



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLAS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALURGICAS**

**ANALISIS DE LA PRECIPITACION DE CARBUROS  
SECUNDARIOS EN HIERROS BLANCOS ALTO CROMO  
CON ADICIONES DE COBRE**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

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

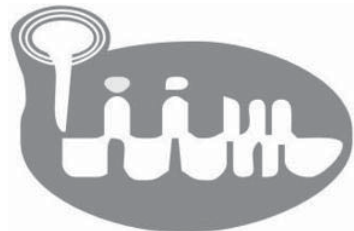
**PRESENTA:**

**ING. FRANCISCO VAPEANI GUERRA LOPEZ**

**ASESOR:**

**DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE**

**MORELIA, MICHOACAN AGOSTO DEL 2010.**



## **AGRADECIMIENTOS**

**Esta tesis está dedicada a mi abuelita, la cual ha sido como un padre para mí, me ha criado desde pequeño y gracias a sus consejos he llegado hasta aquí, le agradezco también todo el apoyo y atención que me ha brindado como a un verdadero hijo.**

**Agradezco a mi madre por su compañía y sus atenciones.**

**Agradezco a dios por llenar mi vida de dicha y bendiciones.**

**Agradezco a mis profesores por su disposición y ayuda brindada, en especial a mi asesor el Doctor Arnoldo Bedolla Jacuinde por ser un asesor ejemplar del que he aprendido mucho en todos los aspectos.**

**Agradezco a mi país por darme la oportunidad de estudiar en ésta gran institución así como al consejo nacional de ciencia y tecnología por el apoyo recibido.**

<b>INDICE</b>		
Lista de figuras y tablas	.....	1
RESUMEN	.....	6
<b>I INTRODUCCIÓN</b>	.....	8
Justificación	.....	11
Objetivos	.....	12
Hipótesis	.....	12
<b>II REVISIÓN BIBLIOGRAFICA</b>	.....	13
2.1 LOS HIERROS FUNDIDOS	.....	13
2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS HIERROS FUNDIDOS	.....	14
2.2.1 Hierros fundidos blancos	.....	14
2.2.2 Hierros fundidos maleables	.....	15
2.2.3 Hierros fundidos grises	.....	15
2.2.4 Hierros fundidos nodulares	.....	16
2.2.5 Hierros fundidos aleados	.....	17
2.3 HIERROS FUNDIDOS BLANCOS Y DE ALTA ALEACIÓN	.....	17
2.3.1 Hierros fundidos resistentes a la corrosión	.....	17
2.3.2 Hierros fundidos resistentes a altas temperaturas	.....	17
2.3.3 Hierros fundidos blancos resistentes a la abrasión y al desgaste	..	18
2.4 CLASIFICACIÓN DE LOS HIERROS BLANCOS RESISTENTES A LA ABRASIÓN	.....	19
2.4.1 Perlíticos (FeC)	.....	19
2.4.2 Hierros blancos Ni-Cr ( $M_3C$ )	.....	19
2.4.3 Hierros blancos Ni-Cr 4 ( $M_7C_3$ )	.....	20
2.4.4 Especiales ( $M_xC$ )	.....	20
2.4.5 Hierros alto cromo ( $M_7C_3$ )	.....	21
2.5 HIERROS BLANCOS ALTO CROMO	... ..	22
2.5.1 Características de solidificación de los hierros blancos alto cromo	.....	23
2.5.2 Efecto de los elementos de aleación	.....	24
2.5.3 Carburos eutécticos	.....	25
2.5.4 Morfología de los carburos eutécticos $M_7C_3$	.....	26

2.6 TRANSFORMACIONES EN ESTADO SÓLIDO	27
2.6.1 Desestabilización de la austenita	27
2.6.2 Precipitación de carburos secundarios	30
2.6.3 Transformaciones posteriores a la desestabilización	32
<b>III. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>44</b>
3.1 FABRICACIÓN DEL MATERIAL	44
3.2 SECCIONAMIENTO DE LAS BARRAS	46
3.3 TRATAMIENTOS TÉRMICOS	48
3.4 CARACTERIZACIÓN	48
3.4.1 Preparación metalográfica de las muestras	49
3.4.2 Identificación de las fases presentes en la aleación	50
3.4.3 Cuantificación de carburos eutécticos	50
3.5 CUANTIFICACIÓN DE CARBUROS SECUNDARIOS	51
3.6 CUANTIFICACIÓN DE AUSTENITA RESIDUAL	51
3.7 MICRO DUREZA	52
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>53</b>
4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL HIERRO EXPERIMENTAL	53
4.2 ESTRUCTURA DEL HIERRO EN CONDICIONES DE COLADA	54
4.3 ESTRUCTURA DEL HIERRO DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO	69
4.3.1 Número y diámetro promedio de partículas precipitadas	70
4.3.2 Fracción volumétrica de carburos secundarios	83
4.3.3 Fracción de volumen de austenita retenida	87
4.4 MICRODUREZA DE LA MATRIZ DESPUÉS DEL TRATAMIENTO	90
<b>V. CONCLUSIONES</b>	<b>95</b>
RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS PARA EL TRABAJO FUTURO	97
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

## LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

**Figura 1.1** Interior de una trituradora de rodillos de grandes dimensiones utilizados para la molienda y el secado de carbón [2].

**Figura 1.2** Piezas de desgaste para un conjunto de trituración de carbón [2].

**Figura 1.3** Microestructura de un hierro blanco 15%Cr, 3%C, 1%Ni, 1%Mo, 2%Cu en condiciones de colada formada por austenita y carburos  $M_7C_3$ .

**Figura 2.1** Diagrama Hierro-carburo de hierro que muestra la división entre hierros y aceros así como su división entre hipoeutécticos y hipereutécticos de acuerdo al porcentaje en peso de carbono en la aleación [6].

**Figura 2.2** Microestructura típica de un hierro blanco. Microscopio óptico.

**Figura 2.3** Microestructura típica de un hierro maleable. Microscopio óptico.

**Figura 2.4** Microestructura típica de un hierro gris atacado químicamente con nital al 3%. Microscopio óptico.

**Figura 2.5** Microestructura típica de un hierro gris en condiciones de pulido. Microscopio óptico.

**Figura 2.6** Microestructura típica de un hierro nodular. Microscopio óptico.

**Figura 2.7** Rueda y segmento de la guía sujeta a desgaste de hierro blanco alto-cromo en una pulverizadora de carbón [2].

**Figura 2.8** Esquina rica en Fe de la superficie líquida del diagrama metaestable Fe-Cr-C [7].

**Figura 2.9** Carburos eutécticos con forma de rodillos en un hierro blanco alto cromo. La figura muestra dos barras que se unen en la base [15].

**Figura 2.10** Influencia de la temperatura de desestabilización sobre la dureza y el contenido de austenita residual [15].

**Figura 3.1** Horno de inducción con capacidad de 30 kg utilizado para la fusión de las aleaciones de hierro.

**Figura 3.2** Cortadora metalográfica marca Struers modelo labotom-3.

**Figura 3.3** Muestras cortadas para caracterización en condiciones de colada y tratamiento térmico.

**Figura 3.4** Mufla de calentamiento por medio de resistencia eléctrica.

**Figura 3.5** Pulidora Marca Buehler modelo Ecomet 3 utilizada para el pulido de las muestras con paño de nylon y pasta de diamante.

**Figura 3.6** Software Sigma Scan versión 5 para el análisis y procesamiento de imágenes.

**Figura 3.7** Microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo 6400.

**Figura 3.8** Microdurómetro para la medición de microdureza Vickers; escala utilizada HV<sub>100</sub>.

**Figura 4.1** Microestructura del hierro experimental en condiciones de colada mostrando zonas de austenita proeutéctica ( $\gamma$ ) y el eutéctico austenita-carburo M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Microscopio electrónico de barrido

**Figura 4.2** Microestructura del hierro experimental en condiciones de colada mostrando zonas de austenita, carburos M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> además de carburos de la forma M<sub>2</sub>C. Microscopio electrónico de barrido.

**Figura 4.3** Difractograma obtenido de la muestra sin cobre que muestra los picos correspondientes a las fases que están presentes en la aleación.

**Figura 4.4** Difractograma obtenido de la muestra con 2% de cobre que muestra los picos correspondientes a las fases que están presentes en la aleación.

**Figura 4.5** Imagen de electrones secundarios de la muestra con 2% de cobre.

**Figura 4.6** Mapeos de composición química del Fe, Cr y C en la microestructura del hierro con 2% de cobre.

**Figura 4.7** Mapeos de composición química del Mo, Ni y Cu en la microestructura del material con 2% de cobre.

**Figura 4.8.** Micrografía de SEM en condiciones de colada de la muestra sin cobre.

**Figura 4.9** Espectro de EDS de la fase matriz en el punto marcado con el número 1 de la fotomicrografía mostrada en la Figura 4.8.

**Figura 4.10** Espectro de EDS de la fase carburo del punto marcado con el número 2 en la fotomicrografía mostrada en la Figura 4.8.

**Figura 4.11** Micrografía de SEM de la muestra con 2%Cu en condiciones de colada.

**Figura 4.12** Espectro de EDS de la fase matriz tomado del punto marcado con la letra  $\gamma$  en la fotomicrografía de la Figura 4.11.

**Figura 4.13** Espectro de EDS de la fase carburo tomado del punto marcado con la letra C, en la fotomicrografía de la Figura 4.8.

**Figura 4.14** Micrografía que muestra la parte donde se obtuvo el barrido lineal de la Figura 4.15 de la muestra con 2% de cobre.

**Figura 4.15** Barrido lineal tomado a lo largo de la longitud de la flecha, la cual atravieza la matriz y los carburos eutécticos a los extremos.

**Figura 4.16** Micrografía que muestra la parte donde se obtuvo el barrido lineal de la Figura 4.17 de la muestra con 2% de cobre.

**Figura 4.17** Barrido lineal del cobre tomado a lo largo de la longitud de la flecha, cruzando sobre un carburo eutéctico.

**Figura 4.18** Número de carburos eutécticos por milímetro cuadrado en función del contenido de cobre.

**Figura 4.19** Microestructura después del tratamiento térmico de desestabilización de una muestra con 1% de cobre y tratada térmicamente a 850°C por 480 minutos.

**Figura 4.20** Micrografías de las muestras con 1% de cobre tratadas térmicamente a 850°C durante 15, 60, 150 y 480 minutos.

**Figura 4.21** Número de carburos secundarios promedio por  $\mu\text{m}^2$  para el tratamiento a 850°C y los diferentes tiempos de exposición.

**Figura 4.22** Micrografías comparativas tratadas térmicamente por 480 minutos a 850°C donde se observa el efecto del cobre. A) sin cobre; B) 2% Cu.

**Figura 4.23** Micrografías de las muestras con 1% de cobre tratadas térmicamente a 950°C durante 15, 60, 150 y 480 minutos.

**Figura 4.24** Número de carburos secundarios promedio por  $\mu\text{m}^2$  para el tratamiento a 950°C y los diferentes tiempos de exposición.

**Figura 4.25** Micrografías comparativas con 1% de cobre tratadas térmicamente por 300 minutos. A) 850°C; B) 950°C.

**Figura 4.26** Micrografías de las muestras con 1% de cobre tratadas térmicamente a 1050°C durante 15, 60, 150 y 480 minutos.

**Figura 4.27** Número de carburos secundarios promedio por  $\mu\text{m}^2$  para el tratamiento a 1050°C y los diferentes tiempos de exposición.

**Figura 4.28** Muestra con 2% de cobre (A) en condiciones de colada y (B) tratada térmicamente a 1050°C por 480 minutos. Note la disminución del volumen de carburos para el hierro tratado térmicamente.

**Figura 4.29** Diámetro promedio de carburos precipitados a 850°C en función del tiempo de tratamiento.

**Figura 4.30** Micrografías comparativas tratadas a 850°C por 480 minutos. A) sin cobre; B) 2% cobre.

**Figura 4.31** Micrografías de las muestras sin cobre tratadas térmicamente durante 15 y 150 minutos respectivamente.

**Figura 4.32** Micrografías comparativas con 2% de cobre que muestran el incremento del diámetro de los CS respecto al tiempo de mojado, A) 150 minutos, B) 480 minutos.

**Figura 4.33** Micrografías de las muestras sin cobre, tratadas térmicamente a 950°C por tiempos de 15, 60, 150 y 480 minutos para las muestras A, B, C y D, respectivamente.

**Figura 4.34** Micrografías de las muestras con 2% de cobre, tratadas térmicamente a 950°C por tiempos de 15, 60, 150 y 480 minutos para las muestras A, B, C y D, respectivamente.

**Figura 4.35** Diámetro promedio de carburos precipitados a 950°C en función del tiempo de tratamiento.

**Figura 4.36** Diámetro promedio de carburos precipitados a 1050°C en función del tiempo de tratamiento.

**Figura 4.37** Fracción de volumen de carburos secundarios en función del tiempo de exposición a 850°C para las diferentes composiciones.

**Figura 4.38** Muestras tratadas durante 480 minutos a 850°C. A) sin cobre; B) con 2% de cobre. La flecha señala la franja empobrecida en cromo y carbono libre de carburos secundarios.

**Figura 4.39** Fracción de volumen de carburos secundarios en función del tiempo de exposición a 950°C para las diferentes composiciones.

**Figura 4.40** Fracción de volumen de carburos secundarios en función del tiempo de exposición a 1050°C para las diferentes composiciones.

**Figura 4.41** Fracción de volumen de austenita retenida en función del tiempo para el tratamiento a 850°C.

**Figura 4.42** Fracción de volumen de austenita retenida en función del tiempo para el tratamiento a 950°C.

**Figura 4.43** Fracción de volumen de austenita retenida en función del tiempo para el tratamiento a 1050°C.

**Figura 4.44** Microdureza Vickers de la matriz del hierro en función del tiempo de exposición en el tratamiento térmico a 850°C.

**Figura 4.45** Microdureza Vickers de la matriz del hierro en función del tiempo de exposición en el tratamiento térmico a 950°C.

**Figura 4.46** Microdureza Vickers de la matriz del hierro en función del tiempo de exposición en el tratamiento térmico a 1050°C.

**Figura 4.47** Muestra con 2% de cobre tratada térmicamente a 1050°C por 480 minutos donde se observa la disolución parcial del carburo eutéctico.

**Tabla 3.1** Composición de la aleación sorel.

**Tabla 3.2** Relación Fe-Mo

**Tabla 3.3** Balance de carga en base a 2 kg para las 4 coladas, con contenidos de cobre de 0, 0.5, 1.0 y 2.0%, respectivamente.

**Tabla 4.1** Resultados de análisis químico, los valores representan el porcentaje en peso de cada elemento.

**Tabla 4.2** Volumen de carburos eutécticos para las muestras con 0, 0.5, 1 y 2% en peso de cobre.

## RESUMEN

El presente trabajo estudia sistemáticamente el efecto de la temperatura, tiempo y la adición de cobre sobre la precipitación de carburos secundarios en un hierro blanco alto cromo.

Para este estudio se utilizaron cuatro diferentes composiciones: 0.0%, 0.5%, 1.0% y 2 % en peso de cobre. Se realizaron tratamientos térmicos a 850, 950 y 1050°C para cada composición y se utilizaron tiempos de exposición entre 5 y 480 minutos. Cada muestra fue templada en agua inmediatamente después de ser extraída del horno para evitar precipitación durante el enfriamiento.

La caracterización fue hecha mediante microscopía óptica y electrónica, análisis de imágenes y microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS); la microdureza en la matriz después de tratamiento térmico también fue evaluada.

La adición de cobre resultó en una mayor discontinuidad en el carburo eutéctico en condiciones de colada y en las muestras tratadas térmicamente se observó un incremento en el número de precipitados para la temperatura más baja de tratamiento.

Se encontró que la fracción de volumen de carburos secundarios incremento para las menores temperaturas de tratamiento y tiempos largos de exposición. La fracción de volumen de austenita retenida aumentó conforme incrementó la temperatura de tratamiento; por lo tanto a la temperatura de 1050°C se observó una muy baja precipitación de carburos secundarios así como la estabilización de la fase austenita. Además para tiempos largos de tratamiento se observó la disolución parcial del carburo eutéctico.

Se observó una menor microdureza en la matriz con el incremento en la temperatura de tratamiento, esto fue debido a una menor precipitación de carburos secundarios, obteniendo así un menor grado de transformación de austenita a martensita.

## ABSTRACT

The present work studies the effect of temperature, time and copper content on the precipitation of secondary carbides in a high chromium white iron. Four different copper contents were studied: 0.0%, 0.5%, 1.0% and 2.0 wt%, three different temperatures was used: 850, 950 and 1050°C with holding times between 5 and 480 minutes. Each sample was water quenched immediately after being taken out of the furnace to avoid precipitation during cooling.

Microstructural characterization was done by optical and electron microscopy, image analysis, and energy dispersive spectroscopy (EDS) microanalysis; microhardnes as also measured.

The addition of copper resulted in a more discontinuous eutectic carbide in the as-cast condition, and an increase in number of precipitated particles was observed in the head treated samples for the lower temperature of treatment.

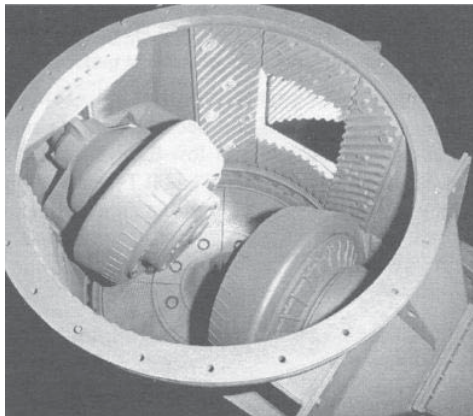
The volume fraction of secondary carbides volume fraction was found to increase for lower destabilization temperatures and large holding times. The volume fraction of retained austenite increased as the temperature of treatment was increased, therefore very low carbide precipitation along with a stabilization of the austenite phase occurred for heat treatment at 1050 °C; in addition, for large soaking times, dissolution of eutectic carbides was observed.

Microhardness was observed to decrease with the temperature of heat treatment; this was due to the decrease of secondary carbides and therefore a lower transformation level of austenite to martensite.

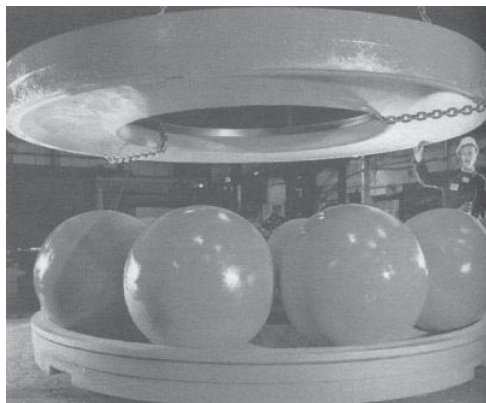
## I INTRODUCCIÓN.

Los hierros blancos alto-cromo son aleaciones ferrosas con contenidos de cromo entre 11 y 30% y carbono entre 1.8 y 3.6%, contienen algunos elementos de aleación como molibdeno, manganeso, cobre y níquel [1].

Estas aleaciones son comúnmente utilizadas donde se requiere resistencia a un ambiente de desgaste severo, tal es el caso de la industria de la minería y procesamiento de minerales, la industria de la producción de cemento, la industria del papel, así como las industrias manufactureras de acero. Ejemplos de la aplicación de estos materiales se ilustran en las figuras 1.1 y 1.2.

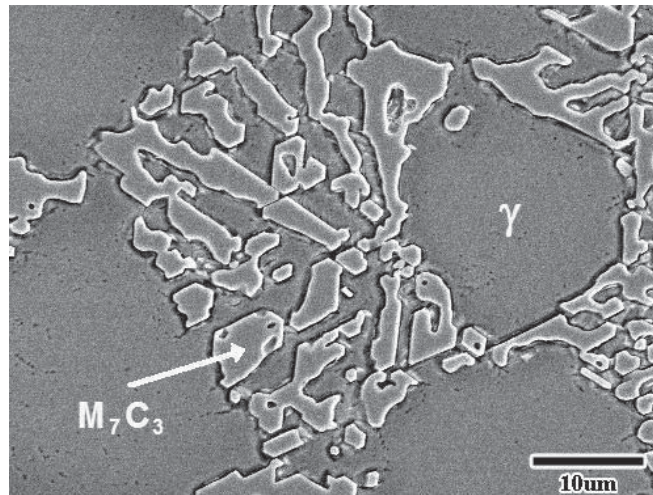


**Figura 1.1** Interior de una trituradora de rodillos de grandes dimensiones utilizados para la molienda y el secado de carbón [2].



**Figura 1.2** Piezas de desgaste para un conjunto de trituración de carbón [2].

La microestructura de estas aleaciones está compuesta normalmente por carburos eutécticos duros en una matriz de austenita, (ver Figura 1.3) o algún producto de la transformación de esta. Tabrett y colaboradores [1] reportan que la presencia de esos carburos duros, produce una elevada resistencia a la abrasión, lo cual es ampliamente conocido.



**Figura 1.3** Microestructura de un hierro blanco 15%Cr, 3%C, 1%Ni, 1%Mo, 2%Cu en condiciones de colada formada por austenita y carburos  $M_7C_3$ .

La estructura austenítica de colada generalmente es sometida a una descomposición por tratamiento térmico para formar una mezcla de martensita y austenita retenida con una cantidad de pequeñas partículas de carburos secundarios precipitados como reportan Powell y Laird [3].

El tiempo en que precipitan esas partículas ha sido motivo de mucha controversia entre diferentes investigadores, esta controversia se presenta debido al uso de distintas temperaturas de tratamiento y diferentes cantidades de elementos de aleación principalmente elementos como cobre y níquel, los cuales tienen un fuerte impacto en la precipitación de carburos secundarios.

El objetivo del presente trabajo de investigación es analizar la precipitación de carburos secundarios en la matriz de un hierro blanco de composición 15% Cromo, 3%C, 1% Ni, 1% Mo, con adiciones de 0.5, 1.0 y 2% de cobre.

El cobre es un elemento que aumenta la templabilidad de la aleación además de retardar la difusión del carbono [4], lo que puede modificar el tiempo en que precipitan los carburos secundarios. Por esta razón se decidió realizar tratamientos térmicos de desestabilización a temperaturas entre 850 y 1050°C. Lo anterior debido a que conforme incrementa la temperatura existe una mayor difusión, pero aumenta la solubilidad del carbono en la austenita [5], disminuyendo la cantidad de carbono disponible para formar carburos secundarios. Existe entonces un compromiso entre composición y temperaturas de tratamiento, parámetros que alteran la cinética de precipitación de carburos secundarios. Debido a estas circunstancias existe una gran controversia respecto al tiempo en que precipitan los carburos secundarios y el contenido de fases como martensita y austenita retenida en estas aleaciones.

## JUSTIFICACIÓN

Los hierros blancos alto cromo son conocidos por su resistencia a la abrasión, por lo que esas aleaciones son comúnmente utilizadas donde se requiere resistencia a un ambiente de desgaste severo, tal es el caso de la industria de la minería y procesamiento de minerales, la industria de la producción de cemento, la industria del papel, así como las industrias manufactureras de acero.

Como la dureza es una propiedad importante en este tipo de aleaciones la estructura austenítica de colada de los hierros blancos alto cromo generalmente es sometida a una descomposición por tratamiento térmico para formar una mezcla de martensita y austenita con una cantidad de pequeñas partículas de carburos secundarios precipitados elevando así su dureza.

El tiempo en el que precipitan esas partículas ha sido motivo de mucha controversia, ya que muchos autores han encontrado tiempos de precipitación del orden de 15 minutos y otros de más de dos horas, lo cual es debido a diferentes temperaturas de tratamiento y a diferentes cantidades de elementos de aleación en la matriz. Por lo tanto en este trabajo se realiza un análisis sistemático con diferentes composiciones y temperaturas para determinar el tiempo en que precipitan los carburos secundarios lo cual es fundamental en el diseño de tratamientos térmicos.

## **OBJETIVOS**

El objetivo general del presente trabajo de investigación es analizar la precipitación de carburos secundarios en la matriz de un hierro blanco de composición 15% Cromo, 3%C, 1% Ni, 1% Mo, con adiciones de 0.5, 1.0 y 2% de cobre en un rango de temperaturas entre 850 y 1050°C para determinar el tiempo de precipitación de los carburos secundarios así como el contenido de martensita y austenita retenida en el hierro, aspectos fundamentales en el diseño de tratamientos térmicos.

## **HIPÓTESIS**

Se sabe que en hierros nodulares el cobre se segrega en la interfase austenita-grafito, esto pudiera presentarse en la interfase austenita-carburo del hierro blanco, por lo que esperamos que la presencia del cobre altere el proceso de solidificación modificando el eutéctico austenita/carburo para generar carburos menos interconectados.

El cobre en soluciones sólidas de hierro aumenta la capacidad de endurecimiento de la aleación, aumenta solubilidad del carbono en la austenita y disminuye la difusión del carbono en dicha fase, por lo tanto creemos que la adición de este elemento puede cambiar notablemente el tiempo y la distribución de los precipitados durante el tratamiento térmico.

