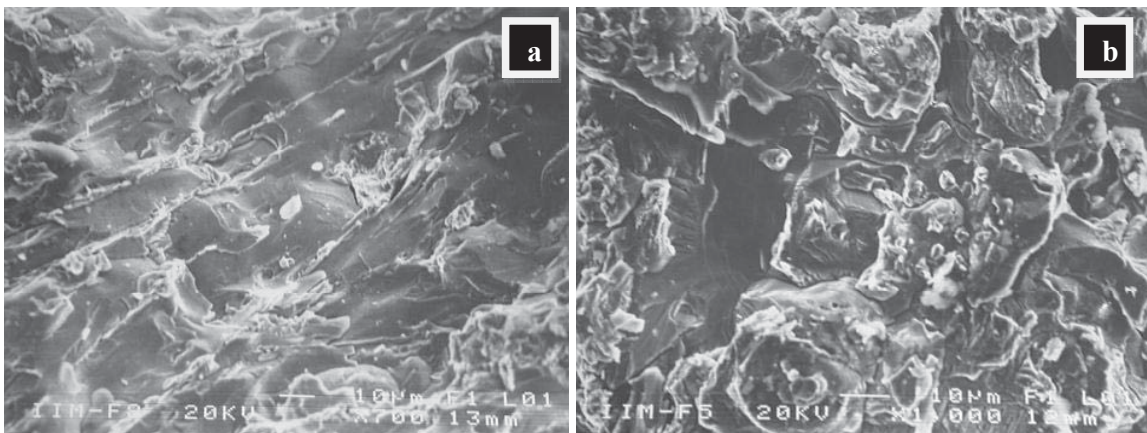


Figura 3.19 Superficies Fracturadas de dos Muestras del Hierro Experimental, (a) Hierro sin Adición del Modificante, (b) Aleación con 2% de la Mezcla Modificante. MEB.

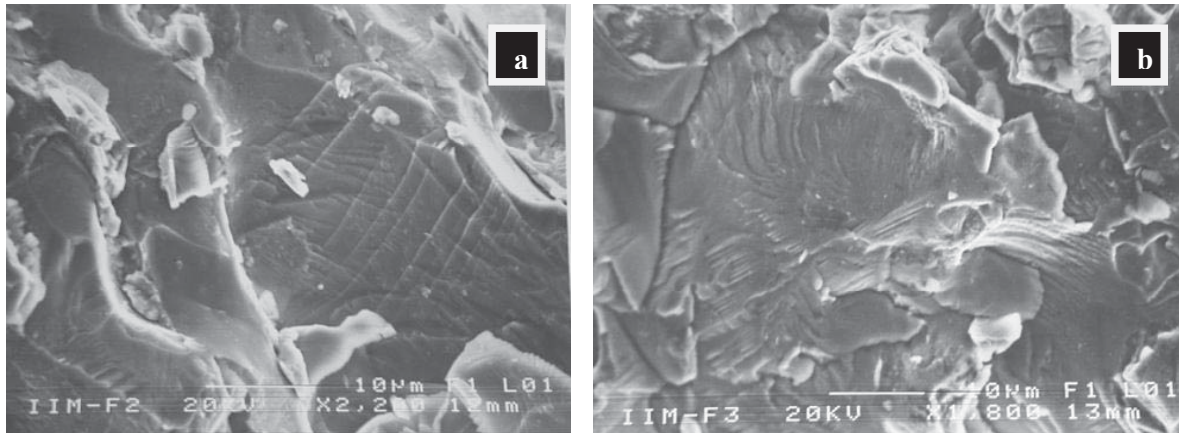


Figura 3.20 Detalle de la Superficies Fracturadas de dos Muestras del Hierro Experimental Mostrando la Fractura Frágil a través de los Planos de Clivaje de la Fase Carburo; (a) Hierro sin Adición del Modificante, (b) Aleación con 2% de la Mezcla Modificante. MEB.

3.6.3 Comportamiento en Desgaste

Uno de los principales usos o aplicaciones de este tipo de materiales, como ya se ha mencionado en el capítulo 1, es en la fabricación de piezas que durante su vida útil estarán sometidas a procesos severos de abrasión o desgaste. Por esta razón, es fundamental analizar su comportamiento microestructural bajo condiciones de desgaste. El tipo de ensayo utilizado fue la adaptación de un mecanismo para realizar desgaste por deslizamiento, como se describe en el desarrollo experimental. El material fue ensayado utilizando una carga de 250 N y las pérdidas de peso fueron monitoreadas cada 10 km de deslizamiento, el ensayo consistió en una distancia total de 50 km. La Tabla 3.4 muestra los resultados del ensayo de desgaste donde se presentan los valores de peso de la muestra después de haber sido ensayada cada cierta distancia. En la Figura 3.21 se muestran graficadas las pérdidas de peso después de 50 km de ensayo, para cada uno de los hierros con las diferentes adiciones de la mezcla modificante. De esta Figura se puede observar claramente que hay una disminución en las pérdidas de peso para el material con mayores adiciones de la mezcla. Mejor dicho, hay un aumento en la resistencia al desgaste a medida que se incrementa el contenido de elementos modificadores en la aleación.

Tabla 3.4 Pérdidas de Peso Durante el Ensayo de Desgaste.