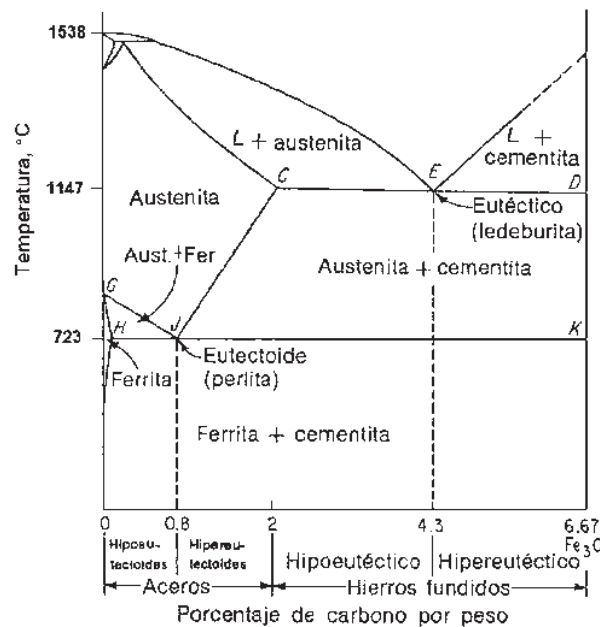
## II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

En este capítulo se presenta la información más relevante sobre el estado del arte de la investigación, iniciando con una descripción general sobre los tipos de hierros fundidos.

### 2.1 LOS HIERROS FUNDIDOS

El término de hierro fundido es aplicado a una familia de aleaciones ferrosas que contienen entre un 2% y 6.67% de carbono. Como el alto contenido de carbono tiende a hacer frágil al hierro fundido, la mayoría de los hierros comerciales están en el intervalo de 2.5 a 4% de carbono, por lo tanto son aleaciones hipoeutéticas ya que por su porcentaje en peso de carbono se encuentran a la izquierda del punto de transformación eutéctica.

El diagrama hierro-carburo de hierro que se muestra en la figura 2.1, muestra las divisiones de las aleaciones Fe-C de acuerdo con el contenido de carbono y los nombres comunes de las estructuras.



**Figura 2.1** Diagrama Hierro-carburo de hierro que muestra la división entre hierros y aceros así como su división entre hipoeutéticos y hipereutéticos de acuerdo al porcentaje en peso de carbono en la aleación [6].

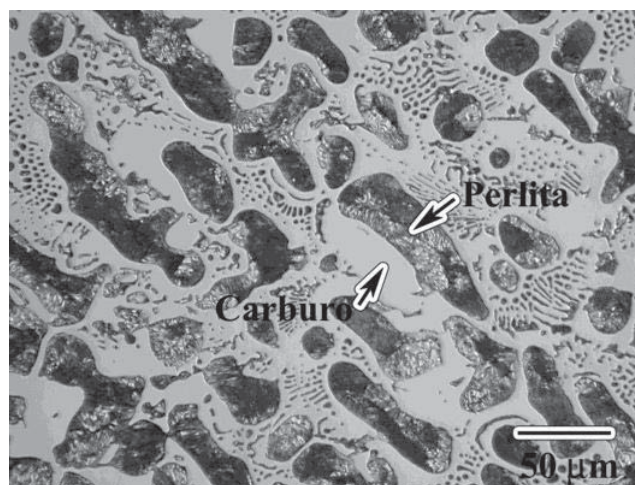
Los hierros fundidos no son maleables, sin embargo funden fácilmente o pueden colarse en formas complicadas que generalmente se maquinan a dimensiones finales. Como la fundición de piezas es el único proceso aplicable a estas aleaciones se conocen como hierros fundidos. Mediante una aleación apropiada, un buen control de la fundición y un tratamiento térmico adecuado, las propiedades de cualquier hierro fundido pueden variar ampliamente [6].

## 2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS HIERROS FUNDIDOS.

Los hierros se clasifican en función de sus estructura metalográfica [6]. El carbono puede estar combinado formando carburos de hierro ó puede existir como carbono libre en forma de grafito. Los tipos de hierro fundido se clasifican de la forma siguiente:

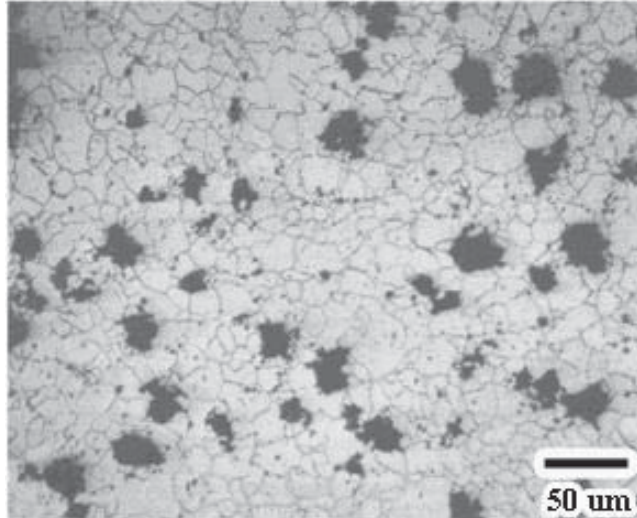
- 2.2.1. Hierros fundidos blancos.
- 2.2.2. Hierros fundidos maleables.
- 2.2.3. Hierros fundidos grises.
- 2.2.4. Hierros fundidos nodulares.
- 2.2.5. Hierros fundidos aleados.

**2.2.1. Hierros fundidos blancos.** En este tipo de hierros todo el carbono está en forma combinada como cementita formando una red completa que envuelve islas de perlita, la Figura 2.2 muestra la microestructura típica observada con el microscopio óptico.



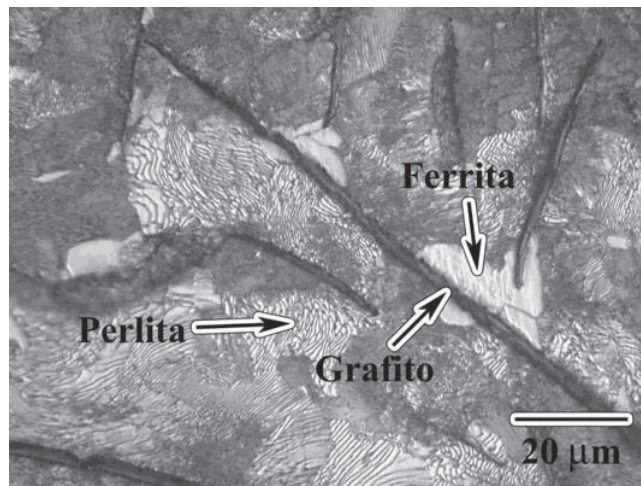
**Figura 2.2** Microestructura típica de un hierro blanco.

**2.2.2. Hierros fundidos maleables.** En este tipo de hierros la mayoría o todo el carbono está sin combinar en forma de partículas irregulares, conocidas como carbono revenido, el cual se obtiene mediante tratamiento térmico del hierro fundido blanco, la Figura 2.3 muestra la microestructura típica observada con el microscopio óptico.

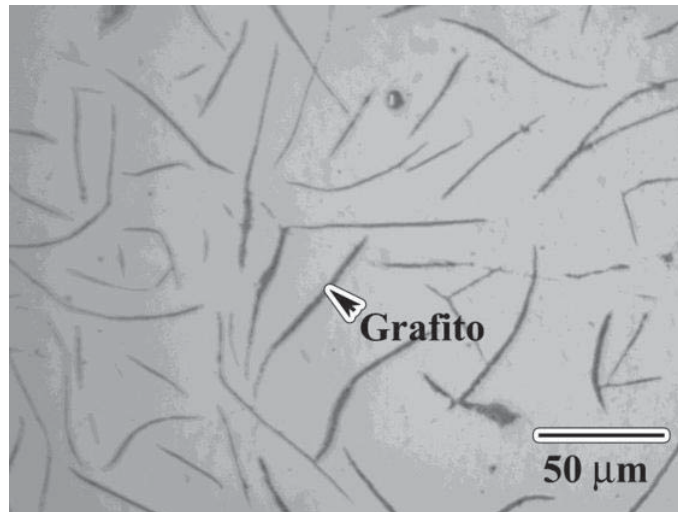


**Figura 2.3** Microestructura típica de un hierro maleable.

**2.2.3. Hierros fundidos grises.** En este tipo de hierros la mayoría o todo el carbono se encuentra sin combinar formando escamas de grafito generalmente en una matriz altamente perlítica, las Figuras 2.4 y 2.5 muestran microestructuras típicas observadas con el microscopio óptico.

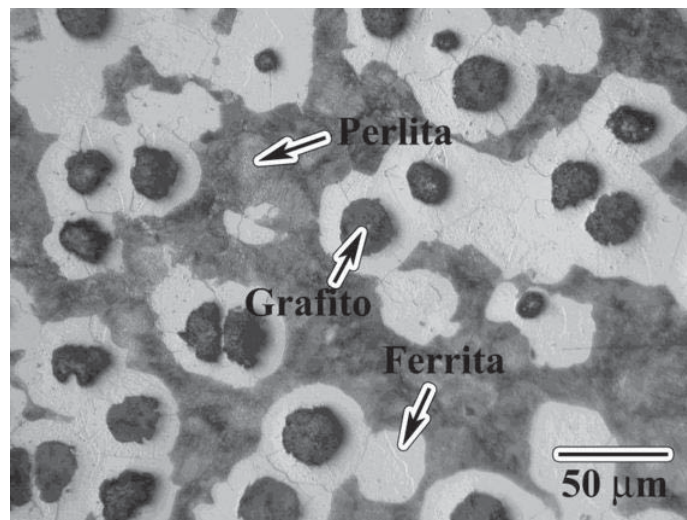


**Figura 2.4** Microestructura típica de un hierro gris atacado químicamente con nital al 3%.



**Figura 2.5** Microestructura típica de un hierro gris en condiciones de pulido.

**2.2.4. Hierros fundidos nodulares.** En este tipo de hierros mediante la adición de aleaciones especiales (magnesio o cerio), la mayor parte del carbono se encuentra sin combinar en la forma de esferoides compactos en una matriz que generalmente es una mezcla de ferrita y perlita, la Figura 2.6 muestra la microestructura típica observada con el microscopio óptico.



**Figura 2.6** Microestructura típica de un hierro nodular.

Esta estructura difiere del hierro maleable en que se obtiene directamente de la solidificación y las partículas de carbono son de forma mucho más regular.

### **2.2.5. Hierros fundidos aleados**

En este tipo de hierros la estructura de cualquiera de los tipos mencionados anteriormente se modifica mediante la adición de elementos de aleación.

## **2.3 HIERROS FUNDIDOS BLANCOS Y DE ALTA ALEACIÓN**

Los hierros fundidos blancos y de alta aleación pueden ser clasificados de acuerdo con la ASM [4] como:

### **2.3.1 Hierros fundidos resistentes a la corrosión**

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

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

### **2.3.2 Hierros fundidos resistentes a altas temperaturas**

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

También hay hierros blancos ferríticos o austeníticos, aunque son menos utilizados, por ejemplo:

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

### **2.3.3 Hierros fundidos blancos resistentes a la abrasión y al desgaste**

Los hierros fundidos blancos son llamados así debido a sus características superficiales de fractura, ya que no tiene grafito en su microestructura. En su lugar el carbono está presente en forma de carburos, principalmente de la forma  $\text{Fe}_3\text{C}$  y  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . A menudo carburos complejos como  $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$  y  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$  o aquellos que contienen otros elementos formadores de carburos están presentes.

Los hierros blancos son normalmente muy duros, lo cual es la principal causa de su excelente resistencia al desgaste abrasivo, estos hierros se describen más ampliamente en la siguiente sección.

## 2.4 CLASIFICACIÓN DE LOS HIERROS BLANCOS RESISTENTES A LA ABRASIÓN.

Los hierros blancos resistentes a la abrasión se clasifican en cinco grupos principales basándonos en su microestructura [2]:

- i. Perlíticos ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )
- ii. Hierros aleados al cromo-níquel o Ni-Cr ( $\text{M}_3\text{C}$ )
- iii. Hierros aleados al cromo-níquel 4 ( $\text{M}_7\text{C}_3$ )
- iv. Especiales ( $\text{M}_x\text{C}$ )
- v. Hierros alto cromo ( $\text{M}_7\text{C}_3$ )

### 2.4.1 Perlíticos $\text{Fe}_3\text{C}$

Los hierros blancos perlíticos son el tipo de hierro más antiguo, son producidos mediante un enfriamiento rápido contra una superficie fría, formando una red de carburos resistente a la abrasión.

La formación de estos carburos es debido a la naturaleza ambivalente del sistema Fe-C, donde el carbono puede precipitar como grafito (estable o fase de equilibrio) o como carburo (metaestable o fase fuera de equilibrio).

El enfriamiento rápido da lugar a la reacción metaestable en el sistema Fe-C, este rápido enfriamiento produce la reacción eutéctica que da como resultado austenita y carburo de hierro. El carburo de hierro es comúnmente conocido como cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) formado por tres átomos de hierro y uno de carbono. Otro nombre para esta mezcla eutéctica de austenita y cementita es ledeburita.

### 2.4.2 Hierros blancos Ni-Cr ( $\text{M}_3\text{C}$ )

Industrialmente esta clase de hierros, mejor conocida en inglés como Ni-Hard (International Nickel Company, INCO), se refiere a un grupo de hierros de 4 composiciones (Ni-Hard 1, 2, 3, 4) que usan el níquel como principal elemento de aleación para su endurecimiento.

Otra importante distinción es el uso de Cr para dar lugar a la formación de carburos en vez de grafito. Cuando se usa el cromo, molibdeno o manganeso para estabilizar la fase carburo, el carburo formado es del tipo  $\text{M}_3\text{C}$  el cual es visualmente indistinguible del carburo  $\text{Fe}_3\text{C}$  formado en la perlita durante la reacción eutéctica.

Un mayor contenido de Ni y Cr es utilizado para obtener mejores propiedades contra el desgaste.

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

#### **2.4.3 Hierros blancos Ni-Cr 4 ( $M_7C_3$ )**

El incremento a un mínimo de 7% de cromo en las aleaciones Ni-Cr lleva a un cambio microestructural, con el que se obtiene una mayor dureza así como mayor resistencia debido a la presencia del carburo  $M_7C_3$  que está menos interconectado que el  $M_3C$ . Estos hierros son denominados Ni-Cr 4.

#### **2.4.4 Especiales ( $M_xC$ )**

Este grupo está formado por los hierros ferríticos alto cromo, hierros aleados con vanadio y hierros aleados con niobio.

Los hierros ferríticos alto cromo tienen entre un 30 y 40% de cromo; son utilizados donde se requiere una alta resistencia a la corrosión así como a la abrasión. Su microestructura está compuesta por una matriz similar a un acero inoxidable rodeada por carburos de la forma  $M_7C_3$

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

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

La adición de niobio puede también disminuir su templabilidad debido al empobrecimiento de carbono en la matriz debido a la formación de carburos y puede que éste material no obtenga la dureza deseada [3].

#### **2.4.5 Hierros alto cromo ( $M_7C_3$ )**

Los hierros blancos alto cromo se clasifican dentro de los hierros de elevada aleación, (ASTM A532). Están compuestos principalmente por hierro, carbono y cromo (11-30%); comúnmente presentan una alta templabilidad (susceptibilidad para endurecerse mediante enfriamientos rápidos) debido a la combinación de elementos de aleación como Mo, Ni y Cu. Son aleaciones hipoeutécticas [6] ya que su contenido de carbono oscila entre un 2 y 4%. Su estructura típica de colada consiste en una matriz dendrítica de austenita rodeada por carburos eutécticos de la forma  $M_7C_3$  [7].

Debido a su importancia en este trabajo, los hierros blancos alto-cromo se detallan independientemente en el siguiente tema.

## 2.5 HIERROS BLANCOS ALTO-CROMO

Cuando la resistencia a la abrasión y en algunos casos la resistencia a la corrosión son críticas, la familia de los hierros blancos alto cromo son difíciles de superar [4]. Sus propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión son el resultado de la microestructura y la cual presenta una distribución fina de carburos  $M_7C_3$ , además cuenta con una moderada tenacidad de fractura debido a la matriz austenítica [7].

Estas aleaciones son comúnmente utilizadas donde se requiere resistencia a un ambiente de desgaste severo, tal es el caso de la industria de la minería y procesamiento de minerales; la industria de la producción de cemento; la industria del papel; así como las industrias manufactureras de acero. En la figura 2.7 se muestra una aplicación de estas aleaciones en una pulverizadora de carbón.

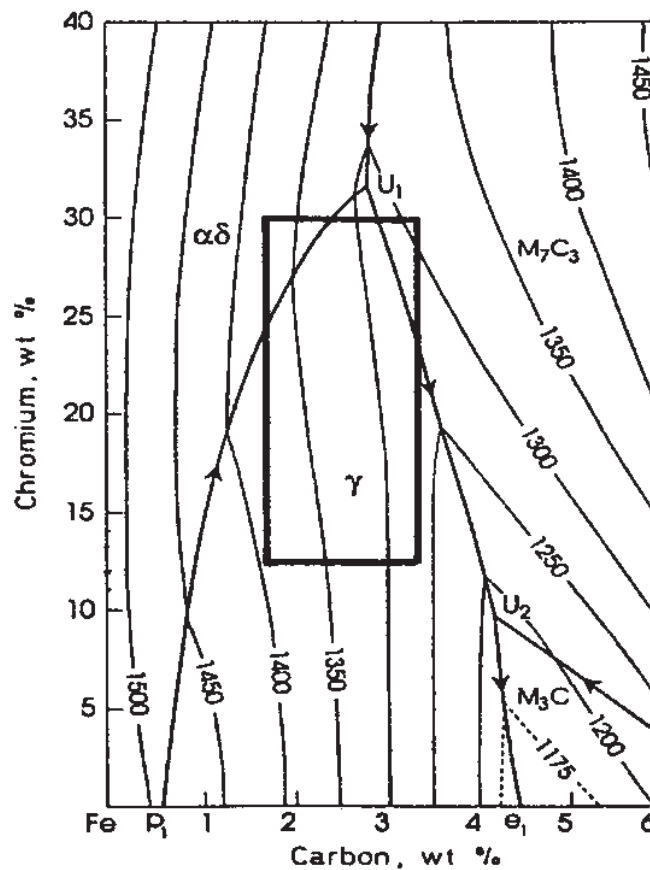


**Figura 2.7** Rueda y segmento de la guía sujeta a desgaste de hierro blanco alto-cromo en una pulverizadora de carbón [2].

### 2.5.1 Características de solidificación de los hierros blancos alto-cromo

Para entender la forma en que solidifican los hierros blancos alto cromo es necesario recurrir al corte del diagrama ternario Fe-C-Cr obtenido por Chicco y Thorpe [7] mostrado en la figura 2.8. Este diagrama muestra la esquina rica en hierro de la superficie líquida del diagrama metaestable Fe-Cr-C; las líneas que cruzan la superficie indican isotermas de temperatura.

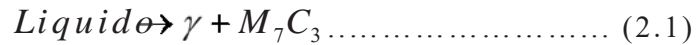
El rectángulo sobrepuesto indica el área de composición química en la que están la mayoría de las aleaciones comerciales de hierros blancos que van de 1.8 a 3.5%C y de 12 a 30%Cr. Debido a su contenido de carbono estas aleaciones son clasificadas como hipoeutécticas.



**Figura 2.8** Esquina rica en Fe de la superficie líquida del diagrama metaestable Fe-Cr-C [7].

En las aleaciones comerciales de hierros blancos alto-cromo, la solidificación comienza por la formación de dendritas de austenita primaria que crecen y rechazan soluto hacia las regiones

interdendríticas. Conforme la solidificación progresa, la temperatura disminuye y el líquido remanente se enriquece en soluto hasta que alcanza la composición eutéctica indicada por la línea  $U_1-U_2$  en el diagrama de la Figura 2.8. A esta temperatura ocurre la reacción eutéctica indicada en la ecuación 2.1:



En este momento la aleación ha solidificado completamente y está formada por una red de carburos eutécticos del tipo  $M_7C_3$  en una matriz de austenita. Si los contenidos de aleantes son lo suficientemente altos, es posible que la estructura austenítica se retenga hasta temperatura ambiente, sin embargo es común que durante el enfriamiento parte de la austenita se transforme a martensita, lo cual puede ser benéfico ya que la dureza del material será superior a aquella que tendría un material austenítico [7].

Las aleaciones hipereutécticas solidifican primero en la región de carburos  $M_7C_3$  primarios; en estos hierros se forman grandes carburos primarios seguidos por la reacción eutéctica. La mayoría de los hierros alto-cromo solidifican completamente dentro de la región eutéctica [7]. En la figura 2.8 se observa que a medida que el contenido de cromo aumenta, el contenido de carbono de la composición eutéctica disminuye. También es evidente de la misma figura, que cuando el contenido de cromo está por debajo de 10%, se forma el carburo  $M_3C$ . Esta reacción toma lugar en aleaciones con bajos contenidos de cromo.

### 2.5.2 Efecto de los elementos de aleación

El contenido de cromo en estas aleaciones es notablemente alto (11-30%), la mayor parte de éste está combinado formando carburos, por lo tanto, el contenido de cromo dentro de la matriz es bajo. Por ello se requiere la adición de elementos aleantes que mejoran la templeabilidad sobre todo en las secciones más gruesas. Los elementos más comúnmente utilizados para este propósito son molibdeno, níquel, manganeso y cobre.

El molibdeno es adicionado en cantidades entre 0.5 y 3.5%, aunque se cree que adiciones mayores de 1% no representan mayor ventaja [8].

Este elemento actúa como supresor de perlita y aumenta la templabilidad.

El molibdeno también tiene un efecto sinérgico con otros elementos como níquel y cobre, los cuales son más efectivos en la inhibición de la formación de perlita si son adicionados en conjunto con molibdeno. Parte del molibdeno en los hierros forma un carburo eutéctico del tipo  $M_2C$  al final de la etapa de solidificación [9]. Otra ventaja del molibdeno, es que tiene poco efecto sobre la temperatura de inicio de la transformación martensítica  $M_s$  [10], mientras que la mayoría de los elementos tienden a disminuirla, conduciendo a una sobreestabilización de la austenita.

El níquel, el cobre y el manganeso comúnmente se adicionan en contenidos hasta 2% para mejorar la templabilidad e inhibir la formación de perlita. El níquel y el cobre son encontrados exclusivamente en las regiones de la matriz, mientras que el manganeso se puede segregar parcialmente a los carburos, reduciendo así su efectividad. La solubilidad del cobre en la austenita es limitada, por lo tanto, el uso de cobre se limita a un máximo de 2.5% [4].

El contenido de silicio es comúnmente limitado a 1% ya que contenidos mayores promueven la formación de perlita y disminuye la templabilidad. Sin embargo, las adiciones de silicio producen una disminución de la solubilidad de carbono en la matriz, lo que produce un aumento en la temperatura  $M_s$ . De acuerdo con Laird y Powell [11], este efecto puede ser aprovechado para obtener una estructura con matriz martensítica en condiciones de colada.

### **2.5.3 Carburos eutécticos**

La estructura de carburos eutécticos en hierros alto-cromo está fuertemente influenciada por el cromo, ya que este es un elemento formador de carburos. Cuando el contenido de cromo está por encima de un 10-12%, el tipo de carburo eutéctico que se forma cambia de  $M_3C$  a  $M_7C_3$ . Para ambos tipos de carburo, el incremento del contenido de cromo en la aleación aumenta la proporción de cromo a hierro en el carburo [3], aumentando también su dureza. Maratray [5] ha sugerido una fórmula empírica para determinar la fracción de volumen de

carburo eutéctico (FVC) la cual se muestra en la ecuación 2.2, esta fórmula está basada en los contenidos de cromo y carbono de la aleación con una confiabilidad de  $\pm 2.1\%$  FVC.

$$FVC\% = 12.33(\%C) + 0.55(\%Cr) - 15.2 \dots\dots\dots (2.2)$$

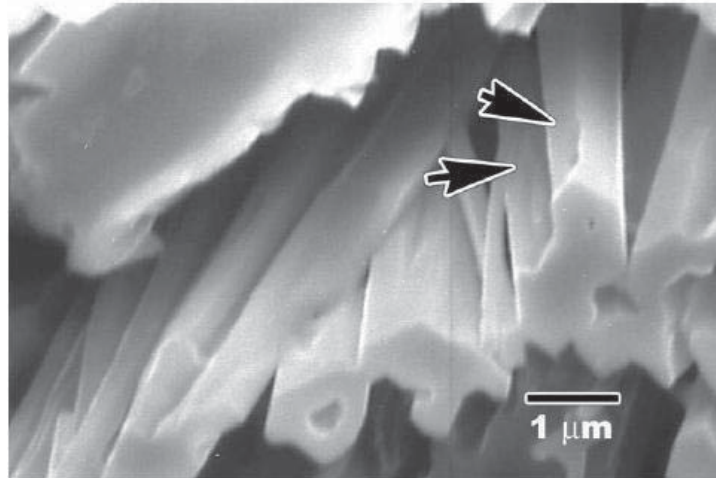
Resultados de la aplicación de esta fórmula arrojan valores razonables muy cercanos a predicciones hechas por medio de diagramas de fase, para un hierro con 3%C y 15%Cr se obtiene un valor de 30% de carburos, generalmente se presenta una variación de un 2-3% ya que Maratray [5] considera tanto carburos eutécticos como secundarios.

Algunos investigadores [12] sugieren que la predicción del volumen de carburos eutécticos basado en la composición química puede no ser muy apropiada ya que la velocidad de enfriamiento puede influenciar esta variable.

#### **2.5.4 Morfología de los Carburos Eutécticos $M_7C_3$**

Durante muchos años se pensó que la estructura de carburos eutécticos en hierros blancos alto-cromo era una distribución discontinua de barras y placas. Sin embargo, algunas investigaciones [12,13] donde se utilizaron técnicas de ataque profundo para remover la matriz en hierros blancos alto-cromo y observaciones en microscopio electrónico de barrido, han revelado que la estructura tridimensional de los carburos no es completamente discontinua. Estos estudios reportan carburos que aparentan estar separados en la superficie pero se unen en la base como se muestra en la figura 2.9.

Se sabe que la mayoría de las barras de carburo son huecas y de sección transversal hexagonal, que crecen preferencialmente en la dirección [0001] de acuerdo con Pearce [14].



**Figura 2.9** Carburos eutécticos con forma de rodillos en un hierro blanco alto cromo. La figura muestra dos barras que se unen en la base [15].

## 2.6 TRANSFORMACIONES EN ESTADO SÓLIDO

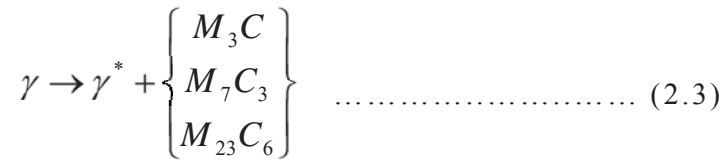
Durante la fabricación y procesamiento de hierros blancos alto-cromo toman lugar varias transformaciones en el estado sólido, las cuales pueden ser explotadas mediante tratamiento térmico. En este tipo de hierros, el objetivo principal de la mayoría de los tratamientos térmicos es desestabilizar el alto contenido de aleantes en la austenita, de tal manera que durante el enfriamiento posterior, ésta se transforme a martensita [16]. Otros tratamientos térmicos tales como sub-críticos o criogénicos [17,18] tienen la intención de reducir el contenido de austenita residual en la matriz. Incluso se ha tratado de esferoidizar el carburo eutéctico por tratamientos a muy alta temperatura, pero los logros han sido muy limitados, según reporta Laird [19].

### 2.6.1 Desestabilización de la austenita

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

La principal función del tratamiento térmico de desestabilización de la austenita es reducir el contenido de carbono y cromo por medio de la precipitación de carburos secundarios.

Powell y Laird [3] han descrito la reacción que ocurre durante la desestabilización como:



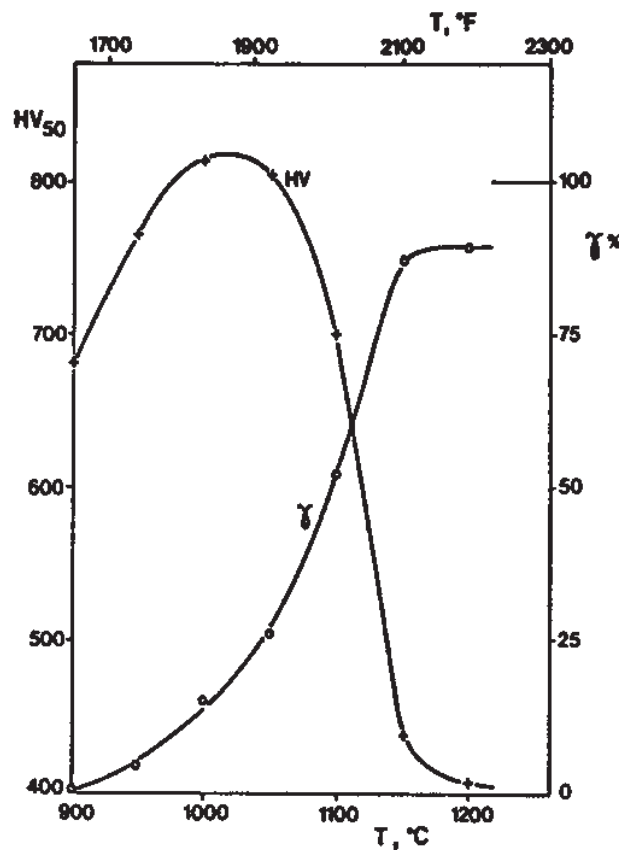
donde  $\gamma^*$  es austenita de mas bajo contenido de carbono que la matriz de austenita original  $\gamma$ . El tipo de carburos secundarios que se forman depende de la composición de la matriz y de la temperatura de desestabilización. Como la precipitación de carburos secundarios disminuye el exceso de carbono en la austenita, se eleva la temperatura  $M_s$  de inicio de la transformación martensítica a un rango por encima de la temperatura ambiente. Por lo tanto, un enfriamiento al aire es generalmente suficiente para producir una matriz predominantemente martensítica y evitar el agrietamiento por temple. El tratamiento térmico comúnmente usado en los hierros blancos alto-cromo comerciales está en el rango de 930 a 1060°C [2].

Aunque se forma una matriz predominantemente martensítica, se puede tener hasta 35% de austenita retenida después del tratamiento de desestabilización [20]. La cantidad de austenita retenida es fuertemente dependiente del contenido de carbono en la matriz después de la desestabilización, el cual a su vez, es influenciado por la composición de la aleación, el tiempo y la temperatura de desestabilización, y el espesor de la pieza. Los carburos eutécticos no son afectados a las temperaturas de tratamiento de desestabilización [1].

Según Maratray [5] se debe encontrar una temperatura optima para obtener una máxima dureza en las estructuras desestabilizadas de hierro blanco alto-cromo, ya que a temperaturas muy altas la solubilidad de carbono en la austenita es mayor, lo cual reduce la energía de activación para la precipitación de carburos secundarios. Los altos contenidos de carbono en la matriz producen una disminución en la temperatura  $M_s$ , produciendo mayores contenidos de austenita retenida en la estructura [21] reduciendo así la dureza final de la aleación.

Por otra parte a temperaturas bajas, la precipitación de carburos secundarios puede ser muy alta reduciendo drásticamente el contenido de carbono en la matriz. La martensita de bajo carbono que se transforme será de una dureza relativamente baja.

Estas tendencias opuestas que se aprecian en los resultados de Maratray y Poulalion [16], se muestran en la figura 2.10, donde se aprecia el efecto de la temperatura de desestabilización sobre el contenido de austenita y la dureza. La temperatura de desestabilización para máxima dureza es dependiente del contenido de elementos aleantes y se cree que aumenta con el contenido de cromo.



**Figura 2.10** Influencia de la temperatura de desestabilización sobre la dureza y el contenido de austenita residual [15].

El tiempo de desestabilización varía de 1 a 6 horas con una regla comúnmente empleada de 1 h mas 15 min por 25 mm de espesor [19], pero esto puede no dar resultados muy satisfactorios ya que el tiempo y temperatura de tratamiento óptimos dependen del contenido de elementos aleantes. Aleaciones altas en níquel y cobre requieren de

mayores tiempos ya que estos elementos estabilizan la fase austenita. Se requiere una muy alta precipitación de carburos para elevar suficientemente la temperatura  $M_s$ .

### 2.6.2 Precipitación de Carburos Secundarios

La precipitación de carburos secundarios reduce el contenido de aleantes en la matriz y desestabiliza la austenita, de manera que durante el enfriamiento, esta se transforma a martensita. El tipo de carburos que precipitan depende de la composición de la aleación y de la temperatura de desestabilización. En aleaciones de muy alto cromo (>25%) se ha observado la precipitación de carburos del tipo  $M_{23}C_6$  como barras interconectadas, mientras que en aleaciones con contenidos de cromo entre 15-20% se han presentado carburos del tipo  $M_7C_3$  en forma de barras y placas aglomeradas [8].

Kuwano y colaboradores [22] observaron que durante el tratamiento térmico, la precipitación de carburos secundarios progresaba desde la periferia adyacente a los carburos eutécticos hacia el centro de las dendritas en sistemas de bajo carbono; mientras que en sistemas de alto carbono, los carburos secundarios precipitaban desde el centro hacia la periferia. Ellos atribuyeron este fenómeno a la micro-segregación de cromo y carbono en la matriz austenítica.

Powell y Laird [3] observaron que la precipitación ocurre dentro de los primeros 15 minutos a la temperatura de desestabilización y que tiempos más largos solo producen engrosamiento de los carburos ya precipitados. Kuwano y colaboradores [22], por el contrario, sus resultados sugieren que el proceso de precipitación es más rápido y que puede ocurrir dentro de 1 minuto a temperaturas entre 950 y 1000°C. Una vez formados los carburos, manteniendo a la temperatura de desestabilización por más tiempo, observaron un aumento en el número, tamaño y fracción de área de carburos secundarios. Con tiempos de retención arriba de 300 minutos, observaron un proceso de disolución de algunos carburos y crecimiento de otros, reduciendo así el número carburos secundarios mientras se incrementaba la fracción de área [22].

En el rango de temperaturas de desestabilización de 850-1050°C, se reporta que el volumen de carburos secundarios precipitados es entre 15 y 25% del volumen inicial de la matriz [1]. A temperaturas más

altas, 1150°C por ejemplo, la fracción de volumen de carburos secundarios ha sido reportada ser tan baja como 2% [1].

A. Bedolla y colaboradores [23] encontraron que entre 2 y 30% del volumen de la matriz es ocupado por carburos secundarios precipitados durante el tratamiento térmico en un hierro blanco con 17%Cr; reportan que la mayoría de estos carburos secundarios precipitan en las primeras 2 horas de tratamiento. También reportan que la fracción de volumen de carburos secundarios incrementa para las temperaturas menores de desestabilización, en este caso 850°C y largos periodos de exposición, mientras que a temperaturas altas como 1150°C reportan una muy baja precipitación de carburos secundarios y una sobre-estabilización de la austenita.

Sin embargo, Karantzalis y colaboradores [24], a diferencia de los trabajos anteriores, reportan la presencia del carburo  $M_{23}C_6$  que se forma durante el tratamiento térmico de desestabilización a 800°C. Además, durante el tratamiento térmico a 900°C ocurre la transición entre el carburo  $M_{23}C_6$  y el  $M_7C_3$ , a su vez reportan que la mayor precipitación de carburos secundarios ocurre a la temperatura de 1000°C; a la temperatura de 1100°C ocurre una disminución en el número de precipitados y la sobre-estabilización de la fase austenita.

### 2.6.3 Transformaciones posteriores a la desestabilización.

Debido a la precipitación de carburos secundarios se presenta un empobrecimiento de los elementos de aleación lo cual disminuye su templabilidad. El contenido de cromo es escogido para lograr la cantidad requerida de carburos eutécticos [5], por lo tanto, solo el cromo que no forma carburos contribuye a la templabilidad. Este contenido de cromo libre se obtiene mediante la relación Cr/C. Para lograr la templabilidad deseada desde la fabricación del material se adicionan elementos aleantes tales como níquel, molibdeno, manganeso y cobre [19].

El molibdeno es el elemento más efectivo en hierros alto-cromo. El manganeso, níquel y cobre son más efectivos si son adicionados en conjunto con el molibdeno, ya que retardan la formación de perlita. Como el níquel y el cobre son completamente solubles en la matriz y no forman carburos, su efectividad no es afectada por el tratamiento térmico [19].

El manganeso puede sobre-estabilizar la austenita, conduciendo a una menor dureza del material por el aumento en el contenido de austenita residual después del tratamiento térmico [19]. Comúnmente se utiliza la regla de que la temperatura  $M_S$  disminuye cerca de  $40^\circ\text{C}$  por cada 1% de adición de níquel y manganeso [19]. Adiciones de silicio entre 1-1.5%, por otro lado, pueden incrementar la temperatura  $M_S$ , conduciendo a un aumento en la dureza después del tratamiento térmico [11].

El contenido de carbono de la matriz es el que determina más fuertemente las transformaciones de la aleación. Incrementando el contenido de carbono se puede aumentar la templabilidad y la dureza, pero también puede aumentar el contenido de austenita residual. El contenido de carbono en la matriz es reflejado en la temperatura  $M_S$ .

Kuwano y colaboradores [22] midieron por dilatometría que la temperatura  $M_S$  de un hierro con 15%Cr y 3.3%C era de  $120^\circ\text{C}$ , mientras que en un hierro con 15%Cr y 1.8%C, esta era de entre  $150$  y  $250^\circ\text{C}$  dependiendo del tiempo de estabilización. La temperatura  $M_S$  también disminuye a medida que el tiempo de exposición a la temperatura de desestabilización aumenta, lo cual se ve reflejado en una matriz con alto contenido de carburos secundarios precipitados.

Después del tratamiento de desestabilización, la estructura predominantemente martensítica puede todavía contener hasta un 35% de austenita residual, si se desean contenidos de austenita residual extremadamente bajos, se puede utilizar un tratamiento sub-crítico. Este tratamiento sub-crítico involucra tiempos de 2 a 6 horas a temperaturas entre 200 y 600°C [16]. De acuerdo con Maratray y Poulalion [16], pueden ocurrir diferentes reacciones producto del tratamiento sub-crítico:

- i) Precipitación de carburos secundarios, siendo el del tipo  $M_{23}C_6$  termodinámicamente más favorable.
- ii) Reacción eutectoide ( $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburo aleado}$ ).
- iii) Formación de perlita ( $\alpha \rightarrow M_3C$ ).

La reacción real que ocurra, depende del tiempo y temperatura del tratamiento, así como de la composición del material y tratamientos térmicos previos. Generalmente es preferida la reacción que produce la precipitación de carburos secundarios, ya que esta puede desestabilizar cualquier austenita retenida produciendo así la formación de mayores contenidos de martensita durante el subsecuente enfriamiento.

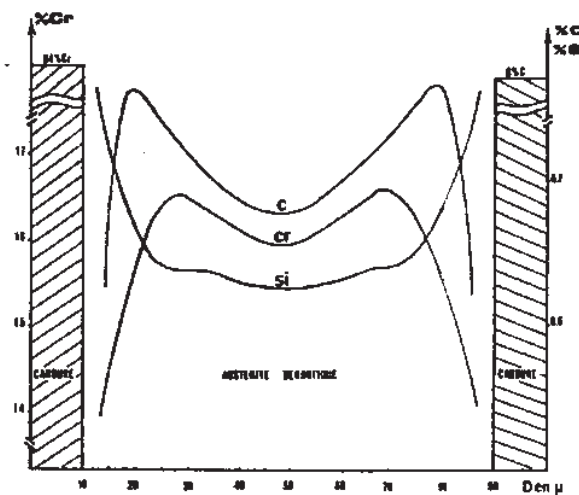
La reducción en los niveles de austenita con frecuencia implica un incremento en la dureza y la resistencia al desgaste por abrasión de estos hierros, sin embargo, en otras circunstancias es deseable cierto contenido de austenita residual, particularmente en piezas que estarán sometidas a impacto repetido.

La temperatura óptima para el endurecimiento secundario depende de la cantidad y la estabilidad de la austenita retenida. Con muy bajos niveles de austenita, solo ocurre el revenido de la martensita lo cual da lugar a la formación de precipitados [16]. Puede ser que con muy bajos contenidos de austenita, la extensiva formación de martensita (y la expansión de volumen asociada) actúen para estabilizar mecánicamente la austenita, inhibiendo su transformación. A mayor contenido de austenita, ocurre un mayor endurecimiento secundario, así también la temperatura de endurecimiento secundario incrementa con el aumento en el contenido de austenita [16].

A. Bedolla y colaboradores [23] realizaron tratamientos de desestabilización a probetas con espesor de 4mm, de un hierro blanco con 17% de cromo y diferentes elementos de aleación, reportan una sobrestabilización de la austenita a temperaturas de 1150°C, lo cual da como resultado una matriz libre de carburos secundarios; a temperaturas de 900°C y largos periodos de tratamiento (>2horas) la matriz es predominantemente martensítica, esto debido a una alta precipitación de carburos secundarios.

Por otra parte A.E. Karantzalis y colaboradores [24] estudiaron un hierro blanco con bajos contenidos de cobre y níquel, encontraron un aumento en la transformación de austenita a martensita conforme incrementaba la temperatura de tratamiento hasta 1000°C llegando a un máximo a ésta temperatura. A la temperatura de 1100°C reportan una disminución en el número de precipitados y la estabilización de la fase austenita.

Un fenómeno importante ha sido observado en hierros nodulares con la adición de cobre, donde este elemento segrega a la interfase austenita-grafito actuando como barrera para la difusión del carbono hacia los nódulos de grafito [25], en el caso del hierro blanco, se cree que este elemento puede tener un efecto similar y segregar a la interfase austenita-carburo evitando la migración de carbono hacia el carburo eutéctico. Un fenómeno de segregación similar ha sido observado por Duppin y colaboradores [26]. La Figura 2.11 muestra una estrecha banda disminuida en cromo y carbono y enriquecida en silicio cerca del carburo eutéctico.



**Figura 2.11** Perfil de distribución de carbono, cromo y silicio en una dendrita de austenita proeutéctica [26].

La precipitación de carburos secundarios en hierros blancos con altos contenidos de cromo, ha sido poco estudiada. Los pocos resultados que algunos autores reportan han sido muy dispersos en cuanto al tiempo de precipitación y las temperaturas para optimizar propiedades. La razón de ellos es la diversidad en composición química de cada uno de los trabajos y las diferentes temperaturas de tratamiento que sugieren. Lo anterior ha conducido cierto grado de controversia en el aspecto de la velocidad de precipitación de esos carburos secundarios. Es conocido que algunos elementos de aleación tienen cierto grado de actividad química sobre el carbono, lo cual determina el coeficiente de difusión del mismo, lo que a su vez determina la velocidad de precipitación de los carburos secundarios a cierta temperatura.

Esto nos ha conducido a realizar un análisis sistemático de la precipitación de carburos secundarios en este tipo de hierros y particularmente analizar el papel del elemento cobre durante el proceso de precipitación.

Una de las situaciones a comprender es la estequiometría y morfología de los carburos secundarios precipitados. Como ejemplo, un estudio sobre la precipitación de carburos secundarios en hierros con adiciones de cobre realizados recientemente reportan una transformación en el tipo de carburos precipitados conforme incrementa el tiempo. Wang y colaboradores [27] estudiaron la precipitación y transformación de los carburos secundarios precipitados en un hierro de composición 2.8%C, 16%Cr, 1%Mo, 1%Cu. Las muestras fueron tratadas a 1000°C por 30 minutos y enfriadas al aire. Ellos reportan la presencia de carburos granulares del tipo  $M_{23}C_6$ , los cuales tienen una estructura FCC y orientación similar a la austenita. Conforme aumentó el tiempo de exposición a 60 minutos estos carburos se transforman al tipo  $M_7C_3$  con forma de rodillos.

Por otra parte Z. Sun [28] y colaboradores analizaron la secuencia de precipitación de carburos secundarios en un hierro blanco alto-cromo con contenidos de 1% de cobre, pero durante un tratamiento térmico sub-crítico, es decir, por debajo de la temperatura eutectoide. El tratamiento se dio 580°C por 22 horas. Ellos encontraron que al inicio de la precipitación, la estequiometría de los carburos secundarios que precipitan son del tipo  $M_{23}C_6$ , a medida que el tiempo progresa la estequiometría de estos cambia a  $M_3C$  hasta llegar a una estequiometría termodinámicamente más estable que es  $M_7C_3$  después

de las 22 horas. Por otro lado, carburos de molibdeno también cambian de una estequiometría  $\text{MoC}$  a  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

En controversia con lo anterior, Liu y colaboradores [29, 30] reportan que durante un tratamiento sub-crítico en un hierro blanco de composición 3%C, 15%Cr, 1%Mo, 1.5%V, los carburos secundarios precipitados cambian su estequiometría en función del tiempo, pero en una secuencia diferente. Subrayan que después de cierto tiempo a  $560^\circ\text{C}$  precipitan con una estequiometría del tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  llegando a un endurecimiento máximo después de 10 horas de tratamiento; aumentando el tiempo de exposición a 14 horas ocurre la precipitación de carburos del tipo  $\text{MoC}$  y  $(\text{Cr,V})_2\text{C}$  provocando un segundo endurecimiento secundario, y finalmente después de 16 horas de tratamiento térmico el carburo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  se transforma en el carburo laminar  $\text{M}_3\text{C}$  y la estructura de la matriz es transformada a perlita.

Estos últimos dos trabajos difieren en la secuencia de transformación del carburo, sin embargo, algunos otros trabajos de investigación relacionados con la precipitación en este tipo de hierro no reportan cambios en estequiometría en función del tiempo de tratamiento.

Por el contrario, en algunos aceros se ha documentado mejor el proceso de evolución estequiométrica de algunos carburos secundarios. Hetzner y colaboradores [31] reportan una transformación en la estructura del carburo  $\text{M}_7\text{C}_3$  a  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  en un acero  $440^\circ\text{C}$  de composición 1%C, 15%Cr, 1%Mn y 0.75%Mo. Ellos observaron un carburo  $\text{M}_7\text{C}_3$  rodeado por un carburo del tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , se cree que durante la solidificación nuclea el carburo  $\text{M}_7\text{C}_3$  y conforme avanza la solidificación el carburo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  nuclea a partir del carburo  $\text{M}_7\text{C}_3$ . Otro resultado interesante es el obtenido por J. Janovec y colaboradores [32], quienes estudiaron la evolución de los carburos secundarios en aceros de baja aleación. Resaltan el efecto del vanadio como estabilizador de los carburos  $\text{M}_3\text{C}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  y  $\text{M}_6\text{C}$ . Sin embargo un alto contenido de vanadio suprime la formación del carburo de molibdeno  $\text{M}_2\text{C}$  ya que el vanadio promueve la formación del carburo  $\text{MC}$ . A altas temperaturas de recocido los carburos del tipo  $\text{M}_3\text{C}$  y  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  son probablemente reemplazados por carburos del tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$ . Se cree que el carburo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  es una fase metaestable, los carburos del tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$ ,  $\text{M}_6\text{C}$  y  $\text{MC}$  son clasificados como estables ya que son observados a altas temperaturas y/o largos periodos de tratamiento.

Por otra parte, Andrén y colaboradores [33] estudiaron la precipitación de carburos en aceros con diferentes contenidos de cromo tratado térmicamente a  $750^{\circ}\text{C}$ , el tipo de carburos precipitados en la aleaciones con bajo contenido de cromo son del tipo MC y  $\text{M}_2\text{C}$  formados principalmente por Nb, V y Mo. En el caso del acero con mayor contenido de cromo los precipitados cambian su estructura a  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ .

Muchos otros trabajos reportan variaciones similares en la estequiometría de los carburos secundarios en aceros; por ejemplo Yan y colaboradores [4 34] reportan que el vanadio tiende a cambiar la estequiometría del carburo de tipo MC y  $\text{M}_2\text{C}$  a  $\text{M}_3\text{C}$  conforme aumenta la temperatura de tratamiento. Además a temperaturas del orden de  $700^{\circ}\text{C}$  la estequiometría de los precipitados cambia a  $\text{M}_7\text{C}_3$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  y  $\text{M}_6\text{C}$ . Djebaili y colaboradores [35] reportan que en aceros conteniendo cromo, vanadio y molibdeno, los carburos formados durante el revenido a temperaturas entre  $450$  y  $550^{\circ}\text{C}$  son ricos en vanadio (MC) y ricos en cromo y molibdeno ( $\text{M}_7\text{C}_3$ ). Por otra parte entre  $600$  y  $700^{\circ}\text{C}$  se promueve la formación del carburo  $\text{M}_6\text{C}$  el cual se desarrolla a partir de los carburos MC y  $\text{M}_7\text{C}_3$ . Variables externas a la composición también podrían alterar la estequiometría de los carburos; por ejemplo Zhou y colaboradores [36] reportan un cambio de la estequiometría  $\text{M}_2\text{C}$  a  $\text{M}_3\text{C}$  en un acero conteniendo molibdeno y sometido a un tratamiento térmico bajo la acción de un campo magnético. Ellos explican sus resultados en función del contenido de carbono en cada tipo de carburo, ya que el carbono altera la capacidad de magnetización. Entre menor contenido de carbono mayor magnetización.

Lo anterior es un claro indicativo del papel de los aleantes en la estequiometría de los carburos secundarios.

Otro aspecto fundamental durante el proceso de precipitación, es la posterior transformación que sufre la matriz durante el enfriamiento subsecuente al tratamiento de precipitación. Kootsookos y colaboradores [37] reportan que la matriz del hierro cambia de predominantemente martensítica para el tratamiento térmico a  $1000^{\circ}\text{C}$  a una completamente austenítica en el tratamiento a  $1150^{\circ}\text{C}$  en un hierro blanco con  $1.67\%\text{Ni}$  y  $0.97\%\text{Cu}$ . En este estudio se revela la solubilidad del carbono en la fase austenita. Altas temperaturas implican alta disolución de carbono y demás elementos de aleación en la fase austenita por lo que la precipitación de carburos secundarios se

inhibe y el alto contenido de aleantes en la austenita la estabiliza. Esto conduce a que la austenita no se transforme durante el subsecuente enfriamiento. Por otra parte, bajas temperaturas de tratamiento implican poca disolución de carbono en austenita, lo cual contribuye a una mayor precipitación de carburos secundarios y un empobrecimiento de la matriz en aleantes (particularmente cromo). Una matriz empobrecida en estos dos elementos (cromo y carbono) es muy susceptible a transformarse a martensita durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente.