Muestra	Peso inicial (gr)	Peso después de 10 km	Peso después de 20 km	Peso después de 30 km	Peso después de 40 km	Peso después de 50 km	% de pérdidas
0.0% FeTi-RE-Bi	18.6243	18.4140	18.2708	18.2233	18.1842	18.1436	2.5810
0.5% FeTi-RE-Bi	16.1088	15.9845	15.8662	15.8210	15.7363	15.6988	2.2649
1.0% FeTi-RE-Bi	18.1017	17.9778	17.8663	17.8657	17.7946	17.7807	1.7733
1.5% FeTi-RE-Bi	20.7911	20.7011	20.6113	20.6148	20.5770	20.5651	1.0870
2.0% FeTi-RE-Bi	21.9429	21.8546	21.7803	21.7993	21.7544	21.7329	0.9570

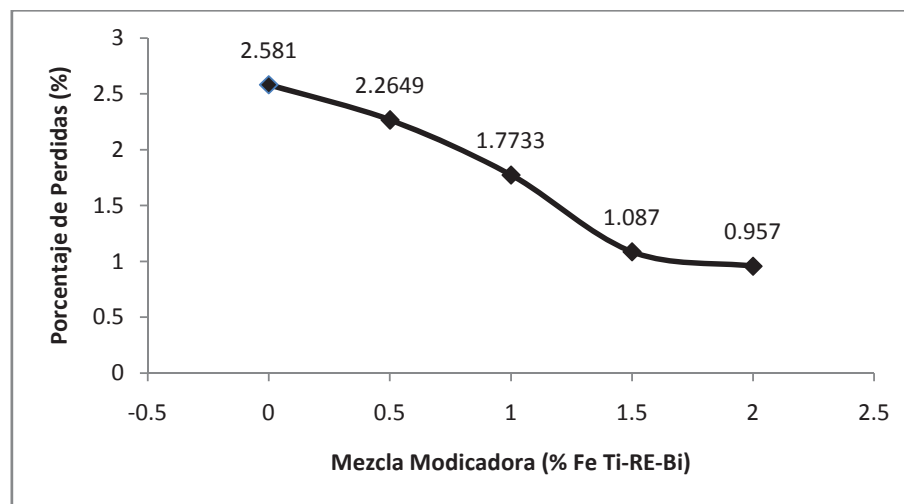


Figura 3.21 Pérdidas de Peso de Cada una de las Muestras Después de un Ensayo en Desgaste por Deslizamiento de 50 km con una Carga de 250 N, en Función del contenido de la mezcla modificadora FeTi-RE-Bi.

El comportamiento en desgaste es complicado y es dependiente de cada sistema tribológico en particular. Intervienen una serie de factores que en cierto punto cada uno puede ser determinante para definir el comportamiento en desgaste de un material. Podría pensarse que la resistencia al desgaste del material aumentaría si tenemos un mayor volumen de carburos en la estructura, lo cual de acuerdo a la gráfica es contradictorio ya que al aumentar el contenido de la mezcla se redujo el volumen de carburos eutécticos. De la misma manera que en el ensayo de dureza, el tamaño de los carburos y su dispersión beneficia la resistencia al desgaste, y el volumen de carburos pasa a ser un factor secundario en un proceso de desgaste por deslizamiento. La presencia de carburos más pequeños y menos continuos mejora las propiedades de desgaste por este medio, ya que

durante el ensayo una delgada capa de la superficie de la muestra está sometida a grandes esfuerzos tangenciales durante el movimiento de la muestra contra el otro cuerpo, lo cual genera deformación plástica y elástica esa zona [43-45]. Si los carburos son pequeños, pueden disipar esos esfuerzos hacia la fase matriz que es muy tenaz y sin sufrir ningún daño. Por otro lado, si los carburos son muy grandes se generan grandes esfuerzos de tensión en la parte trasera del carburo que lo flexionan y conducen a la fractura [45]. La Figura 3.22 muestra una secuencia de fotografías de (MEB) de la superficie desgastada de cuatro de los hierros experimentales después de haber sido ensayados en desgaste por 10 km. Las muestra (a) y (b) correspondientes a las adiciones de 0 y 0.5% de la mezcla modificante presentan detalle de un carburo grande fracturado superficialmente por el proceso de desgaste. Las muestras (c) y (d) corresponden a los hierros con 1% y 2% del modificante, respectivamente; nótese la diferencia en el tamaño de los carburos con respecto a las primeras muestras, y que además el grado de fractura de la fase carburo ha disminuido.

La fractura de la fase carburo desestabiliza totalmente la estructura del material; la fragmentación de los carburos ocasiona un fácil desprendimiento de estos de la matriz, por lo que el proceso de desgaste o las pérdidas de peso durante el ensayo están determinados inicialmente por el grado de fragmentación y desprendimiento de carburos. Resultados que concuerdan con los de esta investigación se han reportado anteriormente en la literatura [44,45]. Así que en resumen, la presencia de carburos grandes disminuye la resistencia al desgaste por deslizamiento de estas aleaciones.