Este trabajo nos remarca la importancia del contenido de aleantes sobre la temperatura a ser elegida para el proceso de precipitación. En el caso particular del cobre, se sabe que al disolverse en la fase austenita incrementa su templabilidad, lo cual puede tener un efecto directo en la matriz, pero se desconoce su función durante la precipitación de los carburos secundarios en estos hierros.

Se tiene mucha información acerca de la precipitación secundaria en aleaciones de hierro, particularmente aceros donde el contenido de carbono es muy bajo comparado con los hierros. De manera que los precipitados no son carburos, pero el comportamiento del cobre durante esta transformación en estado sólido puede generar información que podría estar sucediendo en hierros.

El sistema Fe-Cu-C se distingue por tener una solubilidad mutua muy limitada entre el cobre y el hierro y por una extremadamente muy baja solubilidad del cobre en la cementita. Estos autores [38] reportan que a temperaturas del orden de  $1050^{\circ}\text{C}$ , la solubilidad de cobre en la austenita es del orden de un 7%, sin embargo la solubilidad disminuye drásticamente cuando la austenita transforma a ferrita, lo cual ocasiona la precipitación de la fase E-Cu en forma de barras o esferas que presentan cierto grado de coherencia con la fase ferrita. Tales precipitados se presentan distribuidos de manera uniforme en la ferrita. Además ha sido reportado que el cobre retarda la transformación austenita-perlita e incrementa el espaciamiento entre las laminillas del constituyente eutectoide. Durante la transformación austenita-perlita, los precipitados de cobre se presentan en la interfase migratoria de estas dos fases.

Además cabe señalar que Fourlaris [38] y colaboradores han observado la precipitación de partículas de cobre en la cementita proeutectoide

con cierto grado de coherencia. No se observa precipitación en la fase martensita. Lo anterior también ha sido reportado por Sauvage y colaboradores [39], quienes aseguran que la solubilidad de cobre en ferrita y cementita es muy baja, por lo tanto la precipitación de partículas de cobre es muy probable particularmente en la interfase ferrita/cementita. Esta precipitación ocurre por envejecido justo después de la transformación eutectoide.

Por otra parte, Khalid y colaboradores [40] reportan la precipitación de partículas de cobre durante la descomposición continua e isotérmica de la austenita a cualquier fase, en aceros conteniendo cobre y vanadio. Ellos encontraron la precipitación de partículas de cobre tanto en la fase ferrita como en la cementita de la perlita. Se cree que estas partículas nuclean en asociación con la transformación de la austenita en la interfase austenita-perlita. El tamaño de los precipitados de cobre es notablemente mayor que los carburos de vanadio que precipitan y que solo se presentan en la fase ferrita.

Más aún, en otro trabajo de investigación realizado por F. Khalid [41] se reporta la presencia de precipitados de cobre en la ferrita proeutectoide de un acero con 3% de cobre. Las muestras fueron homogenizadas a 1100°C y posteriormente sometidas a envejecido isotérmico entre 600 y 650°C. Se resalta que los precipitados de cobre  $\epsilon$ -Cu nuclean dentro del carburo en las zonas cercanas a la interfase carburo/austenita los cuales presentan una estructura fcc y una orientación similar a la austenita.

En otro trabajo Bochnowski y colaboradores [42] analizaron el camino o secuencia de precipitación de carburos de varios tipos en aceros de alta velocidad para aplicaciones de herramientas. Los altos contenidos de molibdeno indican una secuencia desde la estequiometría  $M_6C$  hasta  $MC$ , dependiendo de los contenidos de cobre y de la temperatura de tratamiento de revenido. Altos contenidos de cobre y bajas temperaturas de revenido indican una estequiometría  $MC$  y se discute la función del cobre como nucleante de esta fase, ya que se detectaron indicios de cobre en el corazón de este tipo de carburos. También en tratamientos de revenido en el acero, Chairuang Sri y colaboradores [43] estudiaron la precipitación de partículas de cobre en un acero hipereutectoide. Ellos reportan que los precipitados encontrados en la ferrita fueron de cuatro tipos:

- i. Precipitados distribuidos en forma de hojas o placas en la interfase ferrita/austenita.
- ii. Precipitados en los bordes de grano de la ferrita.
- iii. Precipitados finos distribuidos uniformemente en la matriz ferrítica.
- iv. Precipitados en contacto con las dislocaciones en la ferrita.

Por otra parte, en la perlita se observó que los precipitados de cobre nuclean preferencialmente en el límite de las interfases perlita-ferrita y perlita cementita.

Por otra parte A. Barashev y colaboradores [44] reportan la presencia de pequeños precipitados de cobre con un diámetro de alrededor de 2nm, los cuales no tienden a crecer a temperaturas por debajo de 300°C y promueven el endurecimiento de los aceros ferríticos. Ellos reportan que a temperaturas por encima de 300°C los precipitados de cobre comienzan su crecimiento. En adición, M. Fine y colaboradores [45] realizaron el cálculo teórico del efecto de endurecimiento de los precipitados de cobre en un acero. El cálculo teórico se basa en constantes elásticas que llevan a valores determinados del módulo de Young. La conclusión final es que las partículas de cobre que precipitan generan un endurecimiento muy bajo en los aceros, y es más bien por solución sólida que por endurecimiento por precipitación.

En aceros HSLA conteniendo cobre, que comúnmente sometidos a un envejecido, se ha observado la precipitación de carburos y carbonitruros de tamaños entre 50 y 200nm. Aunado a esto, durante el envejecido a bajas temperaturas se forman precipitados de cobre coherentes con tamaños por debajo de 20nm. Estos crecen a tamaños por encima de 70nm y se vuelven incoherentes a mayores temperaturas de envejecido [46].

Por otra parte, en relación a aceros inoxidable endurecibles por precipitación, Hsiao y colaboradores [47] analizaron un acero inoxidable 17-4 que contiene 3% de cobre. El cobre generó un endurecimiento por precipitación de partículas dispersas en la matriz martensítica, estas partículas precipitaron durante un tratamiento de envejecido. Los precipitados encontrados son ricos en cobre, con una estructura fcc y con un parámetro de red de 3.67Å que es muy cercano al de la austenita.

En otro tipo de aleaciones, como Fe-Ni-Al, Dorantes y colaboradores [48], estudiaron el engrosamiento de precipitados de cobre embebidos en la Fe durante tratamientos de envejecido isotérmico a 750, 850 y 920°C en la aleación ternaria Fe-10%Ni-15%Al con adiciones de 1% de Cu. Ellos reportan que la presencia de Cu disminuye la cinética de crecimiento dificultando la difusión atómica y un endurecimiento por solubilidad sólida. Esto evidencia el papel del cobre sobre la cinética de difusión de algunos elementos.

La fase precipitada rica en cobre también ha sido motivo de controversia, Gorni y colaboradores [49] estudiaron la precipitación de la fase  $\epsilon$ -Cu, rica en cobre. Ellos encuentran un contenido de hierro máximo del 4% de hierro y un parámetro de red ligeramente mayor al del cobre puro.

Hasta el momento, sin embargo, se desconoce a ciencia cierta la composición exacta de los precipitados de cobre en el acero. Se han mencionado varios trabajos donde únicamente reportan “precipitados de cobre” o “ $\epsilon$ -Cu” sin entrar en detalle, tal es el caso de Hong y colaboradores [50].

Fine y colaboradores [51] reunieron información para intentar aclarar el misterio sobre la composición de los precipitados de cobre en aceros HSLA para lo cual se han realizado estudios teóricos y experimentales sin llegar a una conclusión clara; se cree que la composición de los precipitados cambia en función del tiempo y la temperatura de envejecido.

Los trabajos anteriores, muestran que el elemento cobre tiene un papel importante en la precipitación en aceros, sin embargo este efecto se da claramente durante el proceso de transformación eutectoide de austenita en ferrita y cementita. Los autores coinciden en que este fenómeno se presenta por la baja solubilidad de cobre en la ferrita comparado con la solubilidad del mismo en la fase austenita. En el caso de los hierros, este fenómeno no podría aplicar puesto que la transformación eutectoide es evitada y no tenemos la transformación de austenita a ferrita, lo cual iría acompañado por la expulsión de cobre. Sin embargo, la evidencia que se muestra en los aceros de la presencia de cobre en el carburo de hierro sí puede contribuir al proceso de precipitación de carburos secundarios, quizá de manera importante durante el proceso de enfriamiento más que durante el tiempo de empape. Lo anterior debido a que como gran parte de la

matriz austenítica empobrecida en cromo y carbono se transformará en martensita durante el enfriamiento, es probable que durante este enfriamiento haya la necesidad de expulsar cobre y este contribuya a un proceso de nucleación.

Por otra parte, se ha reportado también que la presencia de cobre en ciertas aleaciones contribuye a cambiar la estequiometría de algunos carburos. Por ejemplo, Yang [52] analiza el tipo de carburo secundario de tungsteno durante el tratamiento térmico de una aleación base cobalto en función del contenido de cobre. Se encuentra un cambio en la estequiometría del carburo del tipo  $M_7C_3$  a  $M_6C$  durante la descomposición de la fase austenita; se cree que el cobre puede alterar el proceso de difusión y acelerar el movimiento del carbono para dar lugar a una relación estequiométrica del tipo  $M_6C$  y la degeneración de la  $M_7C_3$ .

La presencia de otros elementos de aleación también puede jugar un papel fundamental en el comportamiento del cobre en cierto tipo de aleación. Por ejemplo, Gonzales y colaboradores [53] estudiaron el efecto de la sustitución de níquel por cobre en un acero AISI 304 y reportan que la adición de cobre disminuye la transformación a martensita durante un ensayo de tracción. Este acero sufre una transformación martensítica inducida por deformación.

Por otra parte, Rana y colaboradores [54] reportan que la presencia de níquel incrementa la solubilidad del cobre en el hierro, por lo tanto el cobre permanece en solución sólida y evita la fragilización en caliente del material debido a la formación de una fase rica en cobre de bajo punto de fusión. En otro estudio en un acero libre de intersticiales, los mismos autores [55] observaron que la adición de níquel, fósforo y boro aceleran la precipitación de cobre.

El papel del níquel es un factor importante a considerar, ya que, al igual que el cobre, es un elemento soluble casi totalmente en la fase austenita, su comportamiento puede ser muy similar. Michaud y colaboradores [56] analizaron el proceso de precipitación de carburos secundarios durante el revenido de aceros martensíticos que contienen aleantes formadores de carburos como W, Mo, V y Nb. Este efecto se analizó en función de la adición de elementos solubles en la matriz como Ni y Co. Para el caso del cobalto, el comportamiento no resultó claro. Se encontró un efecto particularmente importante por las adiciones de níquel; este elemento acelera la precipitación del carbono durante el revenido y el pico de dureza máxima se presenta a tiempos

menores a una temperatura particular de revenido. No se descarta un comportamiento similar para el cobre.

Por otra parte, Nakada y colaboradores [57] encontraron la precipitación de partículas finas de cobre en un acero con 9% de níquel y con adiciones entre 0 y 3% de cobre. Ellos subrayan que la presencia de cobre en este caso incrementó la cantidad de austenita, la cual se forma a temperaturas por encima de 550°C a partir de la martensita previamente formada.

Entonces es evidente que la presencia de otros aleantes también ejerce influencia sobre el comportamiento del cobre en estas aleaciones. Al parecer el cobre puede ser benéfico en este aspecto de precipitación durante los tratamientos térmicos de las aleaciones de hierro; sin embargo este puede tener ciertos efectos nocivos durante el procesamiento o manufactura de piezas de aleaciones que contienen a este elemento. Por ejemplo, Qing y colaboradores [58] observaron que durante la soldadura de aceros envejecidos conteniendo cobre, ocurre la disolución de las partículas endurecedoras ya que en la zona afectada térmicamente se alcanzan temperaturas muy por arriba de la temperatura eutectoide, que es a la cual se observan precipitar dichas partículas. Esta necesariamente genera un suavizamiento de esa zona afectada térmicamente.

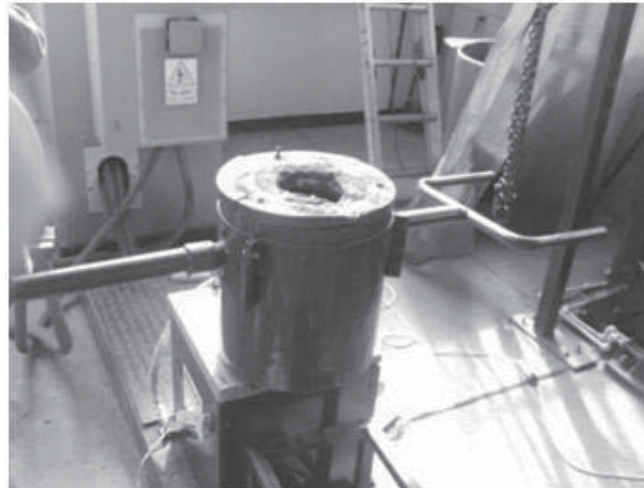
En resumen; la bibliografía demuestra que el cobre puede tener un papel fundamental no solo durante el proceso de solidificación de las aleaciones de hierro, sino que además puede contribuir a la cinética de precipitación de los carburos secundarios durante el tratamiento térmico a que estos son generalmente sometidos durante su procesamiento. Hay evidencia de la transformación de la estequiometría de los carburos, de la posible capacidad nucleante de carburos secundarios, así como del importante papel que juega en la transformación de fases durante el enfriamiento posterior a la precipitación.

### III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se detalla la forma y especificaciones técnicas con las cuales se llevó a cabo el desarrollo de la experimentación.

#### 3.1 FABRICACIÓN DEL MATERIAL

La fabricación del material se realizó en el laboratorio de fundición del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas para la fusión del material se utilizó un horno de inducción con capacidad para 30 kilogramos (Figura 3.1). Se utilizaron materiales de alta pureza para obtener 4 coladas de 2 kg con composición nominal del hierro blanco de 15%Cr, 3%C, 1%Mo, 1%Ni, y 0, 0.5, 1 y 2% de cobre, respectivamente.



**Figura 3.1** Horno de inducción con capacidad de 30 kg utilizado para la fusión de las aleaciones de hierro.

El principal material utilizado es una aleación conocida como Sorel, su composición se muestra en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Composición de la aleación sorel

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

Se utilizaron níquel, molibdeno, cromo y cobre electrolíticos (99.9% de pureza) y ferro-molibdeno cuya relación se muestra en la tabla 3.2.

Para el balance de la carga se tomaron en consideración las pérdidas de material, las cuales son un 20% para el cromo, 10% para el molibdeno y 25% para el carbono. Esto de acuerdo a datos estadísticos de coladas anteriores. Las pérdidas consideradas para el cálculo son generalmente debido a la oxidación. El balance de carga para las 4 coladas se muestra en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.2 Relación Fe-Mo**

FeMo(64%Mo)	Mo
31.25 g.	20 g.

**Tabla 3.3 Balance de carga en base a 2 kg para las 4 coladas, con contenidos de cobre de 0, 0.5, 1.0 y 2.0%, respectivamente.**

Colada A, Composición deseada 15% Cr, 3%C, 1% Mo, 1% Ni (% en peso)					
	Cr	FeMo	Ni	Sorel	Cu
Peso en gramos	300	31.35	20	1660	0
Pérdidas	20%	10%	0	0	0
Total en g.	360	34.375	20	1660	0
Colada B, Composición deseada 15% Cr, 3%C, 1% Mo, 1% Ni, 0.5% Cu (%en peso)					
	Cr	FeMo	Ni	Sorel	Cu
Peso en gramos	300	31.35	20	1650	10
Pérdidas	20%	10%	0	0	0
Total en g.	360	34.375	20	1650	10
Colada C, Composición deseada 15% Cr, 3%C, 1% Mo, 1% Ni, 1.0% Cu (%en peso)					
	Cr	FeMo	Ni	Sorel	Cu
Peso en gramos	300	31.35	20	1640	20
Pérdidas	20%	10%	0	0	0
Total en g.	360	34.375	20	1640	20
Colada D, Composición deseada 15% Cr, 3%C, 1% Mo, 1% Ni, 2.0% Cu (%en peso)					
	Cr	FeMo	Ni	Sorel	Cu
Peso en gramos	300	31.35	20	1620	40
Pérdidas	20%	10%	0	0	0
Total en g.	360	34.375	20	1620	40

El proceso de fusión y colada se llevó a cabo de la manera siguiente:

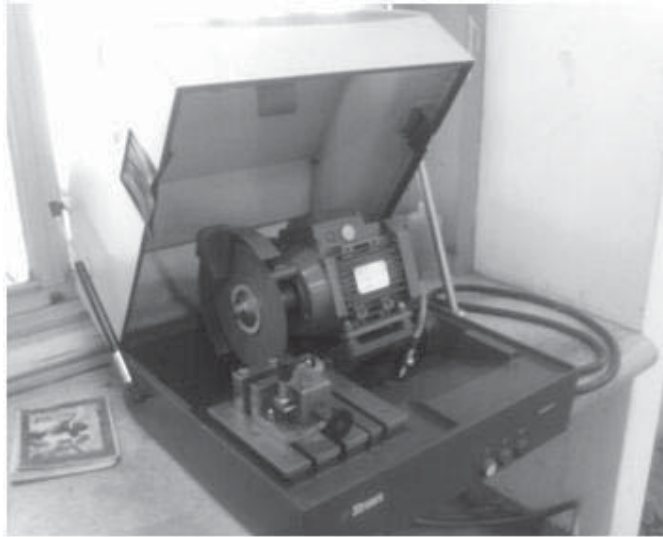
Se cargó un crisol de carburo de silicio con sorel en el horno de inducción y se procedió a realizar su fusión. Una vez líquido el metal se adicionaron los contenidos de níquel, ferro-molibdeno y cromo, en ese orden, dando tiempo a la disolución de cada una de las aleaciones. El elemento cobre se adicionó en 3 de las 4 coladas en diferente porcentaje considerando el balance de carga.

Una vez líquido todo el metal y a una temperatura aproximada de 1450°C se procedió a vaciar en moldes de arena de donde se obtuvieron barras de sección transversal circular de 25 mm de diámetro y 200 mm de longitud.

Durante el proceso de vaciado se tomaron muestras para análisis químico, las cuales fueron solidificadas rápidamente para evitar la segregación de elementos y obtener un resultado confiable. Los análisis químicos del material fueron realizados por *METALTEST Inc.*, los resultados de este análisis se muestran en la sección de resultados.

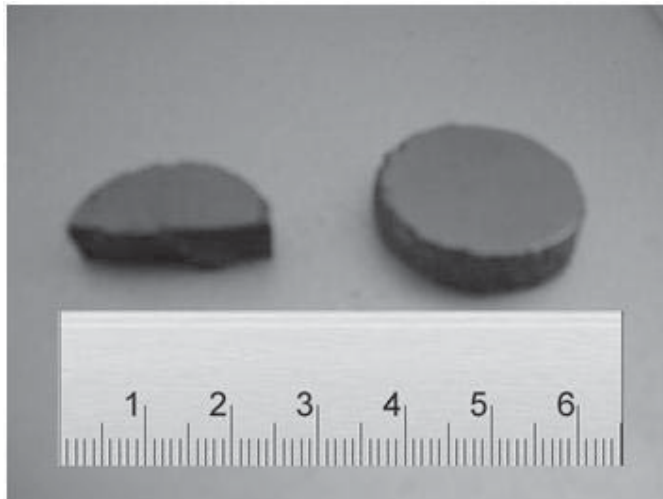
### **3.2 SECCIONAMIENTO DE LAS BARRAS**

Para el seccionamiento del material fue utilizado un disco abrasivo marca *Astromex* para materiales de alta dureza montado en una cortadora metalográfica marca *Struers* modelo *labotom-3* provista de un dispositivo para el bombeo de líquido refrigerante. El uso de este líquido evita el calentamiento excesivo durante el corte para no alterar la microestructura del material.



**Figura 3.2** Cortadora metalográfica marca *Struers* modelo labotom-3.

Se cortaron 8 muestras de 10 mm de longitud para caracterización del material en condiciones de colada (2 de cada composición) y 96 muestras por mitad de estos cilindros para tratamientos térmicos (Fig. 3.3).



**Figura 3.3** Muestras cortadas para caracterización en condiciones de colada y tratamiento térmico.

### 3.3 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Los tratamientos térmicos de desestabilización fueron realizados en una mufla de calentamiento por medio de resistencia eléctrica marca *Felisa* mostrada en la Figura 3.4 en atmósfera. Una vez alcanzada la temperatura deseada, las probetas fueron extraídas a tiempos predeterminados e inmediatamente templadas en agua para asegurar que la cantidad de carburos precipitados se hayan formado únicamente durante el tiempo de desestabilización.



**Figura 3.4** Mufla de calentamiento por medio de resistencia eléctrica.

Para el tratamiento térmico se usaron temperaturas de 850, 950 y 1050°C y tiempos de exposición de 5, 15, 30, 60, 90, 150, 300 y 480 minutos para cada una de las 4 composiciones.

### 3.4 CARACTERIZACIÓN

La caracterización del material en condiciones de colada fue realizada por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB), microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos-X (DRX), así como el software *SigmaScan* de análisis de imágenes para cuantificación de fases.

### 3.4.1 Preparación metalográfica de las muestras

Las muestras fueron preparadas para metalografía, por desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio de grados 80, 150, 240, 320, 400, 600, 1000, 1500 y 2000. Posteriormente fueron sometidas a un pulido utilizando un paño de nylon y pasta de diamante de  $6\mu\text{m}$  como abrasivo, lubricante de la marca *Buehler* (Figura 3.5) y alcohol. Finalmente se procedió a un pulido más fino con pasta de diamante de  $1\mu\text{m}$ .



**Figura 3.5** Pulidora Marca *Buehler* modelo Ecomet 3 utilizada para el pulido de las muestras con paño de nylon y pasta de diamante.

Después del pulido las muestras fueron atacadas con la solución reactiva *Villela* (5 ml de HCl, 1 gramo de ácido pícrico y 100ml de etanol) por un tiempo de 30 segundos. Un segundo grupo de muestras fueron sometidas a ataque profundo con una solución de 50ml de  $\text{FeCl}_3$ , 20ml de HCl y 930ml de etanol por un espacio de 8 horas, este reactivo corroe fuertemente la matriz y no daña los carburos, con lo cual se obtiene un alto contraste en el microscopio óptico.

### 3.4.2 Identificación de las fases presentes en la aleación.

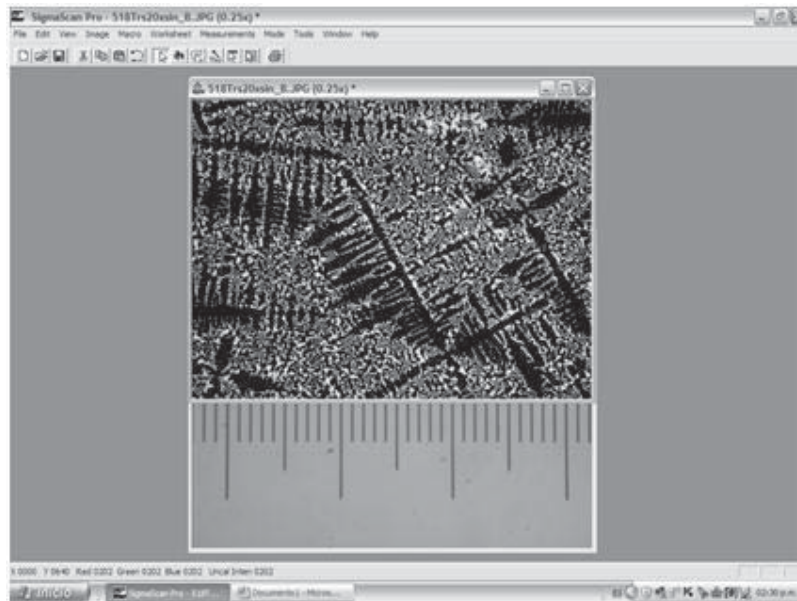
Se realizaron ensayos de DRX para la identificación y cuantificación de las fases presentes en la aleación de acuerdo con los picos característicos de difracción de cada una de las fases. El ensayo se realizó para cada muestra en un difractómetro *SIEMENS 5000* utilizando radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  en un rango de  $2\theta$  de 30 a 90°. Se utilizó también para la identificación de las fases presentes un microscopio electrónico de barrido marca *Jeol 6400* operado a 15 KV para obtener imágenes, mapeos y micro análisis. El cual se muestra en la Figura 3.6.



**Figura 3.6** Microscopio electrónico de barrido marca *Jeol* modelo 6400.

### 3.4.3 Cuantificación de carburos eutécticos

La cuantificación del contenido de carburos en el material en condiciones de colada se realizó mediante análisis de imágenes utilizando fotografías digitales obtenidas del microscopio óptico a 200 magnificaciones de las muestras sometidas a ataque profundo, con lo cual se logró un alto contraste (Figura 3.7). Se analizaron 10 fotografías por muestra mediante el programa *SigmaScan* versión 5 de secciones aleatorias del material para obtener una lectura confiable del contenido de carburos eutécticos.



**Figura 3.7** Software *Sigma Scan* versión 5 para el análisis y procesamiento de imágenes.

### 3.5 CUANTIFICACIÓN DE CARBUROS SECUNDARIOS

La cuantificación y tamaño de los carburos secundarios se realizó en fotografías de SEM por el método de conteo de puntos, se analizaron 10 micrografías para cada una de las 96 muestras y se hicieron 5 mediciones por micrografía, para dar un total de 4800 mediciones.

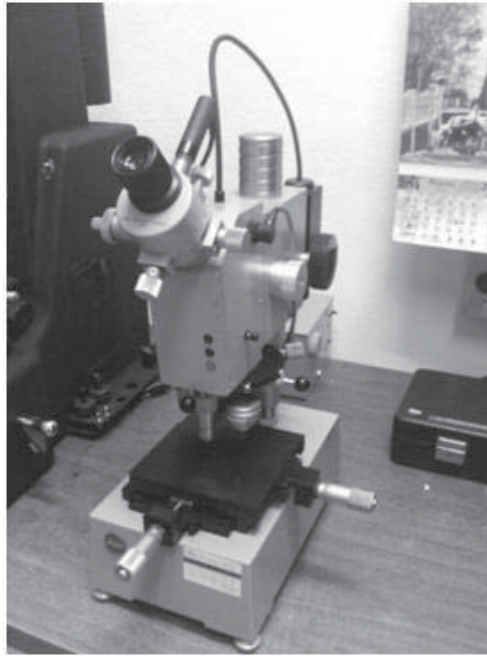
### 3.6 CUANTIFICACIÓN DE AUSTENITA RESIDUAL

La cuantificación de la fase austenita se realizó utilizando la técnica descrita por Kim [21] especialmente diseñada para hierros blancos, utilizando difracción de rayos X el cual se basa en la comparación de las intensidades integradas de los picos de difracción de los planos que difractan de la austenita y martensita. Para el cálculo del volumen de las fases toma en consideración los siguientes factores:

- i. Intensidad de los picos del patrón de difracción
- ii. Ángulo  $2\theta$
- iii. Volumen de la celda unitaria
- iv. Longitud de onda  $\lambda$  de la fuente de radiación
- v. Volumen de carburos eutécticos

### 3.7 MICRO DUREZA

Los ensayos de microdureza de la fase matriz fueron realizados en las muestras metalográficas atacadas con reactivo Villela. Se utilizó un indentador de diamante (Figura 3.8) con una carga de 100g por 15 segundos para la medición de microdureza.



**Figura 3.8** Microdurómetro para la medición de microdureza Vickers; escala utilizada  $HV_{100}$ .

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la investigación y se discuten y contrastan con resultados obtenidos en aleaciones similares por otros investigadores.

### 4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL HIERRO EXPERIMENTAL

Como se menciona en la sección experimental se realizó un análisis químico a las muestras que fueron tomadas de cada una de las 4 coladas, las cuales fueron solidificadas rápidamente para evitar la segregación de elementos de aleación durante la solidificación y así obtener un resultado confiable. Los resultados del análisis químico efectuado por medio de espectroscopía de chispa, se muestran en la Tabla 4.1.

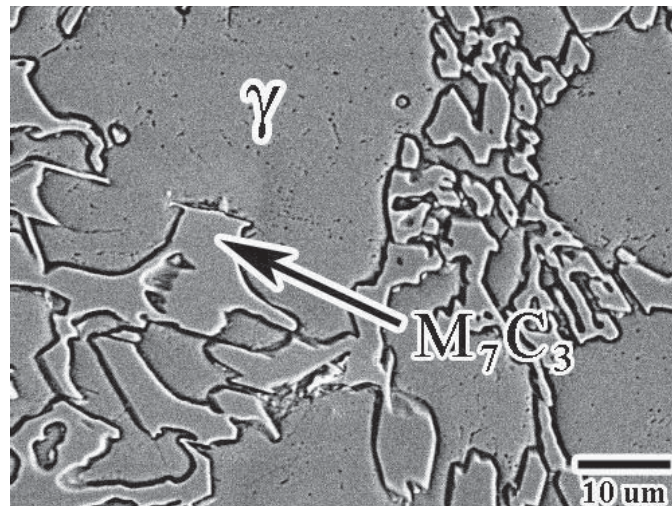
**Tabla 4.1 Resultados de análisis químico. Los valores representan el porcentaje en peso de cada elemento.**

<b>METALTEST, INC.</b>					
<b>Análisis Químico</b>					
<b>Muestra 1</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>
	2.97	15.21	1.056	1.024	0
<b>Muestra 2</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>
	3.15	14.7	0.969	1.017	0.6
<b>Muestra 3</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>
	3.13	15.47	0.954	0.973	1.12
<b>Muestra 4</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>
	2.96	15.51	0.967	1.045	2.11

Como se puede apreciar en la Tabla 4.1 los contenidos de carbono, cromo, níquel y molibdeno tienen muy poca variación. Los contenidos nominales de cobre son de 0, 0.5, 1 y 2% en peso lo cual es muy cercano a los resultados obtenidos en el análisis químico; por lo anterior, consideramos que las variaciones microestructurales se pueden atribuir al efecto del cobre en la aleación.

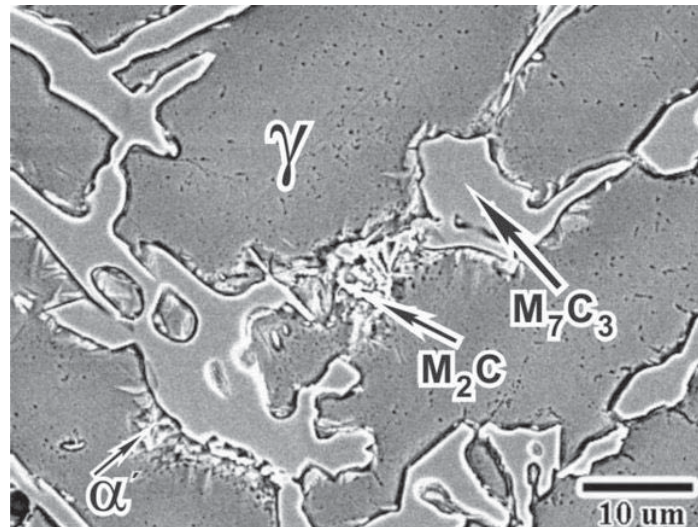
## 4.2 ESTRUCTURA DEL HIERRO EN CONDICIONES DE COLADA

La estructura en condiciones de colada consiste en carburos eutécticos del tipo  $M_7C_3$  en una matriz de austenita (Figura 4.1). Otras fases como son carburos ricos en molibdeno del tipo  $M_2C$  y martensita, sin embargo estas fases se presentan en pequeñas cantidades.



**Figura 4.1** Microestructura del hierro experimental en condiciones de colada mostrando zonas de austenita proeutéctica ( $\gamma$ ) y el eutéctico austenita-carburo  $M_7C_3$ . Microscopio electrónico de barrido.

Los carburos  $M_2C$  están compuestos por carbono (C) y por un elemento metálico (M), el cual es principalmente molibdeno. Estos carburos se forman durante la etapa final de la solidificación a partir del molibdeno que no contribuye a la templabilidad de la matriz debido al alto contenido de carbono en la aleación y a la gran afinidad del molibdeno por este como reportan Ikeda y colaboradores [59]. Este tipo de carburo se puede distinguir en la microestructura por formar una especie de fase laminar y su apariencia más brillante que el carburo  $M_7C_3$ , como se muestra en la Figura 4.2.

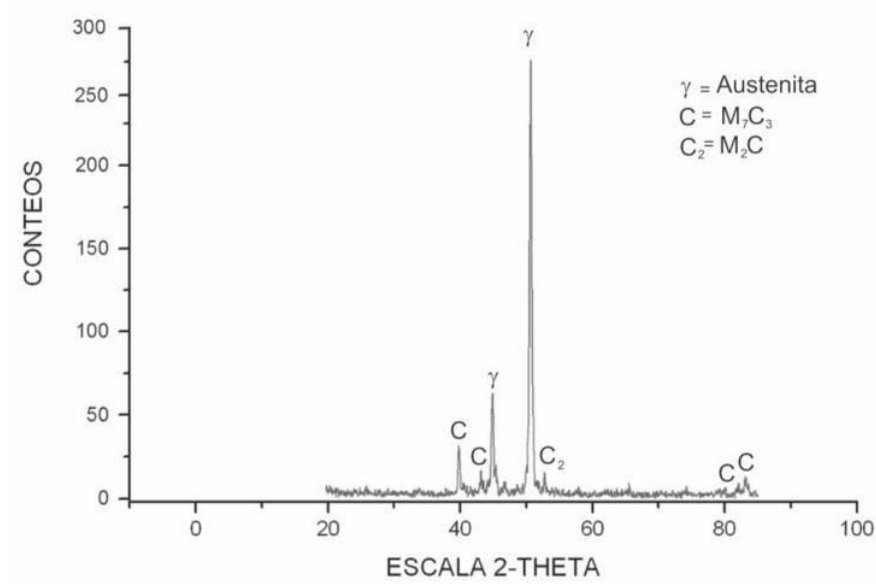


**Figura 4.2** Microestructura del hierro experimental en condiciones de colada mostrando zonas de austenita, carburos  $M_7C_3$  además de carburos de la forma  $M_2C$ . Microscopio electrónico de barrido.

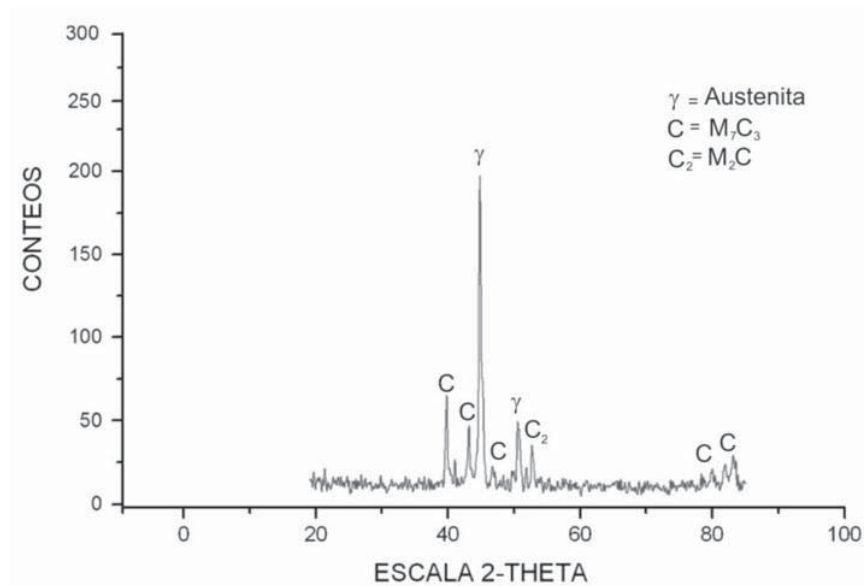
En la Figura 4.2 también se puede observar martensita en la periferia de los carburos. Esta se forma debido al empobrecimiento en carbono y cromo en la austenita para la formación del eutéctico. Tal empobrecimiento eleva la temperatura de transformación  $M_s$  formando martensita en la periferia con el carburo eutéctico producto del subsecuente enfriamiento, este fenómeno ha sido ampliamente reportado por investigadores como Powell y Laird [3, 11, 12].

La caracterización del material se complementó por medio de difracción de rayos X, donde se detectaron las fases presentes en la aleación, para la identificación de las fases se utilizaron las tarjetas del Centro Internacional para Datos de Difracción. Se analizaron 2 muestras en condiciones de colada (la que no contiene cobre y la que contiene 2% de este elemento).

El difractograma de la Figura 4.3 corresponde a la muestra que no contiene cobre y la Figura 4.4 corresponde a la muestra con un contenido de 2% de cobre. En ambos difractogramas se presentan los picos de las fases ya detectadas por metalografía, donde se observan los picos característicos de la austenita, el carburo del tipo  $M_7C_3$  y los picos del carburo de molibdeno.



**Figura 4.3** Difractograma obtenido de la muestra sin cobre que muestra los picos correspondientes a las fases que están presentes en la aleación.



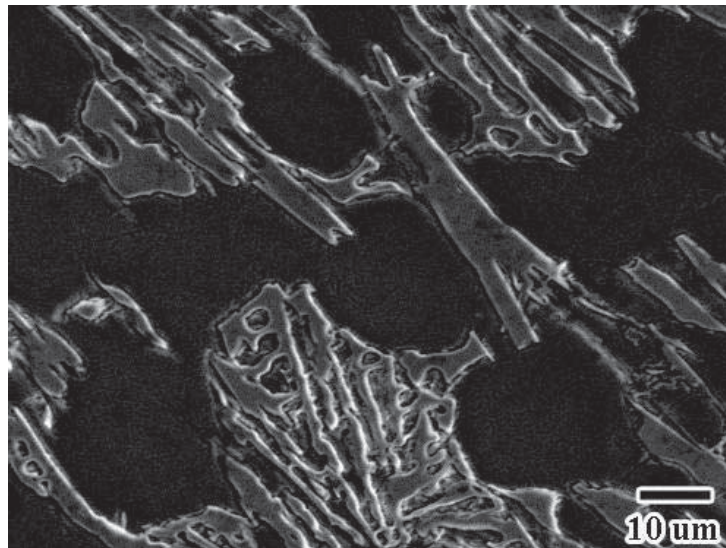
**Figura 4.4** Difractograma obtenido de la muestra con 2% de cobre que muestra los picos correspondientes a las fases que están presentes en la aleación.

En ambos difractogramas se presentan las mismas fases, para ambas muestras, por lo tanto se infiere que la adición de 2% de cobre no produce algún tipo de precipitados u otras fases en la aleación.

Por este medio también se corrobora la presencia de los carburos de molibdeno, el cual es un eutéctico del tipo M<sub>2</sub>C que se forma al final de la etapa de solidificación [5,11].

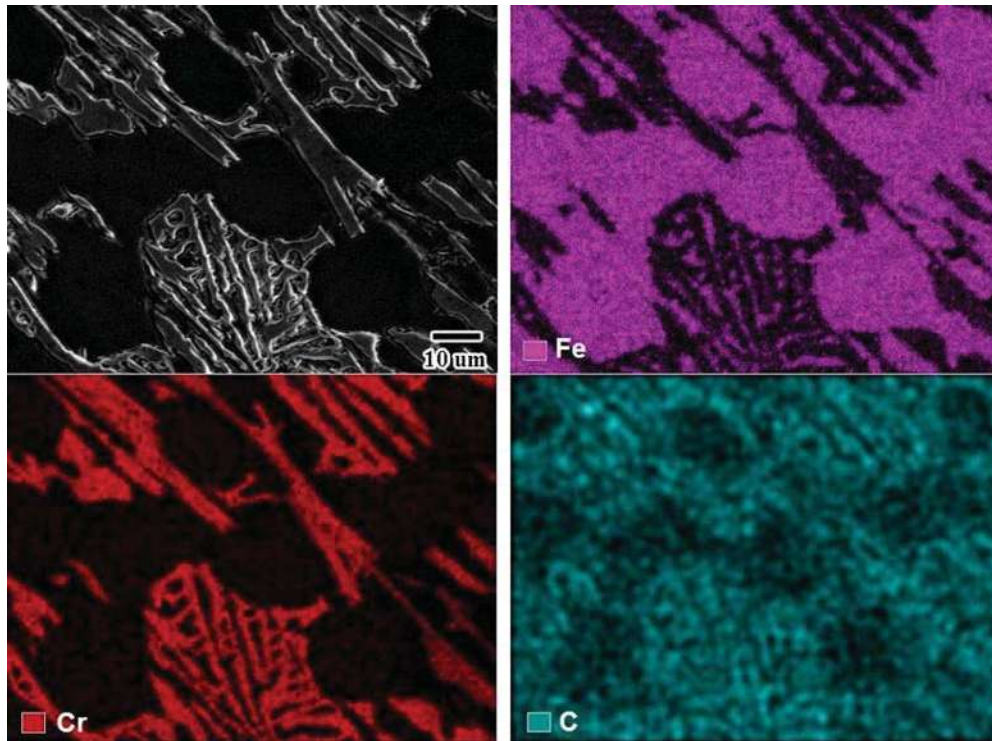
El contenido de  $M_2C$  en realidad es muy bajo, el carburo de molibdeno no tiene efecto significativo sobre las propiedades del material.

Se realizaron una serie de mapeos químicos con la finalidad de conocer la distribución de los elementos en el material, particularmente el cobre. El objetivo principal de conocer la distribución es identificar si existe o no segregación de este elemento en la microestructura del material. Los mapeos fueron tomados de la zona mostrada en la Figura 4.5



**Figura 4.5** Imagen de electrones secundarios de la muestra con 2% de cobre.

La Figura 4.6 muestra los mapeos de composición química del Fe, Cr y C en la microestructura del material. Se observa que el hierro está distribuido principalmente en la matriz de la aleación y se presenta en menor medida en el carburo.

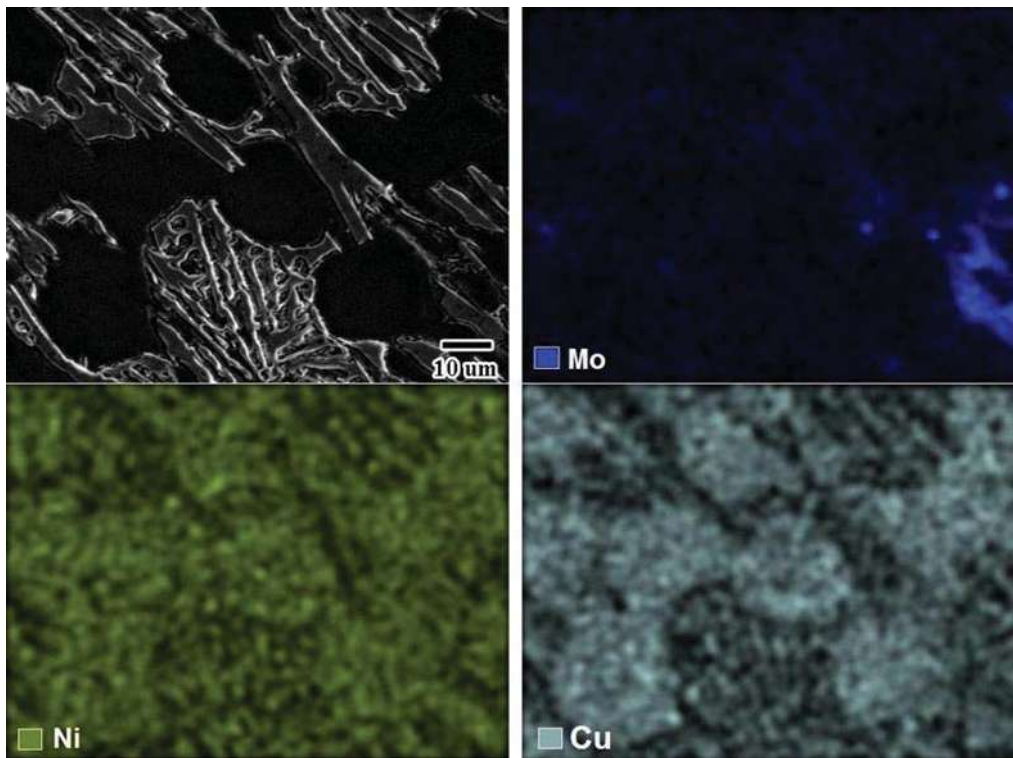


**Figura 4.6** Mapeos de composición química del Fe, Cr y C en la microestructura del hierro con 2% de cobre.

El cromo se encuentra en mayor proporción en el carburo ya que el carburo del tipo  $M_7C_3$  se compone principalmente de este elemento, no así en la austenita donde también se encuentra pero en menor proporción ya que la solubilidad del cromo en la austenita es hasta cierto punto limitada. De acuerdo al diagrama ternario Fe-C-Cr y debido al alto contenido de carbono en la aleación y al proceso de solidificación este se encuentra en los carburos preferencialmente.

Respecto al carbono, este se encuentra en mayor proporción en el carburo, esto debido a la estequiometría del compuesto; sin embargo, al igual que el hierro, cromo y molibdeno se encuentra presente en todas las fases que componen la aleación.

La Figura 4.7 muestra los mapeos correspondientes al Mo, Ni y Cu del hierro blanco.



**Figura 4.7** Mapeos de composición química del Mo, Ni y Cu en la microestructura del material con 2% de cobre.

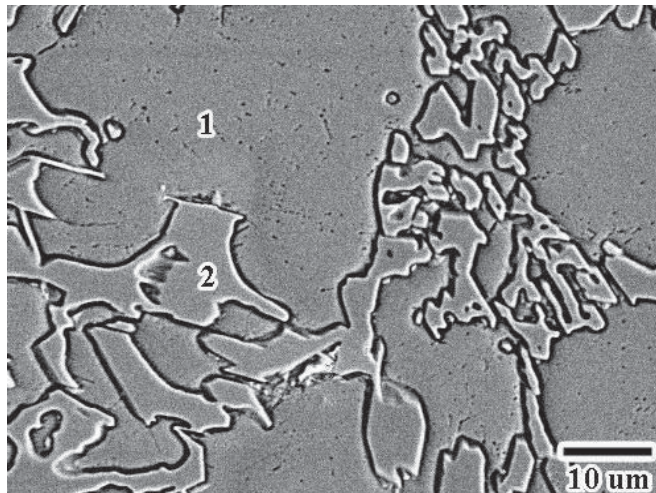
En el mapeo correspondiente al molibdeno se pueden distinguir partes donde se concentra en mayor proporción, como se mencionó anteriormente, este elemento puede estar presente en cualquiera de las fases que se presentan en esta aleación, sin embargo las zonas más brillantes indican una mayor concentración y en estas zonas se puede encontrar carburos del tipo  $M_2C$  formados principalmente por este elemento.

Los elementos níquel y cobre se presentan básicamente en la matriz. Se sabe que estos no son formadores de carburos por lo que permanecen en la matriz del hierro contribuyendo a la templabilidad de la aleación. En el caso del cobre, no se descarta la posibilidad de tener cobre en el carburo como reportan Choi y colaboradores [9].

Se observa que el cobre permanece uniformemente distribuido en la matriz contribuyendo a la templabilidad de la aleación y no segrega (por lo menos no se observa aquí) como se ha observado ampliamente

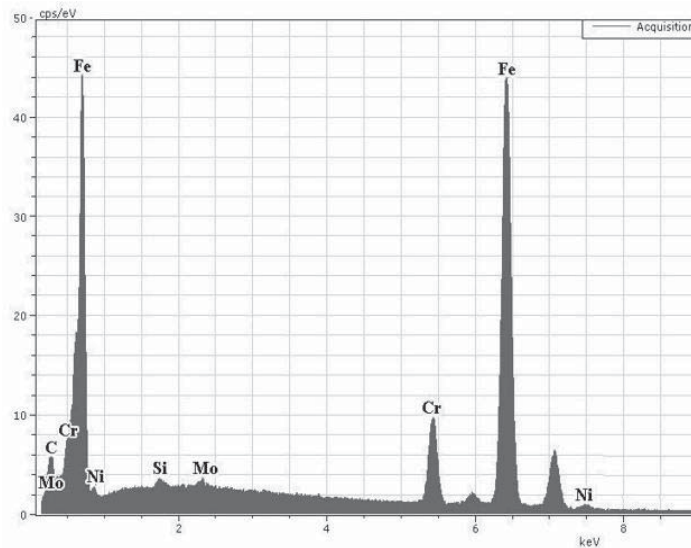
en hierros nodulares donde segrega a la interfase austenita-grafito actuando como barrera para la difusión del carbono hacia los nódulos de grafito [25].

Con la finalidad de conocer la composición de las diferentes fases presentes en la microestructura del hierro blanco, se realizaron microanálisis puntuales. La Figura 4.8 muestra una fotomicrografía de SEM que indica con el número 1 la fase matriz y con el número 2 la fase carburo, donde se realizó microanálisis por EDS.

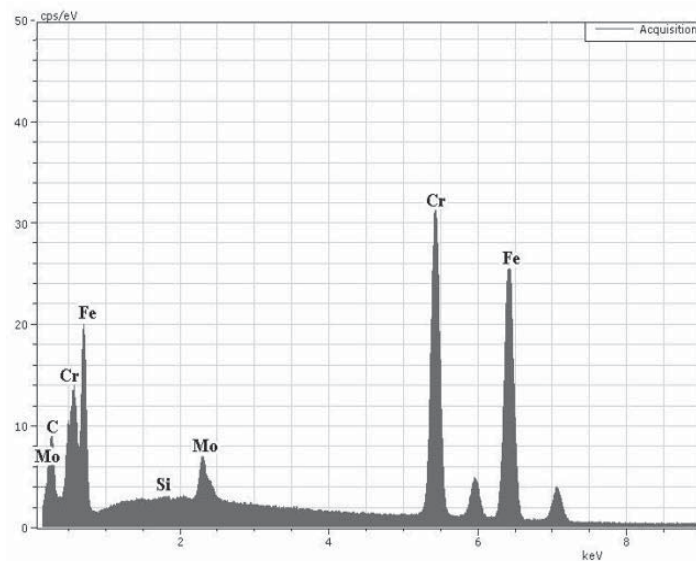


**Figura 4.8.** Micrografía de SEM en condiciones de colada de la muestra sin cobre.

Las Figuras 4.9 y 4.10 muestran los espectros de la fase matriz y carburo, respectivamente, de la micrografía mostrada en la Figura 4.8. Cabe señalar que la intensidad de los picos de cada elemento solo puede dar una idea de la proporción de estos elementos en dicha fase ya que se trata de un análisis semi-cuantitativo.