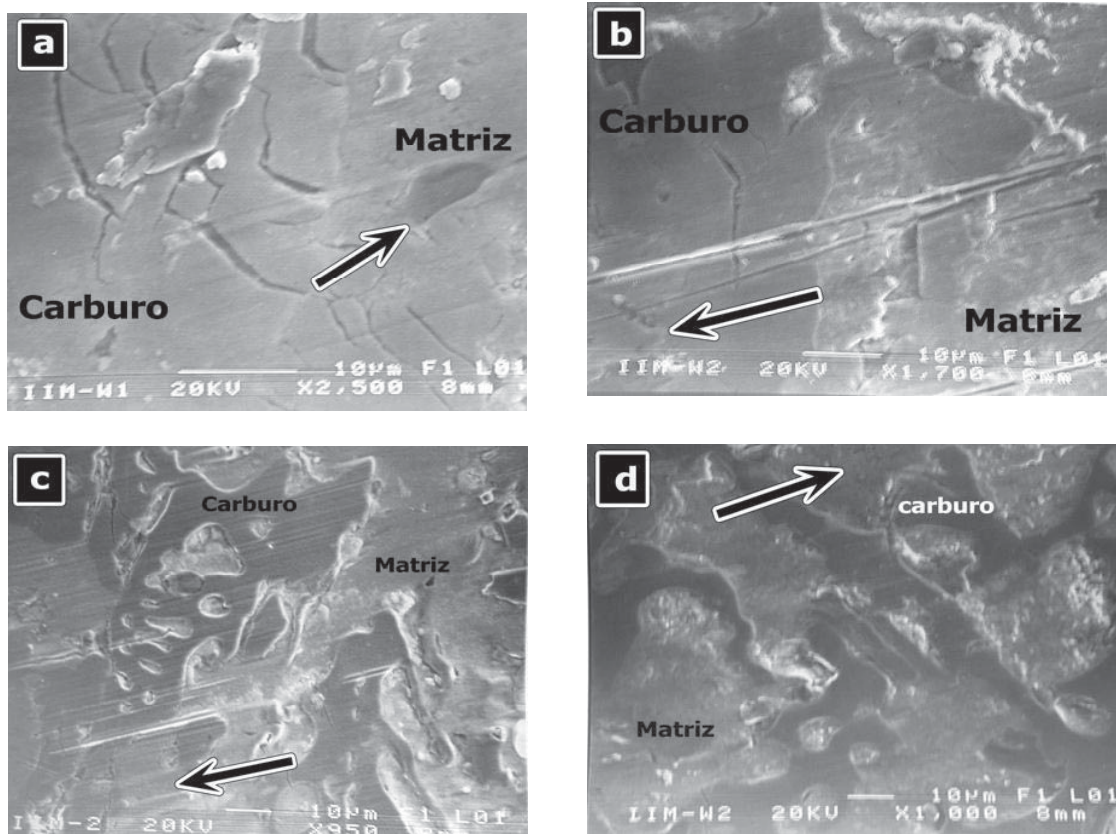


Figura 3.22 Fotomicrografías de (MEB) Mostrando la Superficie Desgastada de Cuatro Muestras del Hierro Experimental Después de 10 km de Deslizamiento con una Carga de 250 N. (a) 0% de la Mezcla, (b) 0.5%, (c) 1% y (d) 2% de FeTi-RE-Bi. La Flecha Indica la Dirección del Deslizamiento.

Otra característica interesante que es necesario mencionar, es que el mecanismo de desgaste cambia a medida que el ensayo progresa. Inicialmente se tiene una alta área de contacto metal contra metal que ocasiona desgaste abrasivo, lo cual es evidente de las ralladuras que se observan en algunas muestras de la Figura 3.23. Este contacto metal-metal ocasiona un alto coeficiente de fricción durante el ensayo, (coeficiente que no fue posible medir), por lo que las fuerzas tangenciales involucradas representan un factor muy dañino para la fase carburo. Sin embargo, a medida que el desgaste o la distancia de deslizamiento progresan, la superficie desgastada muestra la aparición de una capa oxidada. Esta capa comienza a observarse a distancias de deslizamiento arriba de 20 km, y cubre casi el 80% de la superficie de la muestra cuando el ensayo ha recorrido los 50 km. Lo anterior se puede observar en la Figura 3.23 que muestra una serie de fotografías de (MEB) de la muestra con 1% de adición de la mezcla modificante, a diferentes distancias de deslizamiento.

La formación de la capa de óxido es debida a la fricción que aumenta la temperatura de la superficie de ensayo hasta temperaturas del orden de 280°C [46], bajo estas condiciones es muy probable la formación de una mezcla de los óxidos Fe_2O_3 y Fe_3O_4 a partir de la austenita. Esa capa de óxido que puede alcanzar espesores de hasta 10 micras [44], representa una protección para el desgaste de la aleación. La capa de óxido tiene buena adherencia con el sustrato, sobre todo con la matriz austenítica, y evita el contacto metal-metal que causa el desgaste de abrasión que es más severo. En estas condiciones, la capa protectora sirve incluso como un lubricante ya que disminuye el coeficiente de fricción durante el deslizamiento [44,46], por lo tanto, las fuerzas tangenciales disminuyen y son más fácilmente disipadas por la superficie de ensayo. A estas distancias grandes de deslizamiento, el desgaste o las pérdidas de peso del material están regidas por la formación y desprendimiento de la capa de óxido. La capa de óxido se comienza a formar, engrosa hasta un tamaño crítico y se desprende en algunas zonas para volver a desarrollarse. Así se tiene siempre la presencia de una película protectora que evita en gran medida el contacto directo metal-metal, disminuye el coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste.