**Figura 4.9** Espectro de EDS de la fase matriz en el punto marcado con el número 1 de la fotomicrografía mostrada en la Figura 4.8.

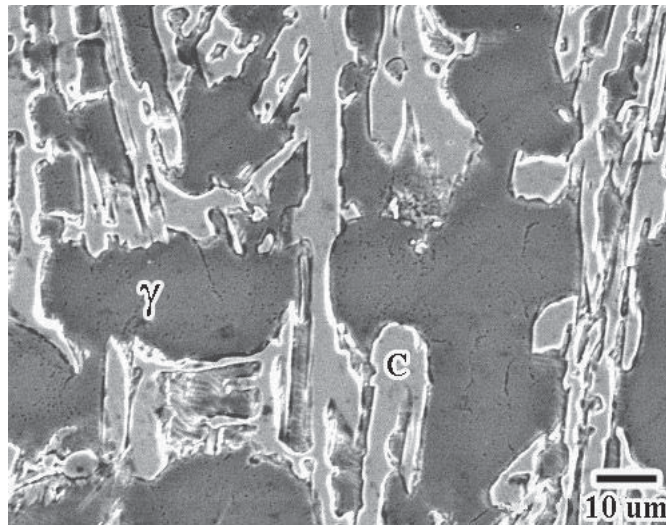


**Figura 4.10** Espectro de EDS de la fase carburo del punto marcado con el número 2 en la fotomicrografía mostrada en la Figura 4.8.

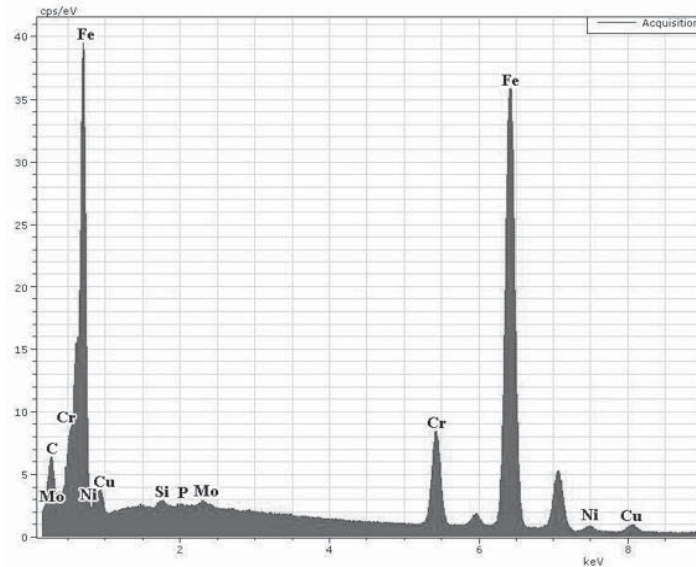
En el espectro correspondiente a la fase matriz se observa que dicha fase es rica en hierro, sin embargo también están presentes otros elementos como el cromo, níquel y molibdeno. Por otra parte en el espectro obtenido del carburo se observan con mayor intensidad los picos de cromo, carbono y hierro, esto debido a la estequiometría del carburo.

Se destaca del espectro de EDS mostrado en la Figura 4.10 que el molibdeno se encuentra en gran proporción en el carburo eutéctico  $M_7C_3$ , lo cual también ha sido reportado por Ikeda y colaboradores [59], por otra parte, se observa en el espectro de la figura 4.9 que parte de este elemento también se encuentra presente en solución sólida dentro de la austenita, lo cual aumenta la templabilidad de la aleación. Sin embargo, la mayor parte del molibdeno se formando carburos del tipo  $M_2C$  en la vecindad con el carburo eutéctico.

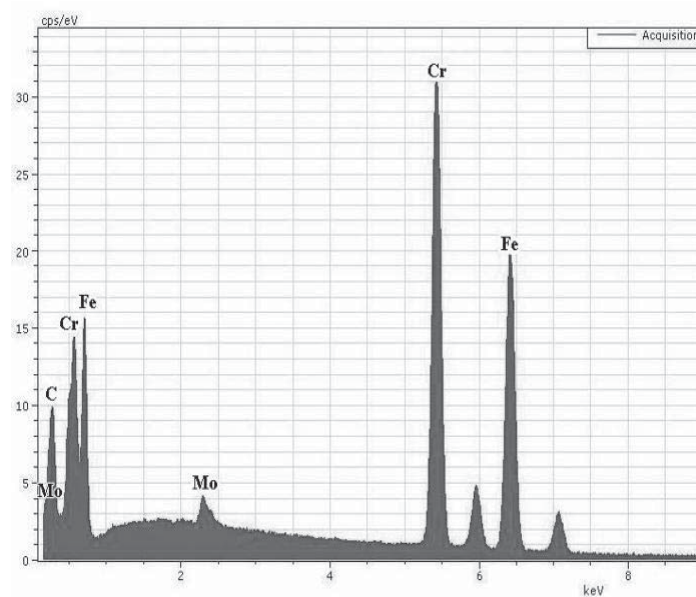
Por otra parte, para la muestra con un contenido de 2% de cobre también se realizaron microanálisis por EDS obtenidos de las zonas que se indican en la micrografía de la Figura 4.11. Los espectros de la zona  $\gamma$  y C correspondientes a la austenita y al carburo se muestran en las Figuras 4.12 y 4.13, respectivamente.



**Figura 4.11** Micrografía de SEM de la muestra con 2%Cu en condiciones de colada.



**Figura 4.12** Espectro de EDS de la fase matriz tomado del punto marcado con la letra  $\gamma$  en la fotomicrografía de la Figura 4.11.

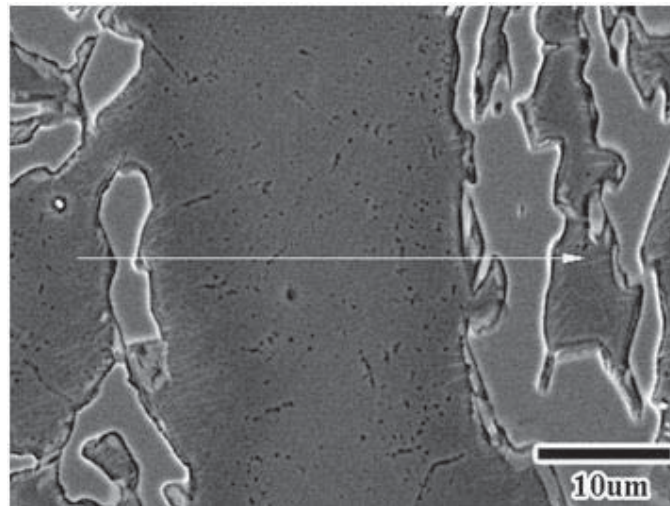


**Figura 4.13** Espectro de EDS de la fase carburo tomado del punto marcado con la letra C, en la fotomicrografía de la Figura 4.8.

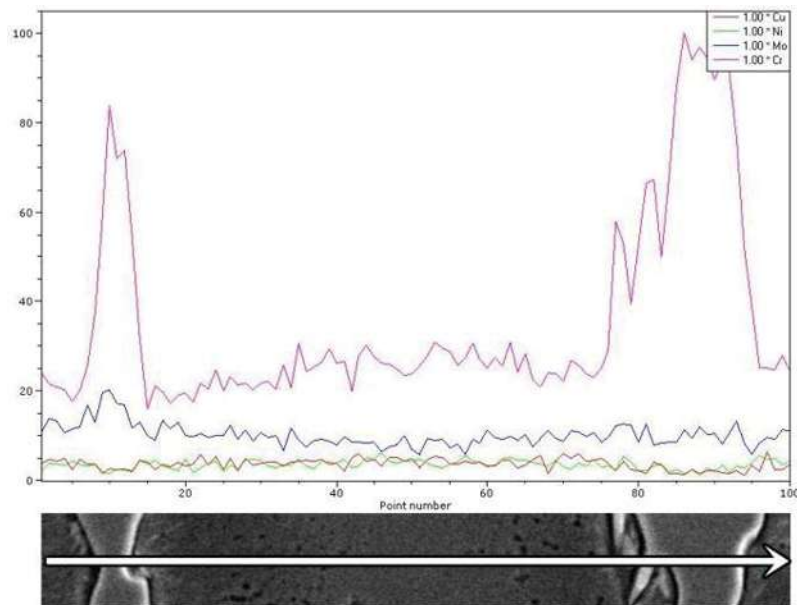
Cabe señalar que de acuerdo a los microanálisis obtenidos que el cobre se detectó únicamente en la matriz, aunque ha sido reportado por diferentes investigadores como Krishnadev y Sudan (ver J.W. Choi, 1992) [9] que el cobre se encuentra parcialmente distribuido en la austenita y el carburo. Choi y colaboradores utilizaron EDS en TEM para la detección del cobre en un hierro blanco aleado con un 1.53%Cu y encontraron un 5.64% de cobre en los carburos precipitados. En el presente trabajo, no fue detectado en el carburo, lo cual puede ser

debido a que el alcance de la técnica utilizada aquí es limitado en cuanto a la precisión, por lo tanto no se descarta la posibilidad de encontrarlo en el carburo.

Como complemento y para tener una idea aún más clara sobre la distribución de los elementos en la aleación, se realizó un barrido lineal de composición, sobre la flecha trazada en la imagen de la Figura 4.14. El barrido lineal fue tomado sobre la longitud de la flecha que atraviesa por completo a la matriz y al carburo eutéctico en los extremos.



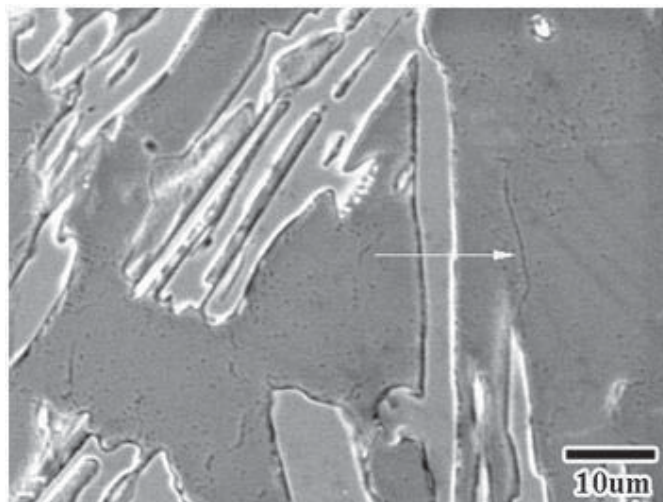
**Figura 4.14** Micrografía que muestra la parte donde se obtuvo el barrido lineal de la Figura 4.15 de la muestra con 2% de cobre.



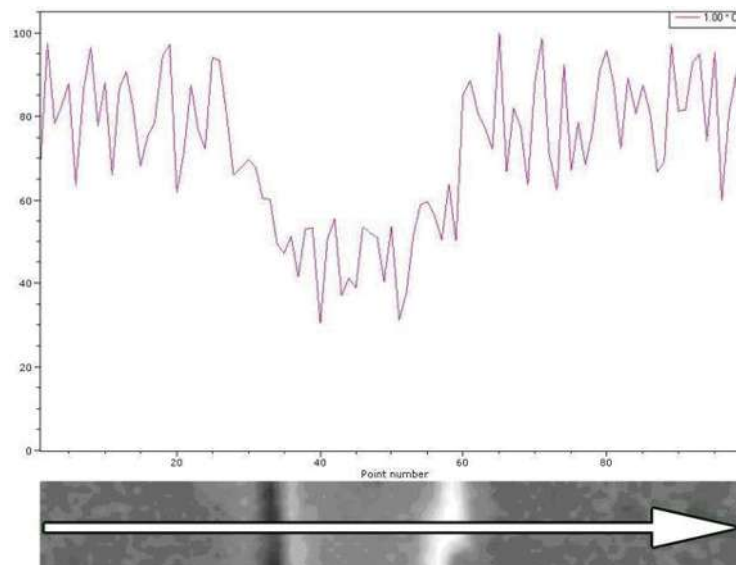
**Figura 4.15** Barrido lineal tomado a lo largo de la longitud de la flecha, la cual atraviesa la matriz y los carburos eutécticos a los extremos.

En la Figura 4.15, el conteo graficado en la parte superior nos indica el perfil de composición del cobre, níquel, molibdeno y cromo a lo largo de la longitud de la flecha.

De lo anterior se puede resaltar que el cromo se encuentra en mayor proporción en el carburo eutéctico así como el molibdeno, sin embargo no se observa una diferencia clara en el número de conteos del níquel y el cobre, ambos elementos tienen una distribución similar, cabe señalar que el cobre puede ser utilizado como sustituto del níquel en estas aleaciones, por lo tanto se realizó otro barrido lineal sobre la longitud de la flecha que se muestra en la fotomicrografía de la Figura 4.16, la cual pasa sobre el carburo eutéctico.



**Figura 4.16** Micrografía que muestra la parte donde se obtuvo el barrido lineal de la Figura 4.17 de la muestra con cobre.



**Figura 4.17** Barrido lineal del cobre tomado a lo largo de la longitud de la flecha, cruzando sobre un carburo eutéctico.

Como se aprecia en el barrido lineal de la Figura 4.17, el conteo para el cobre disminuye notablemente en la zona del carburo y como se mencionó anteriormente su distribución se mantiene prácticamente uniforme sobre la matriz. Sin embargo, no se descarta una posible segregación parcial de este elemento a la interfase carburo/austenita, tal como se ha observado en hierros nodulares, donde se segrega a la interfase grafito/austenita.

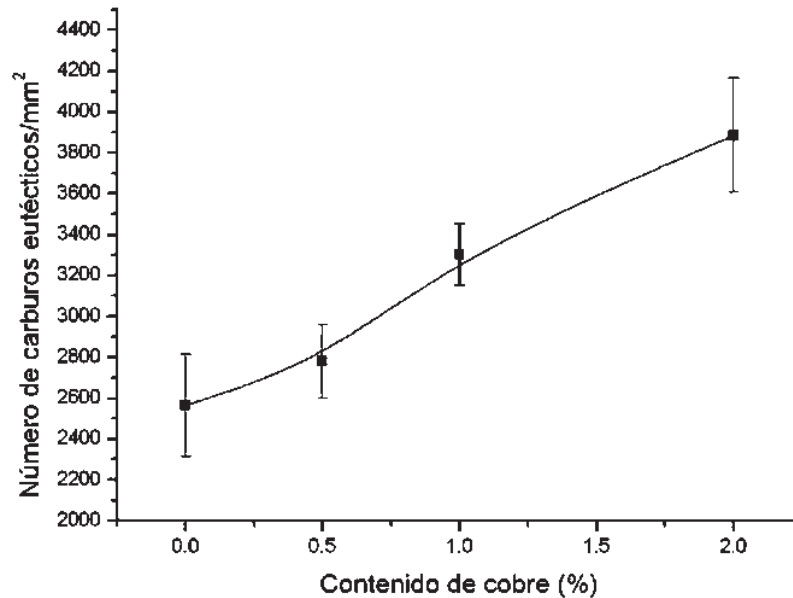
También es importante analizar el efecto que el cobre pudiera tener sobre el carburo eutéctico. La fase carburo eutéctico es de gran importancia en las propiedades de este tipo de aleaciones; la medición del volumen de carburo eutéctico para las 4 diferentes composiciones se muestra en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2 Volumen de carburos eutécticos para las muestras con 0, 0.5, 1 y 2% en peso de cobre.**

Hierro sin cobre	Hierro con 0.5% de cobre	Hierro con 1.0% de cobre	Hierro con 2.0% de cobre
26.5 %	27 %	27.5 %	26.5 %

Se sabe que el cobre aumenta la solubilidad del carbono en la austenita [4], por lo tanto se podría esperar una disminución del volumen de carburos eutécticos, lo cual no fue observado ya que los resultados de la cuantificación de carburos eutécticos muestras muy poca variación uno respecto de otro conforme incrementa el contenido de cobre. Por lo tanto el volumen es prácticamente constante considerando el porcentaje de error que puede tener la técnica utilizada.

Sin embargo la distribución del carburo eutéctico tiene cambios notables, aún cuando el volumen permanece prácticamente constante, el número de éstos es notablemente mayor conforme incrementa el contenido de cobre en las diferentes aleaciones, esto se traduce en una mayor discontinuidad en los carburos eutécticos, lo anterior concuerda con observaciones de Choi y colaboradores [9] en hierros con mayor contenido de cobre. La Figura 4.18 muestra el número de carburos eutécticos por  $\text{mm}^2$  que se presentan en los diferentes hierros. De esta gráfica es claramente observado un aumento en el número de carburos a medida que aumenta el contenido de cobre. Esto indica que el cobre causa una modificación en el proceso de solidificación eutéctica.



**Figura 4.18** Número de carburos eutécticos por milímetro cuadrado en función del contenido de cobre.

Este efecto modificante en el carburo eutéctico está basado necesariamente en la segregación de los elementos adicionados, ya que los elementos que pueden funcionar como modificantes deben presentar una muy baja solubilidad al menos en una de las dos fases eutécticas, lo cual causa segregación parcial en la interfase. Con base en ello, algunos autores [60-64] han propuesto mecanismos para explicar el cambio en morfología de los carburos en hierros blancos.

Una suposición general es la explicada por Li y Smith [62]. Como el coeficiente de partición de estos elementos es muy bajo en al menos una fase, 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 baja solubilidad 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 más pequeñas. Otro mecanismo es el cambio en la fase que lidera el crecimiento durante la

solidificación eutéctica, que generalmente es el carburo en hierros 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 la fase líder, que crece más libre, es la que determina el crecimiento de la fase tardía. Respecto a esto, Liang y Su [63] reportaron que la adición de 0.5% de tierras raras en hierros blancos con bajo cromo, 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 [60] 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.

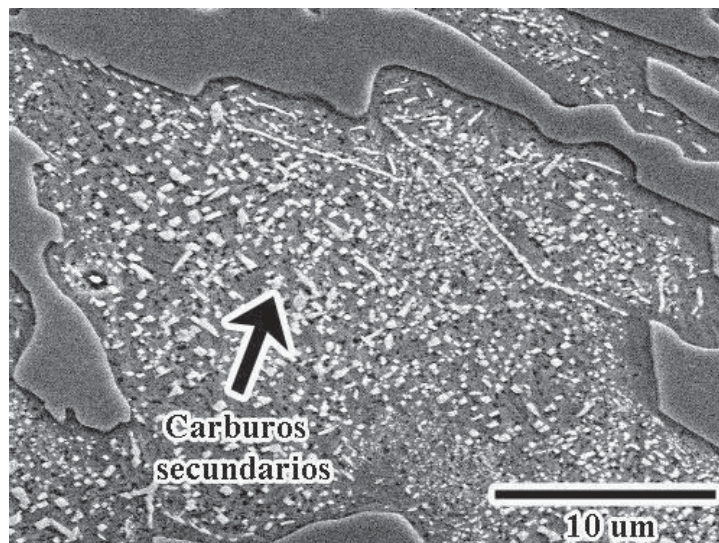
De acuerdo a lo anterior, podemos afirmar que la presencia de cobre en la interfase carburo-matriz es la responsable de limitar el crecimiento de la fase carburo y así obtener un mayor número de estas partículas, siendo el volumen de carburos constante. Una situación similar ha sido ya reportada para el silicio por Bedolla-Jacuinde y Rainforth [65] en un hierro alto-cromo. En ese trabajo se observó un aumento en el número de carburos a medida que el contenido de silicio aumentó hasta 2%. Ellos concluyeron que este efecto se debió al hecho de que el silicio disminuye la solubilidad de carbono en la austenita y a una probable segregación parcial de silicio a la interfase carburo/austenita.

### 4.3 ESTRUCTURA DEL HIERRO DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

Durante el tratamiento térmico de desestabilización, se presentaron una serie de cambios en la microestructura del material, las fases presentes son las mismas que en el material en condiciones de colada, solo que la proporción ahora es diferente, lo cual es función de la temperatura y el tiempo de exposición en el tratamiento térmico.

Las fases que se presentaron son austenita, martensita, carburo  $M_7C_3$  y carburo  $M_2C$ . La principal diferencia que se presenta es que ahora existe en mayor proporción la fase martensita comparado con las muestras en condiciones de colada en las cuales su fracción de volumen es de un 2 a un 5%. Este volumen incrementa con el tiempo de permanencia en el tratamiento de desestabilización, excepto en los hierros tratados a  $1050^{\circ}C$  donde la fase austenita fue estabilizada como se verá posteriormente.

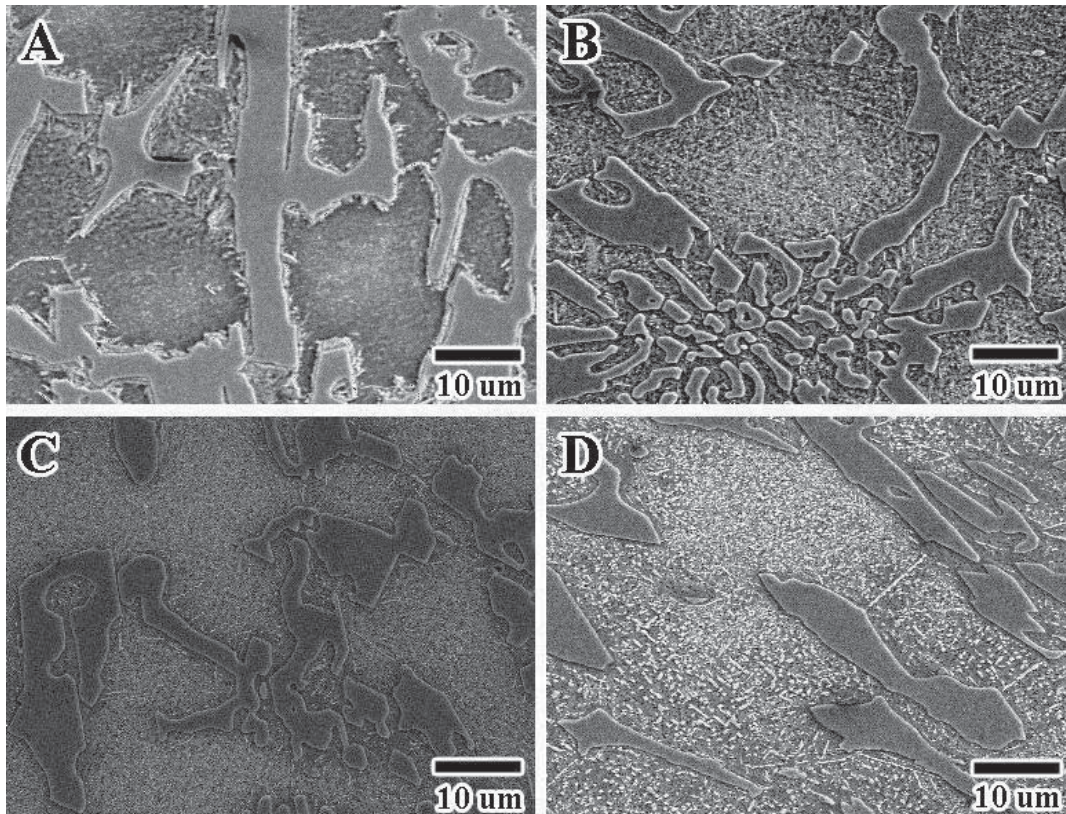
La Figura 4.19 muestra la microestructura del hierro blanco después del tratamiento térmico donde se pueden distinguir los carburos secundarios precipitados en la matriz después de ser tratada térmicamente por 480 minutos a  $850^{\circ}C$  y templada en agua.



**Figura 4.19** Microestructura después del tratamiento térmico de desestabilización de una muestra con 1% de cobre y tratada térmicamente a  $850^{\circ}C$  por 480 minutos.

### 4.3.1 Número y diámetro promedio de partículas precipitadas

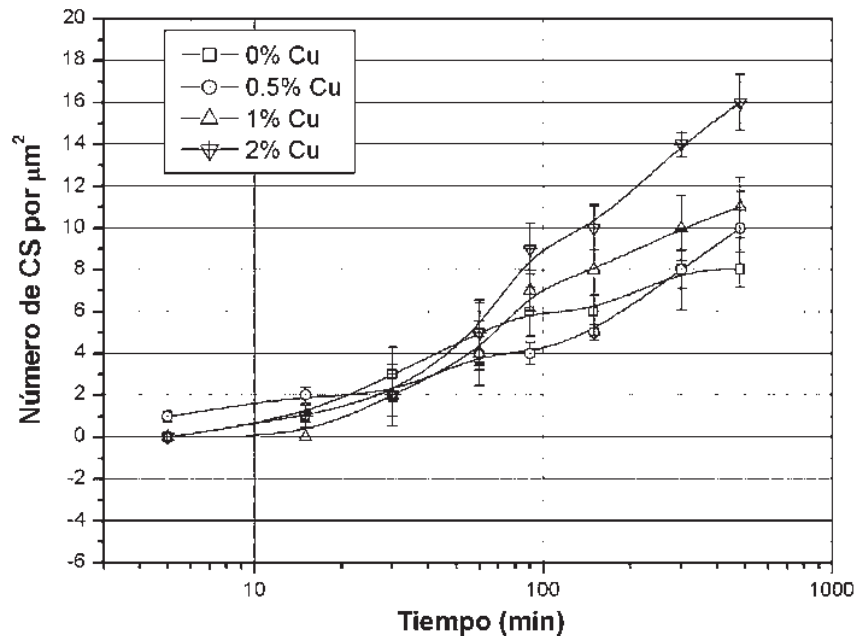
La Figura 4.20 muestra una secuencia de micrografías del hierro con 1% de cobre tratada térmicamente a 850°C durante 15, 60, 150 y 480 minutos para las figuras A, B, C y D, respectivamente. Se observa la evolución de los carburos secundarios conforme aumenta el tiempo de exposición en el tratamiento térmico.