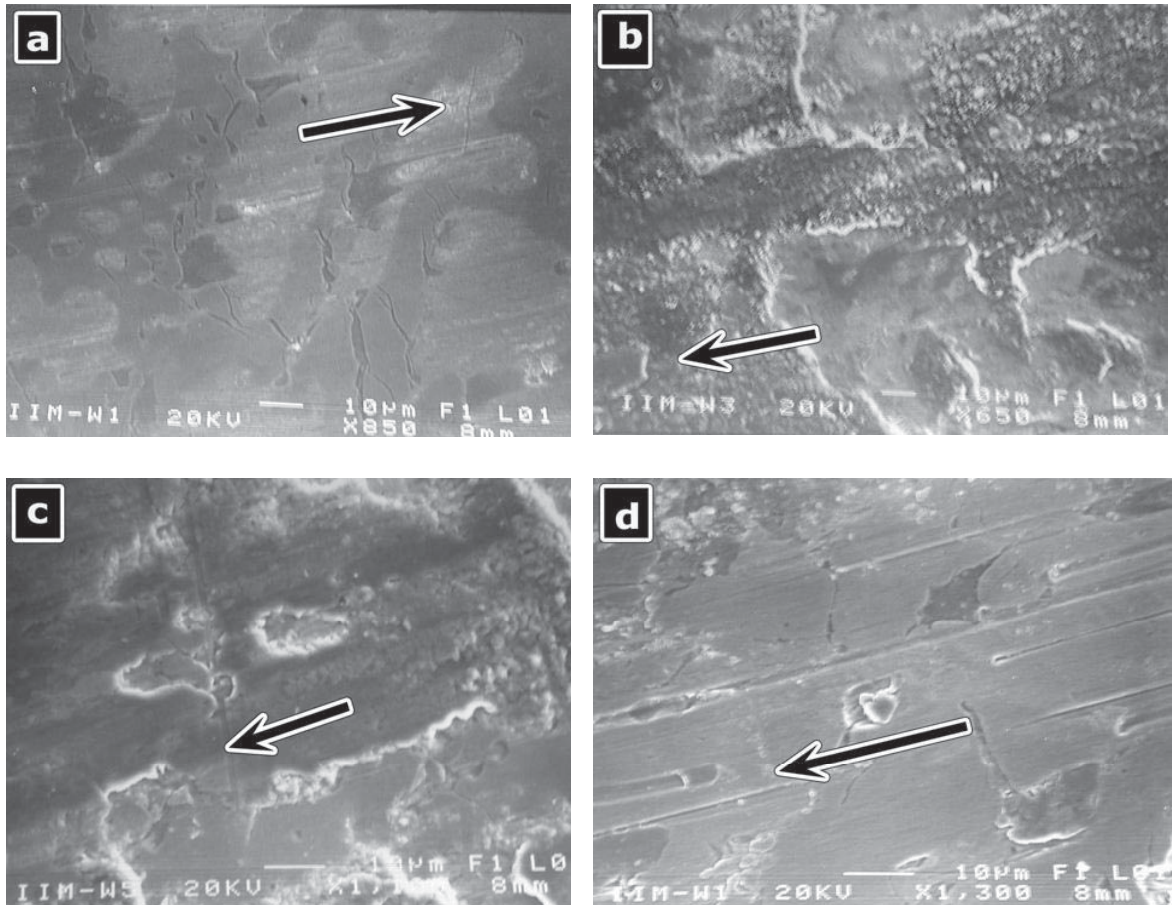


Figura 3.23 Fotomicrografías de SEM Mostrando la Superficie Desgastada de cuatro Muestras del Hierro Experimental con 1% de la Mezcla Modificadora Después de ser Ensayadas por Diferentes Distancias con una Carga de 250 N. (a) 10 km, (b) 30 km, (c) 40 km y (d) 50 km. La Flecha Indica la Dirección del Deslizamiento.

En resumen, a distancias cortas de deslizamiento (hasta 20 km), se tiene que el mecanismo de desgaste es principalmente abrasivo, el cual es caracterizado por ser un desgaste severo, y que está regido principalmente por la fractura y desprendimiento de partes de carburos eutécticos. Aquí la velocidad de desgaste es alta comparada con la velocidad de desgaste a grandes distancias de deslizamiento. A estas grandes distancias, el desgaste está regido por la oxidación del material, se considera desgaste oxidativo [46-48]. Como la capa de óxido reduce el coeficiente de fricción y por ende las fuerzas tangenciales que pueden desestabilizar la estructura del hierro, la velocidad de desgaste es menor a distancias grandes de deslizamiento. Lo anterior se muestra claramente en la Figura 3.24 que presenta la intensidad de desgaste K' (Coeficiente de desgaste o coeficiente de Lancaster) de las muestras ensayadas para diferentes distancias de deslizamiento. El

coeficiente de desgaste mide el volumen de material perdido por unidad de carga por unidad de distancia de desplazamiento (mm^3/Nm) y da una medida de la intensidad del desgaste. El cálculo del volumen de material perdido se realizó utilizando las pérdidas de peso y la densidad de la aleación que es 7.511 g/cm^3 . Si la velocidad de desgaste es la misma para todos los hierros la tendencia de la curva sería horizontal; si hay cambios drásticos en este factor, la intensidad de desgaste está cambiando, lo cual está generalmente asociado con un cambio en el mecanismo de desgaste predominante en el ensayo. En el presente caso, la caída del coeficiente de desgaste después de 20 km de desplazamiento indica un cambio en el mecanismo de desgaste, de desgaste abrasivo a desgaste por oxidación. De esta misma Figura se puede observar también que la intensidad del desgaste es menor a medida que se incrementó el contenido de la mezcla modificadora en los hierros.