**Figura 4.20** Micrografías de las muestras con 1% de cobre tratadas térmicamente a 850°C durante 15, 60, 150 y 480 minutos.

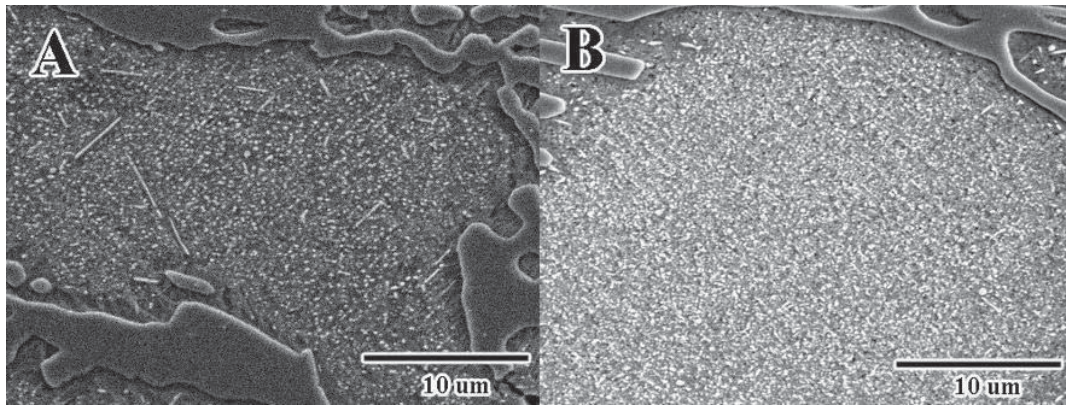
La Figura 4.21 muestra el número de carburos promedio por micrómetro cuadrado para el tratamiento a 850°C en función del tiempo de exposición. El número de precipitados incrementa con el tiempo de permanencia de forma general para las muestras tratadas térmicamente a 850°C, esto es debido a que a esta temperatura la velocidad de difusión para alcanzar el equilibrio es baja y la precipitación continúa hasta los tiempos más largos. Por lo tanto, como se mostró en la Figura 4.20, en las microestructuras de las aleaciones tratadas térmicamente a 850°C se observó una distribución de carburos secundarios de tamaño muy pequeño.

El incremento en el contenido de cobre provocó un retraso en la precipitación de carburos secundarios a tiempos cortos, como se muestra en la figura 4.21. Esto se debe a que el cobre estabiliza la fase austenita de acuerdo con Krishnadev y Sudan (ver J.W. Choi, 1992) [9].



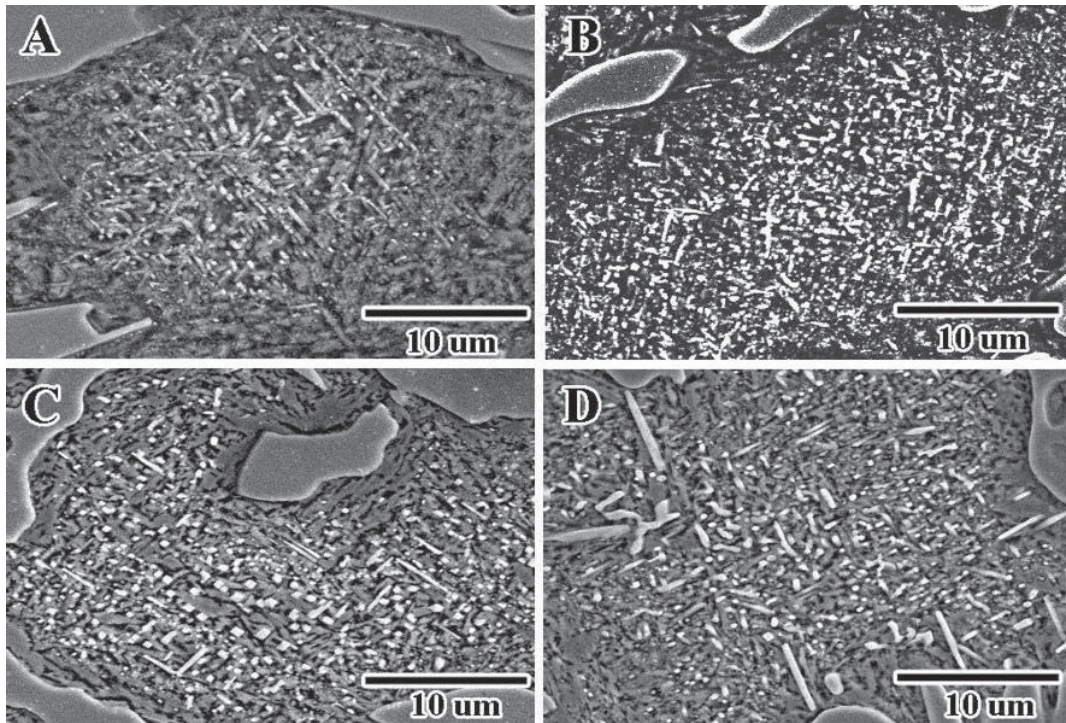
**Figura 4.21** Número de carburos secundarios promedio por  $\mu\text{m}^2$  para el tratamiento a  $850^\circ\text{C}$  y los diferentes tiempos de exposición.

De la Figura 4.21 se observa un notable incremento en el número de carburos secundarios conforme incrementa el tiempo en las muestras con mayor contenido de cobre. Este efecto es atribuido a la capacidad del cobre de disminuir la difusión del carbono en la austenita, por lo tanto los elementos que forman los precipitados (Cr y C) son expulsados de la matriz durante el tratamiento de desestabilización y debido a la presencia del cobre se desplazan distancias más cortas. Investigadores como Choi y colaboradores [9] reportan la presencia de cobre en los carburos secundarios, por lo tanto es posible que el cobre actúe como nucleante. La figura 4.22 muestra la comparación entre 2 muestras tratadas a  $850^\circ\text{C}$  durante 480 minutos. La Figura 4.22(A) corresponde a la muestra sin cobre y la Figura 4.22(B) a la muestra con 2% de cobre; se observa el notable incremento en el número de precipitados.



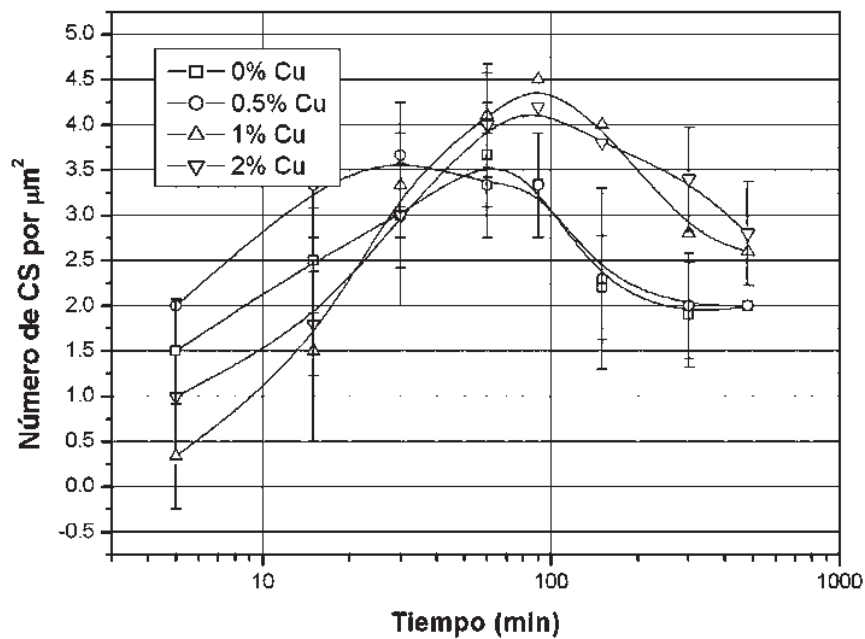
**Figura 4.22** Micrografías comparativas tratadas térmicamente por 480 minutos a 850°C, donde se observa el efecto del cobre. (A) sin cobre ;(B) 2% Cu.

En la Figura 4.23 se observa una secuencia de micrografías del hierro con 1% de cobre tratada térmicamente a 950°C y tiempos de 15, 60, 150 y 480 minutos para las figuras A, B, C y D, respectivamente. Se observa, al igual que en el tratamiento a 850°C, un incremento en la precipitación de carburos secundarios con el incremento en el tiempo de exposición.



**Figura 4.23** Micrografías de las muestras con 1% de cobre tratadas térmicamente a 950°C durante 15, 60, 150 y 480 minutos.

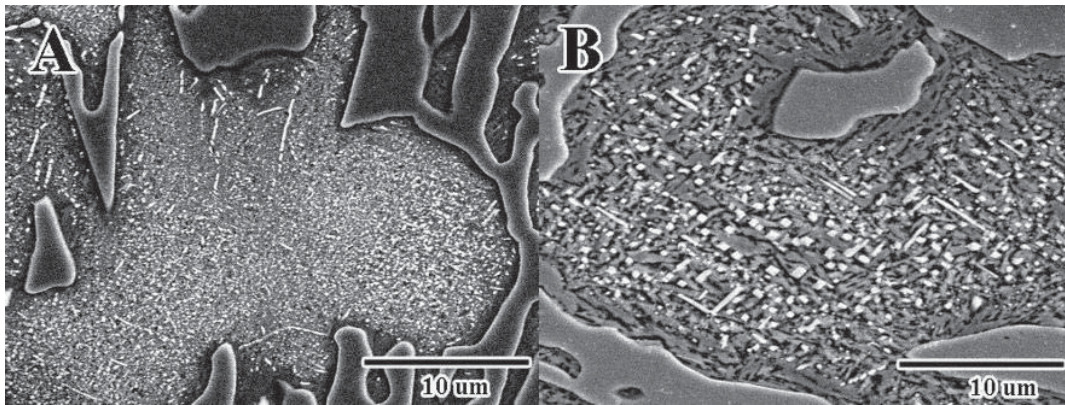
A la temperatura de 950°C el número de carburos secundarios por unidad de área alcanza un máximo a 90 minutos y después disminuye, lo cual se muestra en la Figura 4.24. Esto se debe a que la precipitación se lleva a cabo por fenómenos de nucleación y crecimiento. Lo primero que ocurre es la formación de partículas de un cierto tamaño el cual depende de la temperatura de tratamiento para después dar lugar al crecimiento de las mismas, este crecimiento puede darse también a expensas de la disolución de partículas más pequeñas, sobre todo cuando la matriz alcanza cierto equilibrio. Por lo tanto, en el tratamiento a 950°C después de 90 minutos no hay un incremento en el número de carburos secundarios, solo el engrosamiento de los presentes.



**Figura 4.24** Número de carburos secundarios promedio por  $\mu\text{m}^2$  para el tratamiento a 950°C y los diferentes tiempos de exposición.

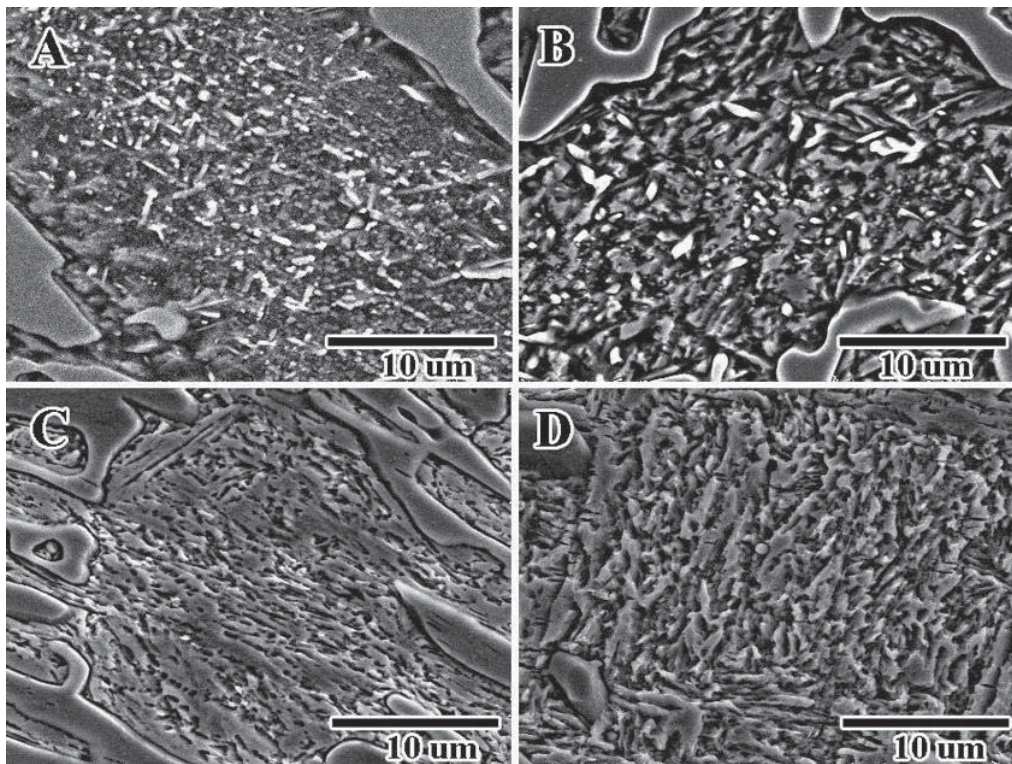
A la temperatura de 950°C el retraso en la precipitación también es observado con el incremento en el contenido de cobre. Conforme incrementa la temperatura, la precipitación se da en tiempos más cortos, ya que al tratarse de un proceso térmicamente activado es favorecido por la temperatura. Este incremento en la temperatura acelera el proceso de difusión de los elementos disueltos en la matriz.

El efecto mencionado se muestra en la Figura 4.25 donde se observan los carburos precipitados para 2 muestras de la misma composición. La Figura 4.25(A) corresponde a la muestra tratada térmicamente a 850°C y la Figura 4.25(B) fue tratada a 950°C; se puede observar la disminución del número de precipitados pero un incremento en el tamaño debido a una mayor difusión.



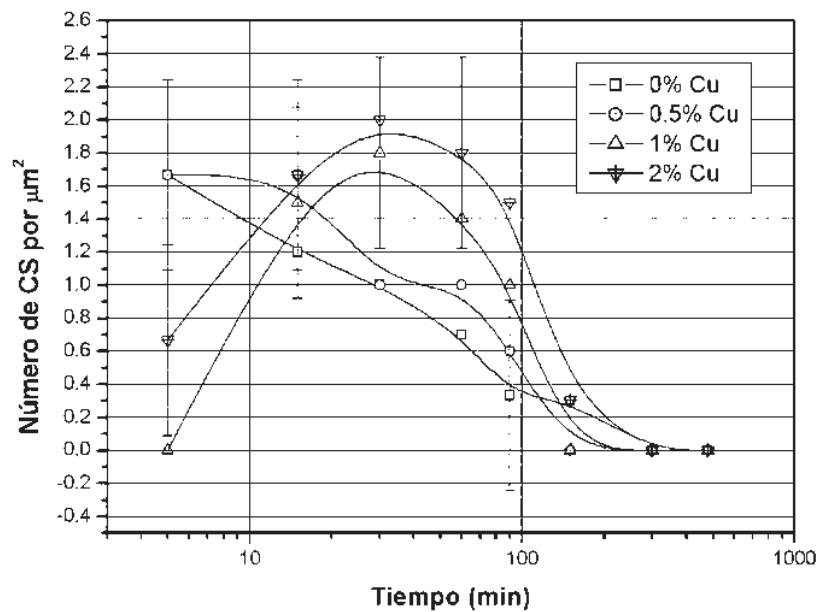
**Figura 4.25** Micrografías comparativas con 1% de cobre tratadas térmicamente por 300 minutos. A) 850°C; B) 950°C.

La Figura 4.26 muestra una secuencia de micrografías de la muestra con 1% de cobre tratada térmicamente a 1050°C y tiempos de 15, 60, 150 y 480 minutos para las figuras A, B, C y D, respectivamente. Se observa que el volumen de carburos secundarios incrementa para tiempos cortos, pero después de 60 minutos de tratamiento la fracción de volumen disminuye y se observa una matriz libre de carburos secundarios para tiempos largos de exposición.



**Figura 4.26** Micrografías de las muestras con 1% de cobre tratadas térmicamente a 1050°C durante 15, 60, 150 y 480 minutos.

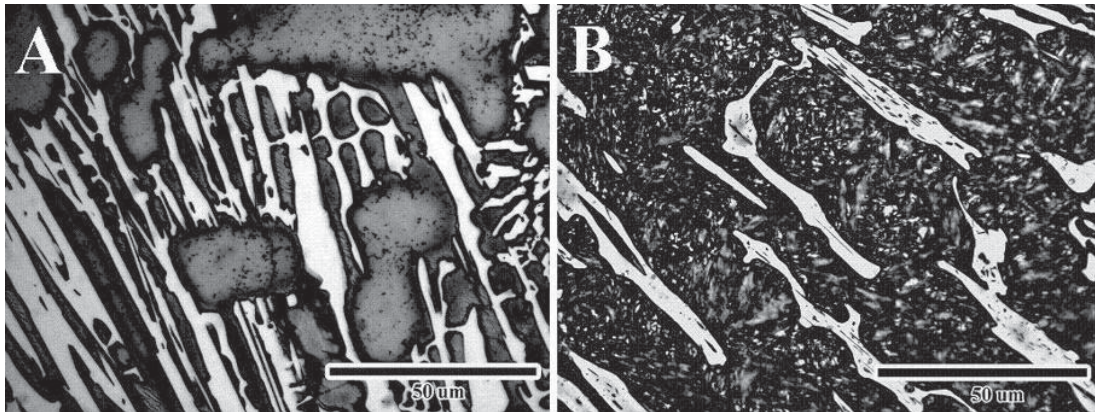
En la Figura 4.27 se observa que a 1050°C la precipitación se da desde tiempos muy cortos y los carburos formados se disuelven a tiempos largos.



**Figura 4.27** Número de carburos secundarios promedio por  $\mu\text{m}^2$  para el tratamiento a 1050°C y los diferentes tiempos de exposición.

A 1050°C y tiempos mayores a 300 minutos la presencia de carburos secundarios es prácticamente nula; es posible que la concentración de equilibrio de carbono en la austenita sea igual o superior al contenido de carbono que se encuentra disuelto en la aleación.

En apoyo a la aseveración anterior se presenta como evidencia la figura 4.28 donde se observa disolución de carburos eutécticos, lo cual no ha sido reportado por otros investigadores, ya que según Tabrett [1] los carburos eutécticos no son afectados a las temperaturas de tratamiento de desestabilización.

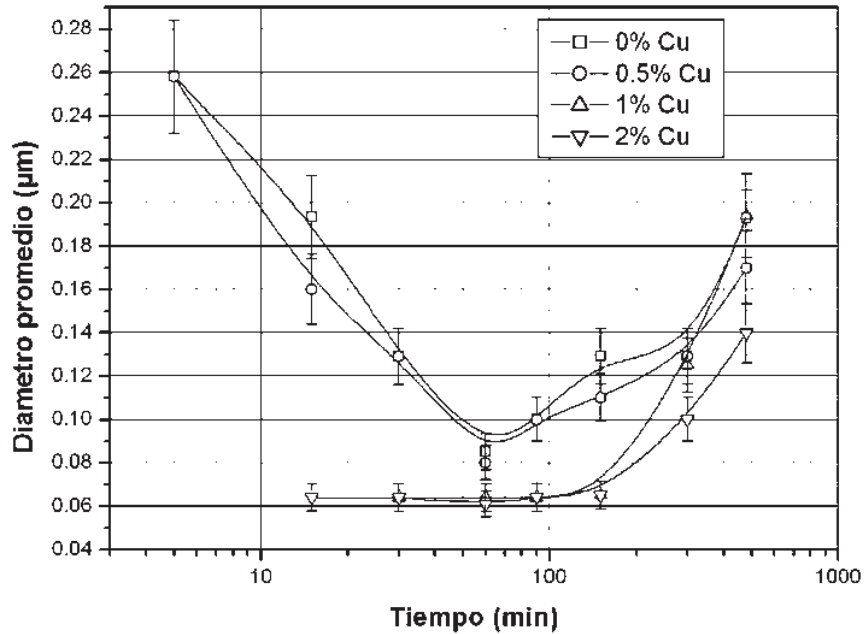


**Figura 4.28** Muestra con 2% de cobre (A) en condiciones de colada y (B) tratada térmicamente a 1050°C por 480 minutos. Note la disminución del volumen de carburos para el hierro tratado térmicamente.

Es posible que los carburos secundarios observados en los tiempos menores a 300 minutos hayan precipitado durante el calentamiento, favorecidos por la segregación producto del proceso de solidificación, pero estos se disuelven a tiempos largos cuando se alcanza la composición de equilibrio de carbono y cromo en la austenita. Cabe señalar que las muestras con mayor contenido de cobre, toman mayor tiempo para homogenizar la estructura, motivo por el cual se pueden apreciar carburos secundarios para tiempos de permanencia entre 15 y 150 minutos.

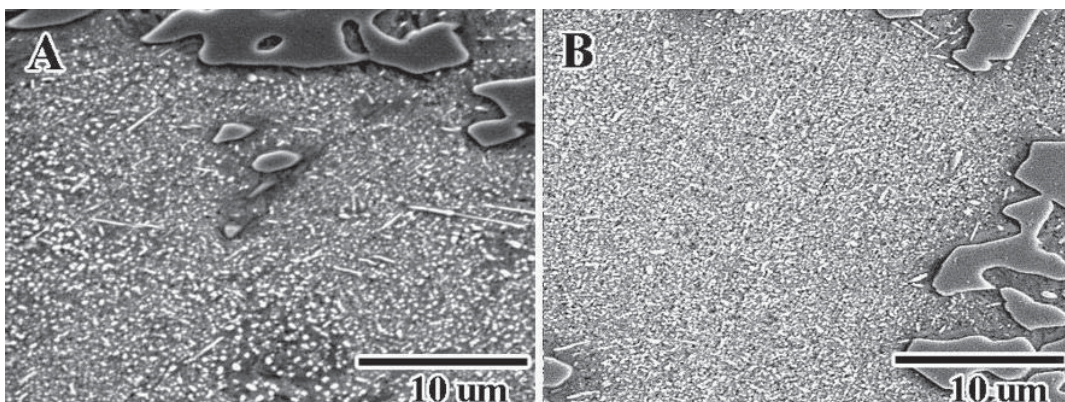
La causa por la cual al incrementar la temperatura de tratamiento disminuye la precipitación de carburos secundarios se explica por medio del diagrama Fe-C. La fase austenita puede disolver una mayor cantidad de carbono conforme incrementa la temperatura hasta el eutéctico, esto disminuye la cantidad de carbono que puede ser expulsado para formar carburos secundarios.

La Figura 4.29 se muestra el diámetro promedio de los carburos precipitados en función del tiempo de exposición para el tratamiento a 850°C. En la gráfica se observa que el diámetro cambia en función del contenido de cobre.



**Figura 4.29** Diámetro promedio de carburos precipitados a 850°C en función del tiempo de tratamiento.

Las muestras con mayores contenidos de cobre presentan diámetros muy pequeños en comparación con las muestras de menor contenido, esto se observa en las micrografías mostradas en la Figura 4.30



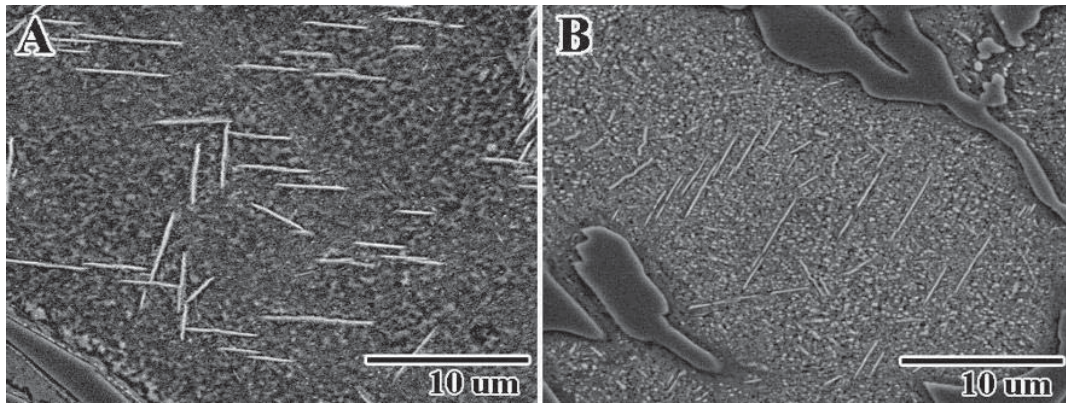
**Figura 4.30** Micrografías comparativas tratadas a 850°C por 480 minutos. A) sin cobre; B) 2% cobre.