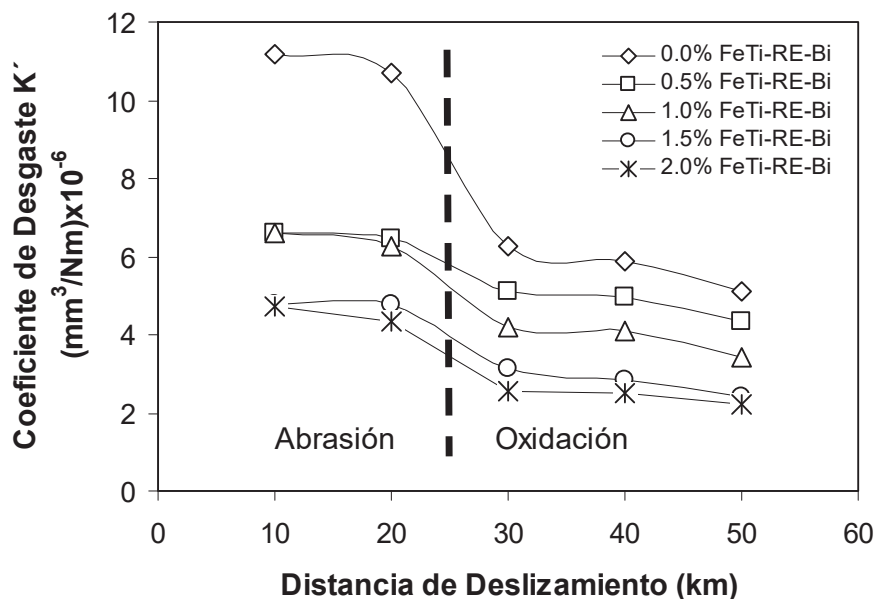


Figura 3.24 Coeficiente de Desgaste a Diferentes Distancias de Deslizamiento de los Diferentes Hierros Experimentales. La Caída en Valores de K' Después de 20 km Indica un Cambio en el Mecanismo de Desgaste de *Abrasivo* a *Oxidativo*.

CONCLUSIONES

- Se logró la modificación de la estructura eutéctica de un hierro blanco de baja aleación, de una estructura de cementita ledeburítica a la formación de bloques más aislados de carburos, mediante la adición de una mezcla modificadora compuesta de FeTi-RE-Bi.
- La estructura del material se refinó a medida que incrementó el contenido de mezcla modificadora en la aleación; lo cual fue atribuido al efecto del TiCN como nucleante de las dendritas de austenita primarias, aunado al efecto segregante de las tierras raras y bismuto que generan sub-enfriamiento constitucional que a su vez, refina el espaciamiento dendrítico.
- El efecto segregante de las tierras raras y el bismuto también generaron influencia en la morfología de los carburos eutécticos, ya que su segregación a la interfase carburo matriz durante la solidificación eutéctica limitó el libre crecimiento de la cementita en ciertas direcciones, por lo que se obtuvieron partículas de carburos menos continuas.
- El efecto de la mezcla modificadora en la microestructura de las aleaciones también se reflejó en las propiedades mecánicas. Se presentó un aumento en la dureza al incrementar el contenido de la mezcla, lo cual se atribuyó a la mejor dispersión de la fase carburo en la matriz austenítica. La microdureza de la matriz y del carburo prácticamente no fueron alteradas.
- La tenacidad de fractura se vio favorecida ligeramente debido a la disminución de la continuidad de la fase carburo por efecto del tratamiento de modificación.
- La resistencia al desgaste por deslizamiento de los hierros también aumento a medida que se incrementó el contenido de la mezcla modificadora. La presencia de carburos más pequeños y menos continuos representó una buena combinación para la estabilidad de la estructura del material bajo condiciones de desgaste, particularmente, bajo condiciones de desgaste por oxidación más que por abrasivo.

Apéndice A

Procedimiento para el ensayo de tenacidad de fractura por el método de flexión en tres puntos (ASTM E 399).

1. Se recomiendan por lo menos tres ensayos para cada material.
2. Medición de las dimensiones de la probeta. Se requieren tres mediciones fundamentales para la obtención de K_{Ic} , el factor de intensidad de esfuerzos, estas son: espesor B , longitud de la muesca a y la altura W . Realizar varias mediciones muy cerca de la muesca. Si se utiliza una muesca en V, esta deberá tener una profundidad de 20% de la altura y un ángulo de 45° . La posición de la probeta durante el ensayo debe ser como se muestra en la Figura B-1.

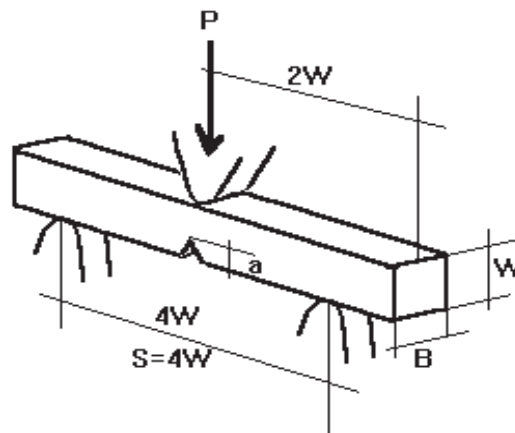


Figura A-1 Geometría del ensayo de flexión en tres puntos.

3. Para ensayos convencionales (estáticos) la probeta es cargada a una velocidad tal que el incremento de la intensidad de esfuerzo esté en el rango de 30 000 a 150 000 $\text{psi} \cdot \sqrt{\text{in}}/\text{min}$ (0.55 a 2.75 $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}/\text{s}$), esto es, entre 4000 y 20 000 lbf/min (0.3 y 1.5 KN/s).

4. Graficar la curva carga contra desplazamiento; lo convencional es graficar la carga en el eje vertical como en un ensayo de tensión común. La pendiente inicial de la porción lineal deberá estar entre 0.7 y 1.5. Asegurarse de registrar la carga máxima **P_{max}**.
5. Con el propósito de establecer un factor de intensidad de esfuerzos **K_{Ic}** válido, es necesario calcular primero un resultado condicional, **K_Q**, el cual involucra una construcción sobre la curva de ensayo, y entonces determinar si el resultado es consistente con el tamaño de la probeta y su resistencia a la cedencia. El procedimiento es como sigue:
6. Dibujar la línea secante OP₅, mostrada en la figura A-2, desde el origen de la curva de ensayo con una pendiente $(P/v)_5 = 0.95(P/v)_0$, donde $(P/v)_0$ es la pendiente de la tangente OA de la parte lineal de la curva. La carga P_Q es entonces definida como sigue: si la carga que precede a P₅ en cada punto de la curva es menor que P₅, entonces P₅ es P_Q (Tipo I); si existe una carga máxima precediendo a P₅ la cual es mayor que P₅, entonces esta carga máxima es P_Q (tipos II y III).

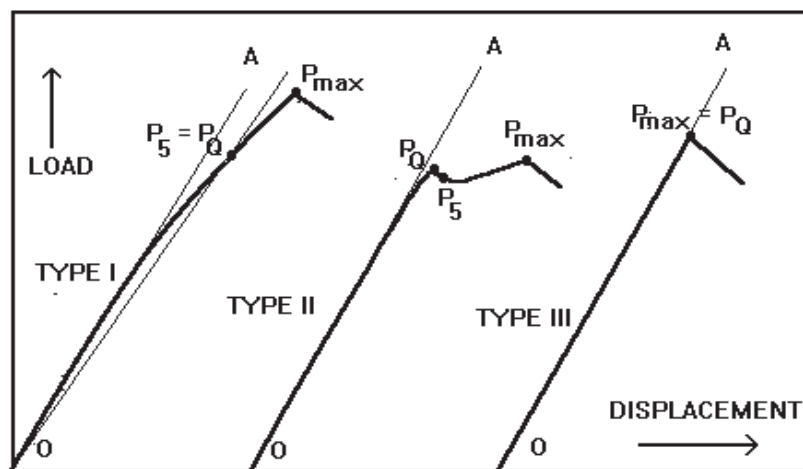


Figura A-2 Tipos de gráficas Carga- Desplazamiento comúnmente encontradas en ensayos de tenacidad de fractura por flexión en tres puntos.

7. Calcular la relación P_{max}/P_Q donde P_{max} es la carga máxima que la probeta fue capaz de soportar. Si esa relación no excede 1.10, proceder a calcular K_Q como se describe a continuación. Si P_{max}/P_Q excede 1.10, entonces el valor de **K_{Ic}** obtenido del ensayo no

tiene validez ya que es posible que K_Q no tenga relación con K_{Ic} , en este caso, proceder a calcular la relación de resistencia de la probeta como sigue.

8. Calcular $2.5(K_Q/\sigma_{YS})^2$ donde σ_{YS} es la resistencia a la cadencia obtenida del ensayo de tensión con 0.2% de desplazamiento. Si esta cantidad es menor que el espesor de la probeta y menor que la longitud de la grieta, entonces K_Q es igual a K_{Ic} . De lo contrario, el ensayo no es válido para obtener un valor de K_{Ic} .
9. Cálculo de K_Q en $\text{ksi} \cdot \sqrt{\text{in}}$ o $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$.

$$K_Q = (P_Q S / BW^{3/2}) \cdot f(a/W) \rightarrow A.1$$

$$f = \frac{3(a/W)^{1/2} \cdot [1.99 - (a/W)(1-a/W) \cdot (2.15 - 3.393a/W + 2.7a^2/W^2)]}{2(1+2a/W) \cdot (1-a/W)^{3/2}} \rightarrow A.2$$

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASTM A532-93 Standar specification for abrasion-resistant cast irons; Philadelphia, PA, ASTM,p.123-125.
- [2] C.P Tabrett, I.R. Sare, and M.R. Gomashchi, “**Microstructure-Property Relationships in High-Chromium White Iron Alloys**”, *International Materials Reviews*, 1996, vol. 41, No. 2, p. 59-82.
- [3] F. Maratray, “**Choice of Appropriate Compositions for Chromium-Molybdenum White Irons**”, *AFS Transactions*, 1971, vol.79, p. 121-124.
- [4] S. Hua-Qin, T. Chongxi, Y. Xu-Ru, and W. Qigui, “**Study on Raising the Impact Toughness on Wear-Resistant High-Chromium Cast Irons**”, *AFS Transactions*, 1991, vol. 99, p. 333-337.
- [5] J.T.H. Pearce, “**Structure and Wear Performance of Abrasion Resistant Chromium White Cast Irons**”, *AFS Transactions*, 1984, vol. 92, p. 599-621.
- [6] D.N. Hanlon, W.M. Rainforth and C.M Cellars, “**The Rolling/Sliding Wear Response of Conventionally Processed and Spray Formed High Chromium Content Cast Iron at Ambient and Elevated Temperature**”, *Wear*, 1999, vol. 225-229, p. 587-599.
- [7] L.E. Eiselstein O.A. Ruano and O.D. Sherby, “**Structural Characterisation of Rapidly Solidified White Cast Iron Powders**”, *Journal of Materials Science*, 1983, vol. 18, p. 483-492.
- [8] K.H.W. Shean, J. Hemanth, and S.C. Sharma, “**Wear Characteristics of Sub-Zero Chilled Cast Iron**”, *Wear*, 1996, vol. 192, p. 134-140.
- [9] G. Laird II, “**Microstructures of Ni-Hard I, Ni-Hard IV and High-Cr White Cast Irons**”, *AFS Transactions*, 1991, vol. 99, p. 339-357.
- [10] J.L.Parks, “**Characteristics of As-Cast and Subcritically Heat-Treated High-Chromium-Molybdenum White Irons for Thick-Section Castings**”, *AFS Transactions*, 1978, vol. 86, p. 93-102.
- [11] Y. Matsubara, K. Ogi and K. Matsuda, “**Eutectic Solidification of High Chromium Cast Iron -Eutectic Structures and their Quantitative Analysis**”, *AFS Transactions*, 1981, vol. 89, p. 183-196.
- [12] M. Qian, L. Baicheng and W. Zhaochang, “**Breakup of Eutectic Carbide Network of White Cast Irons at High Temperatures**”, *Journal of Materials Science*, 1995, vol. 30, p. 3383-3386.
- [13] Y. Qingxiang, L. Bo, L. Jianhua, and Y. Mei, “**Effect of rare earth elements on carbide morphology and phase transformation dynamics of high Ni-Cr alloy cast iron**”, *Journal of rare Earths*, 1998, vol. 16, No. 1, p. 36-40.
- [14] M.A. Qian, W. Zhaochang, and S. Harada, “**Modification of Hypoeutectic Low Alloy White Cast Irons**”, *Journal of Materials Science*, 1996, vol. 31, p. 1865-1871.
- [15] J. Shen and Q.D. Zhou, “**Solidification Behaviour of Boron-Bearing High-Chromium Cast Iron and the Modification Mechanism of Silicon**”, *Cast Metals*, 1988, p. 79-85.

- [16] J. Li and R.W. Smith, “**Growth Modification of Austenite-(Fe,Cr)₃C Pseudo-Binary Eutectic**”, *Proceedings IV Decennial International Conference on Solidification Processing*, 1997, p. 481-488.
- [17] G.Y. Liang and J.Y. Su, “**The Effect of Rare Earth Elements on the Growth of Eutectic Carbides in White Cast Irons Containing Chromium**”, *Cast Metals*, 1992, vol. 4, No. 2, p. 83-88
- [18] H. Avner, **Introducción a la Metalúrgia Física**, 2002, 2da Ed.
- [19] Iron Castings Soc. Inc. **Iron Castings Handbook**, Ed. Charles F. Walton, New York 1980.
- [20] B. Chicco and W.R. Thorpe, “**On the Solidification of Pure C-Cr-Fe Alloys**”, *Cast Metals*, 1993, vol. 5, No. 4, p. 203-211.
- [21] G.L.F. Powell and G. Laird II, “**Structure, Nucleation, Growth and Morphology of Secondary Carbides in High Chromium and Cr-Ni White Cast Irons**”, *Journal of Materials Science*, 1992, vol. 27, p. 29-35.
- [22] G.L.F. Powell and P.G. Lloyd, “**A Deep Etching Technique for the Examination of the Carbide of High Chromium Cast Iron in a Scanning Electron Microscope**”, *Metallography*, 1981, vol. 14, p. 271-274.
- [23] J.T.H. Pearce, “**Examination of M₇C₃ Carbides in High Chromium Cast Irons Using Thin Foil Transmission Electron Microscopy**”, *Journal of Materials Science Letters*, 1983, vol. 2, p. 428-432.
- [24] J.T.H. Pearce and D.W.L. Elwell, “**Duplex Nature of Eutectic Carbides in Heat Treated 30% Chromium Cast Iron**”, *Journal of Materials Science Letters*, 1986, vol. 5, p. 1063-1064.
- [25] K.K. Schrems, “**Use of Differential Interface Contrast Microscopy to detect Duplex Carbides in Alloy White Cast Iron**”, *Metallurgical Transactions A*, July 1991, vol. 22, No. 7, p. 1673-1674.
- [26] W.R. Thorpe and B. Chicco, “**On The Formation of Duplex Eutectic Carbides in Commercially Important White Irons**”, *Materials Science and Engineering*, 1981, vol. 51, p. 11-19.
- [27] G. Laird II and G.L.F. Powell, “**Solidification and Solid-State Transformation Mechanisms in Si Alloyed High-Chromium White Cast Irons**”, *Metallurgical Transactions A*, April 1993, vol. 24, No. 2, p. 981-988.
- [28] H. Fusheng and W. Chaochang, “**Modifying High Cr-Mn Cast Iron with Boron and Rare Earth-Si Alloy**”, *Materials Science and Technology*, September 1989, vol. 5, p. 918-924.
- [29] G.L.F. Powell, R.A. Carlson and V. Randle, “**The Morphology and Microstructure of M₇C₃ Carbides in Fe-Cr-C and Fe-Cr-C-Si Alloys Near the Eutectic Composition**”, *Journal of Materials Science*, 1994, vol. 29, p. 4889-4896.
- [30] N. Ma, Q. Rao, and Q. Zhou, “**Effect of Boron on the Structures and Properties of 28%Cr White Cast iron**”, *AFS Transactions*, 1990, vol. 98, p. 775-781.
- [31] H.X. Chen, Z.C. Chang, J.C. Lu, and H.T. Lin, “**Effect of Niobium on Wear Resistance of 15%Cr White Cast Iron**”, *Wear*, 1993, vol. 166, p. 197-201

- [32] A. Sawamoto, K. Ogi and K. Matsuda, “**Solidification Structures of Fe-C-Cr-(V-Nb-W) Alloys**”, *AFS Transactions*, 1986, vol. 94, p. 403-416.
- [33] A. Bedolla-Jacuinde, “**Microstructure of vanadium-, niobium- and titanium-alloyed high-chromium white cast irons**”, *International Journal of Cast Metals Research*, 2001, vol. 13, No. 6, p. 343-361.
- [34] ASTM E399-90 Standar test method for plane strain fracture toughness of metallic materials; Philadelphia, PA, ASTM.
- [35] J.D.B. DeMello, M. Duran-Charre, and S. Hamar-Thibault, “**Solidification and Solid State Transformations During Cooling of Chromium-Molybdenum White Cast Irons**”, *Metallurgical Transactions A*, September 1983, vol. 14, No. 9, p. 1793-1801.
- [36] C. Kim, “**X-Ray Method of Measuring Retained Austenite in Heat Treated White Cast Irons**”, *Journal of Heat Treating*, 1979, vol. 1, No. 2, p. 43-51.
- [37] J.W. Choi and S.K. Chang, “**Effects of Molybdenum and Copper Additions on Microstructure of High Chromium Cast Iron Rolls**”, *ISIJ International*, 1992, vol. 32, No. 11, p. 1170-1176.
- [38] M. Ikeda, T. Umeda, C.P.Tong, T. Suzuki, N. Niwa and O. Kato, “**Effect of Molybdenum Addition on Solidification Structure, Mechanical Properties and Wear Resistivity of High Chromium Cast Iron**”, *ISIJ International*, 1992, vol. 32, No. 11, p. 1157-1162.
- [39] C.R. Loper Jr. and H.K. Baik, “**Influence of Molybdenum and Titanium on the Microstructures of Fe-C-Cr-Nb White Cast Irons**”, *AFS Transactions*, 1989, vol. 97, p. 1001-1008.
- [40] P. Duppin, J. Saverna, and J.M. Schissler, “**A Structural Study of Chromium White Cast Iron**”, *AFS Transactions*, 1982, vol. 90, p. 711-718.
- [41] I. Minkoff, **The Physical Metallurgy of Cast Iron**, Ed. John Wiley, Chichester, 1983.
- [42] R. Elliot, **Eutectic Solidification Processing: Crystalline and Glassy Alloys**, Butterworth, London 1983.
- [43] K.H. Zum Gahr and D.V. Doane, “**Optimizing Fracture Toughness and Abrasion Resistance in White Cast Irons**”, *Metallurgical Transactions A*, April 1980, vol. 11, No. 4, p. 613-620.
- [44] A. Bedolla-Jacuinde and W.M. Rainforth, “**The Wear Behaviour of High-Chromium White Cast Irons as a Function of Silicon and Mischmetal Contents**”, *Wear*, vol. 250, 2001, p. 449-461.
- [45] J.K. Fulcher, T.H. Kosel, and N.F. Fiore, “**The Effect of Carbide Volume Fraction on the Low Stress Abrasion Resistance of High Cr-Mo White Cast Irons**”, *Wear*, 1983, vol. 84, p. 313-325.
- [46] H. So, “**The Mechanism of Oxidational Wear**”, *Wear*, vol. 184, 1995, p. 161-167.
- [47] F.H. Stott, “**The Role of Oxidation in the Wear of Alloys**”, *Tribology International*, Vol. 31, No. 1-3, 1998, p. 61-71.

- [48] W.M. Rainforth, A.J. Leonard, C. Perrin, A. Bedolla-Jacuinde, Y. Wang, H. Jones and Q. Luo, “**High Resolution Observations of Friction-Induced Oxides and its Interaction with the Worn Surface**”, *Tribology International*, Vol. 35, 2002, p. 731-748.