Continuando con la Figura 4.29 se observa que en las muestras con menor contenido de cobre los carburos secundarios precipitan a tiempos cortos; solo se observan algunas partículas grandes de diámetros entre 0.20 y 0.25  $\mu m$ . Después el diámetro promedio disminuye debido a la precipitación de partículas de menor tamaño hasta llegar a 150 minutos donde el diámetro promedio es de 0.129  $\mu m$ . Posterior a ello las partículas comienzan su crecimiento hasta llegar a un diámetro entre 0.17 y 0.19 micras.

Por el contrario las muestras con contenidos de cobre de 1 y 2%, a tiempos mayores de 15 minutos presentan partículas precipitadas de diámetros muy pequeños de alrededor de 0.06  $\mu m$ . La precipitación en estas muestras se da en toda la matriz y de manera uniforme. Las partículas comienzan su crecimiento en tiempos mayores a 150 minutos; este efecto es atribuido a la capacidad del cobre de disminuir la difusión del carbono en la austenita. La disminución en la difusión produce que los elementos expulsados de la matriz se desplazan distancias más cortas. Como anteriormente se mencionó ha sido reportado por algunos investigadores como Choi y colaboradores [9] la presencia de cobre en los carburos secundarios, por lo tanto es posible que el cobre actúe como nucleante ya que se presenta un mayor número de precipitados y de menor tamaño.

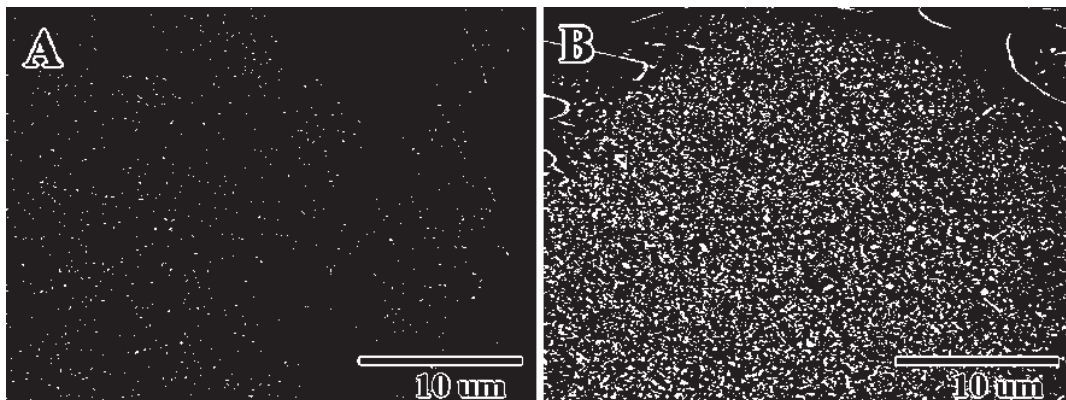
La grafica de la Figura 4.29 que muestra el diámetro promedio para las muestras tratadas térmicamente a 850°C puede causar confusión debido a la disminución del diámetro promedio en las muestras de menor contenido de cobre, ya que el diámetro promedio disminuye conforme incrementa el tiempo. Esto es debido a que a tiempos cortos solo se observa la presencia de pocos carburos y de diámetro relativamente grande; conforme incrementa el tiempo precipitan mas carburos de diámetro menor, lo que hace disminuir el valor del diámetro promedio.

La Figura 4.31 se muestran las micrografías (A) y (B), las cuales corresponden a las muestras sin adición de cobre tratadas térmicamente por 15 y 150 minutos respectivamente. En la micrografía de la Figura 4.31(B) el diámetro promedio disminuye debido a la precipitación de nuevas partículas de menor tamaño.



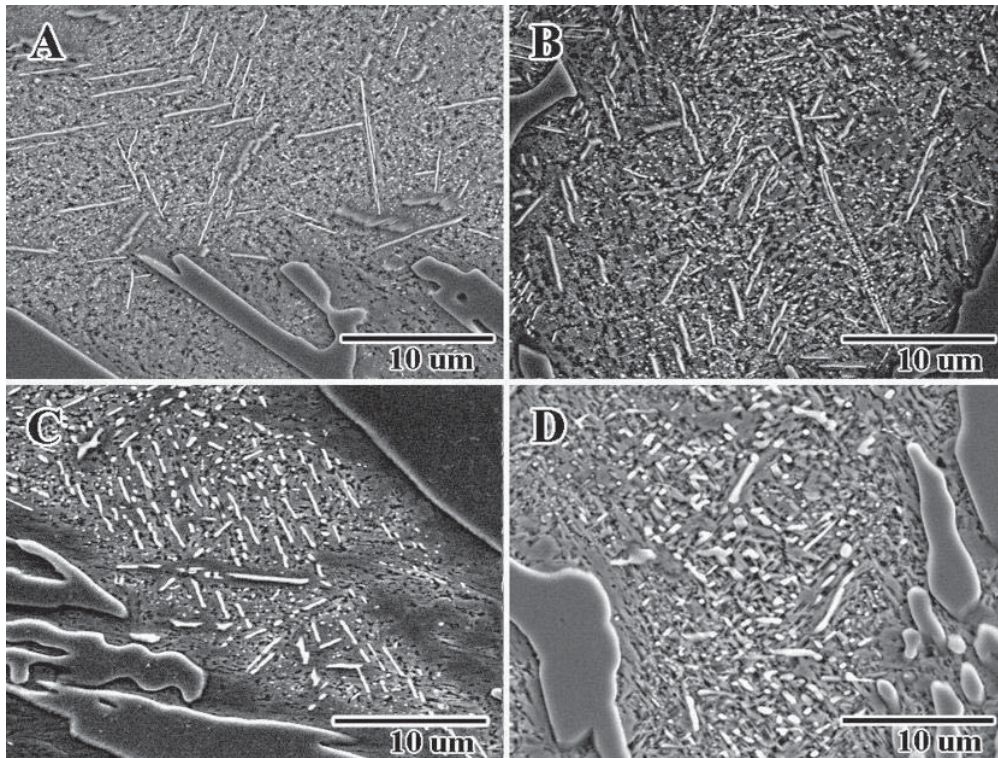
**Figura 4.31** Micrografías de las muestras sin cobre tratadas térmicamente durante 15 y 150 minutos respectivamente.

Por otra parte las muestras con 1 y 2% de cobre muestran un incremento en el diámetro promedio con el incremento en el tiempo, ya que el crecimiento es más uniforme. Esto se ilustra en las micrografías A y B de la Figura 4.32 ambas con 2% de cobre y tiempos de exposición de 150 y 480 minutos, respectivamente.

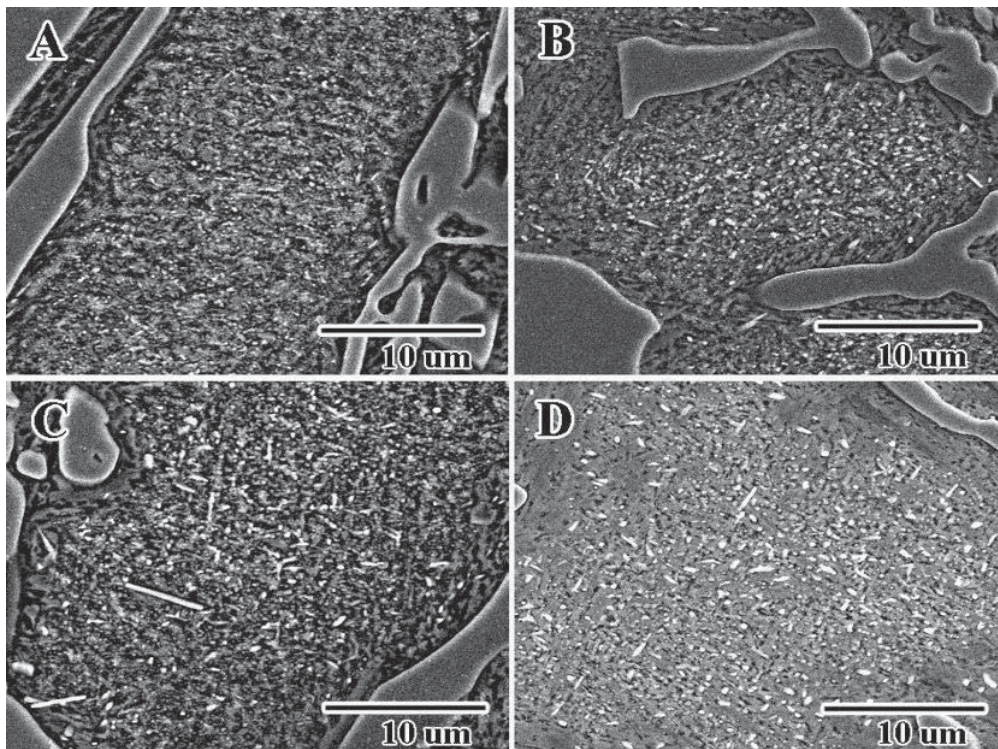


**Figura 4.32** Micrografías comparativas con 2% de cobre que muestran el incremento del diámetro de los CS respecto al tiempo de exposición, A)150 minutos, B) 480 minutos.

Las Figuras 4.33 y 4.34 muestran una secuencia de micrografías de las muestras tratadas a 950°C donde se observa el crecimiento de los precipitados para tiempos de 15, 60, 150 y 480 minutos, las muestras de las micrografías mostradas en la Figura 4.33 no contienen cobre y las de la Figura 4.34 contienen un 2% de cobre.



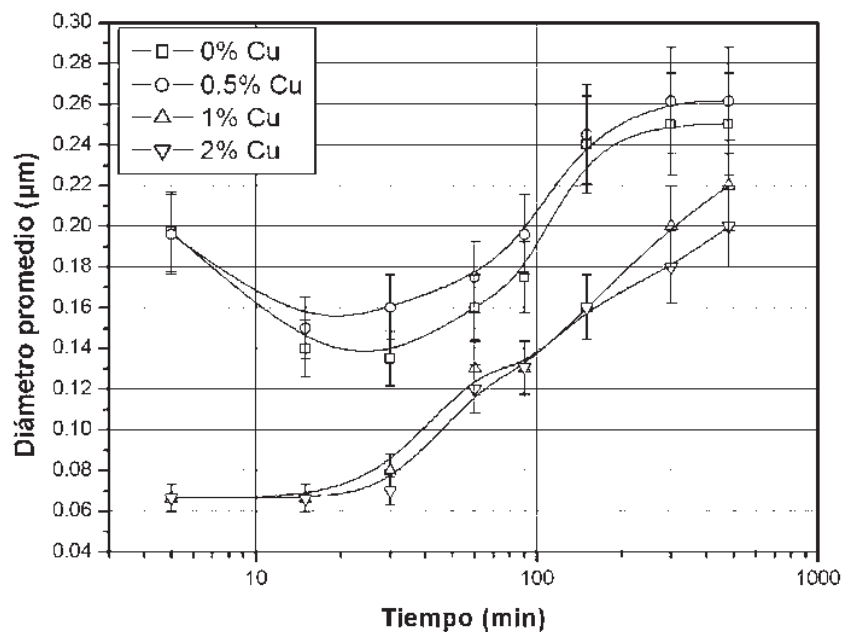
**Figura 4.33** Micrografías de las muestras sin cobre, tratadas térmicamente a 950°C por tiempos de 15, 60, 150 y 480 minutos para las muestras A, B, C y D, respectivamente.



**Figura 4.34** Micrografías de las muestras con 2% de cobre, tratadas térmicamente a 950°C por tiempos de 15, 60, 150 y 480 minutos para las muestras A, B, C y D, respectivamente.

El diámetro promedio de los carburos precipitados a 950°C se muestra en la grafica 4.35. Se observa que el diámetro incrementa con el aumento en el tiempo de exposición. Las muestras con 1 y 2% de cobre aún muestran un ligero retraso en el crecimiento de los carburos como se observa en las micrografías 4.33A y 4.34<sup>a</sup>. La muestra con 2% de cobre muestra un menor número de precipitados y de menor diámetro.

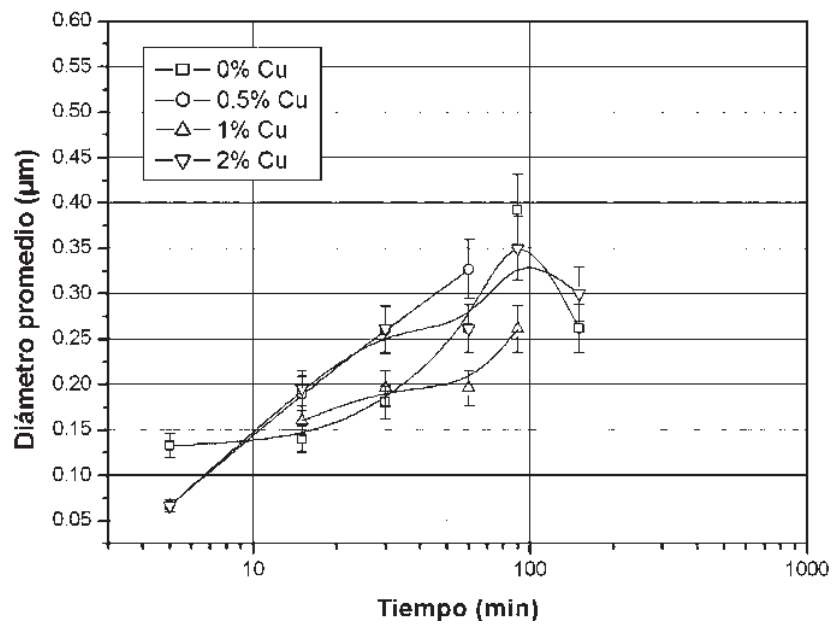
El diámetro es considerablemente mayor al que se presentó en el tratamiento a 850°C, esto debido a que conforme incrementa la temperatura, los elementos que precipitan de la matriz pueden desplazarse distancias más largas y formar carburos de mayor tamaño debido a una mayor difusión, por lo tanto, los carburos alcanzan un diámetro promedio de hasta 0.262 $\mu\text{m}$  en los tiempos más largos de tratamiento. El diámetro promedio es notablemente mayor en comparación con el tratamiento a 850°C, en el cual el diámetro máximo promedio alcanzado a 480 minutos fue de 0.19  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.35** Diámetro promedio de carburos precipitados a 950°C en función del tiempo de tratamiento.

En el tratamiento a 1050°C el diámetro promedio resultó notablemente mayor. Sin embargo a tiempos mayores de 300 minutos la matriz está prácticamente libre de precipitados, como se mostró en las micrografías C y D de la Figura 4.26 tratadas por tiempos de 150 y

480 minutos respectivamente. Los resultados de la medición del diámetro se muestran en la Figura 4.36.

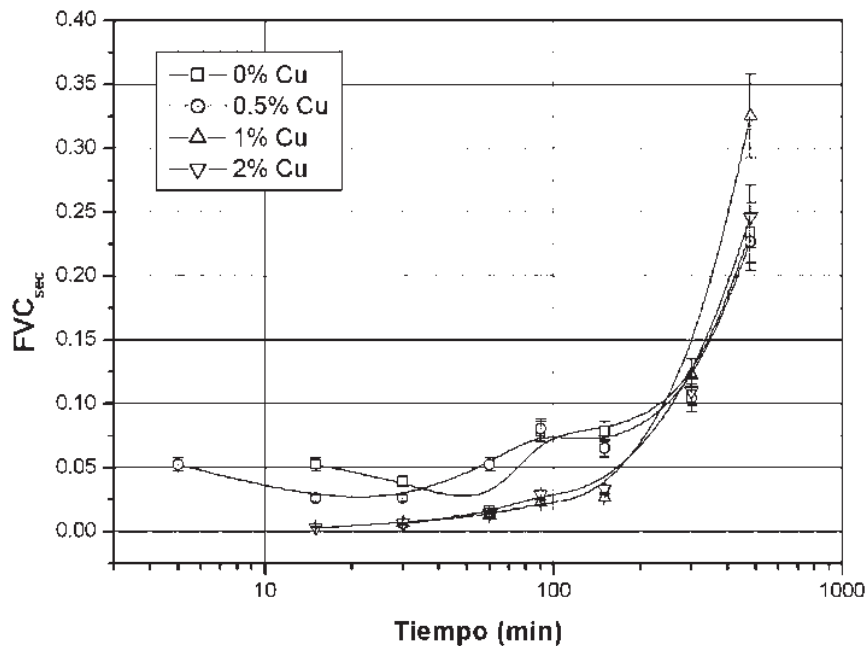


**Figura 4.36** Diámetro promedio de carburos precipitados a  $1050^{\circ}\text{C}$  en función del tiempo de tratamiento.

### 4.3.2 Fracción volumétrica de carburos secundarios

En función de las mediciones del número y diámetro de los carburos precipitados formados, se realizó el cálculo de la fracción de volumen de carburos secundarios ( $FVC_{sec}$ ). Los resultados se presentan a continuación.

La  $FVC_{sec}$  de las muestras tratadas térmicamente a  $850^{\circ}\text{C}$  se muestra graficada en función del tiempo en la Figura 4.37. Se observa que la fracción de volumen de carburos precipitados incrementa con el tiempo de exposición en el tratamiento térmico para las cuatro composiciones diferentes. Se aprecia también que a tiempos cortos el volumen de carburos secundarios es menor en las muestras con mayor contenido de cobre. Para tiempos mayores a 150 minutos las muestras con mayor contenido de cobre incrementan la  $FVC_{sec}$ .



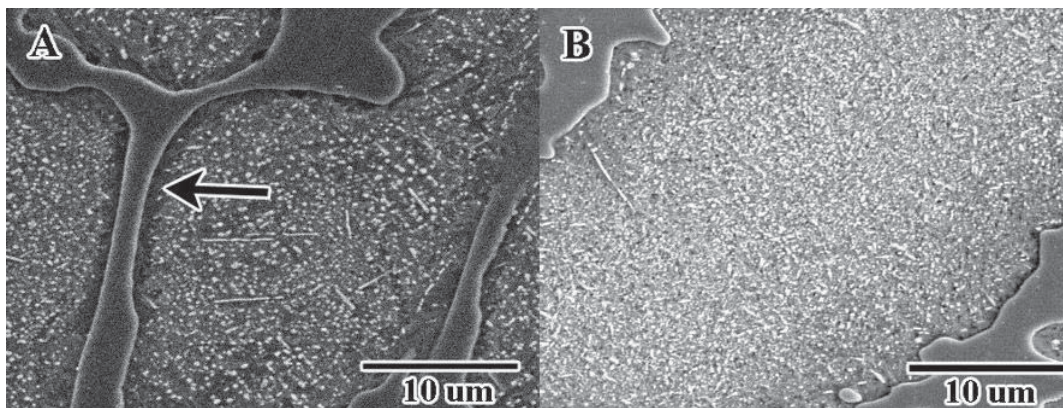
**Figura 4.37** Fracción de volumen de carburos secundarios en función del tiempo de exposición a  $850^{\circ}\text{C}$  para las diferentes composiciones.

El volumen máximo medido fue de 32.5% para la muestra con 1% de cobre, y para la muestra sin cobre el volumen máximo fue de 23.5%. Esto concuerda con los resultados obtenidos por A Bedolla y colaboradores [23] la cual fue de 27% en un hierro blanco 2.6% C y 17% Cr, sin la adición de cobre.

Es posible que los resultados de la medición de  $FVC_{sec}$  para las muestras con menor contenido de cobre haya sido influenciada por la

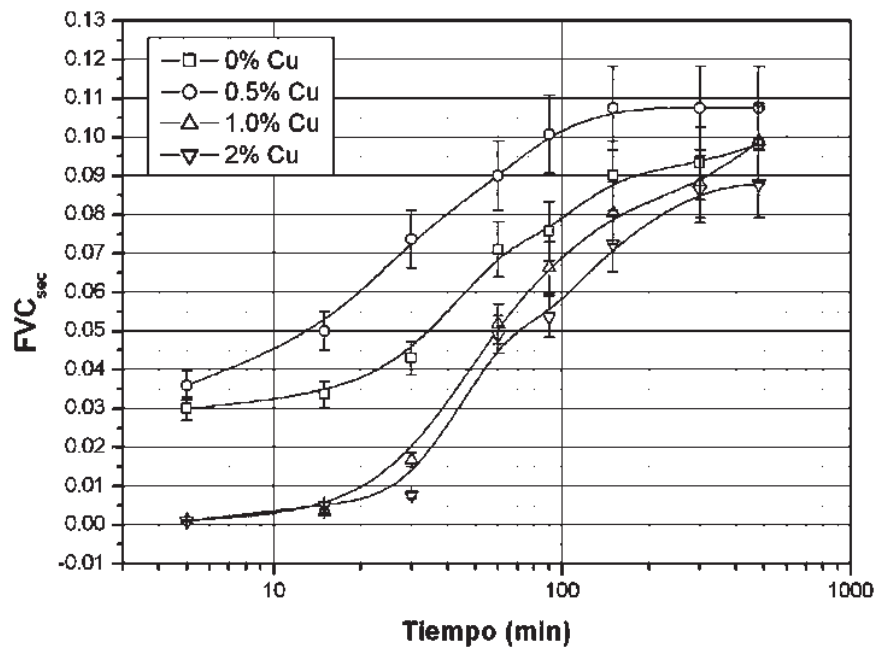
migración de carbono y cromo para el engrosamiento del carburo eutéctico, por lo tanto la  $FVC_{sec}$  medida fue menor.

En la micrografía de la Figura 4.38A se observa una franja libre de carburos secundarios en la vecindad con el carburo eutéctico. Esta banda se encuentra empobrecida en cromo y carbono, lo cual ha sido también observado por Duppin y colaboradores [26] en algunos hierros alto-cromo. Por el contrario en las muestras con mayor contenido de cobre no se observa este fenómeno, el cual es atribuido a la capacidad del cobre de disminuir la difusión del carbono en la austenita y formar una barrera para la difusión.



**Figura 4.38** Muestras tratadas durante 480 minutos a 850°C. (A) sin cobre; (B) con 2% de cobre. La flecha señala la franja empobrecida en cromo y carbono libre de carburos secundarios.

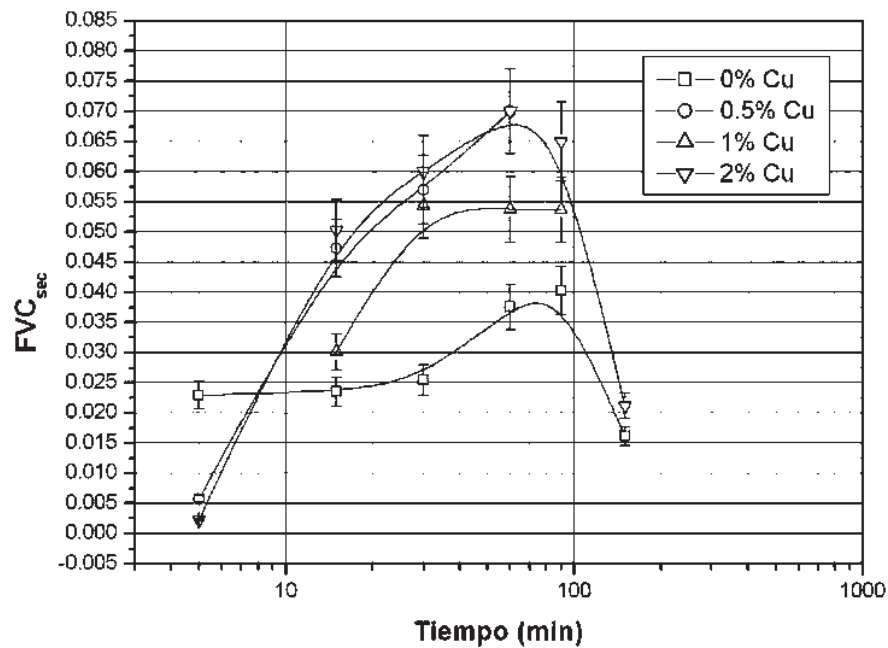
En la Figura 4.39 se muestran los resultados de la medición de la fracción de volumen de los carburos secundarios para el tratamiento a 950°C. Los resultados muestran un incremento en la fracción de volumen conforme incrementa el tiempo.



**Figura 4.39**  $FVC_{sec}$  en función del tiempo de exposición a  $950^{\circ}\text{C}$  para las diferentes composiciones.

Se aprecia que la  $FVC_{sec}$  incrementa más rápidamente que en el tratamiento a  $850^{\circ}\text{C}$ , ya que con el incremento en la temperatura tenemos una mayor difusión. Sin embargo el volumen máximo alcanzado es mucho menor; esto es ocasionado por una mayor solubilidad del carbono en la austenita que disminuye la precipitación.

La Figura 4.40 corresponde a la medición de la  $FVC_{sec}$  para el tratamiento a  $1050^{\circ}\text{C}$ . La  $FVC_{sec}$  se ve disminuida por el incremento en la solubilidad del carbono en la austenita, por lo tanto es notablemente menor comparada con las dos temperaturas anteriores. Además a tiempos mayores de 300 minutos se observa que la precipitación es casi nula.



**Figura 4.40** Fracción de volumen de carburos secundarios en función del tiempo de exposición a 1050°C para las diferentes composiciones.

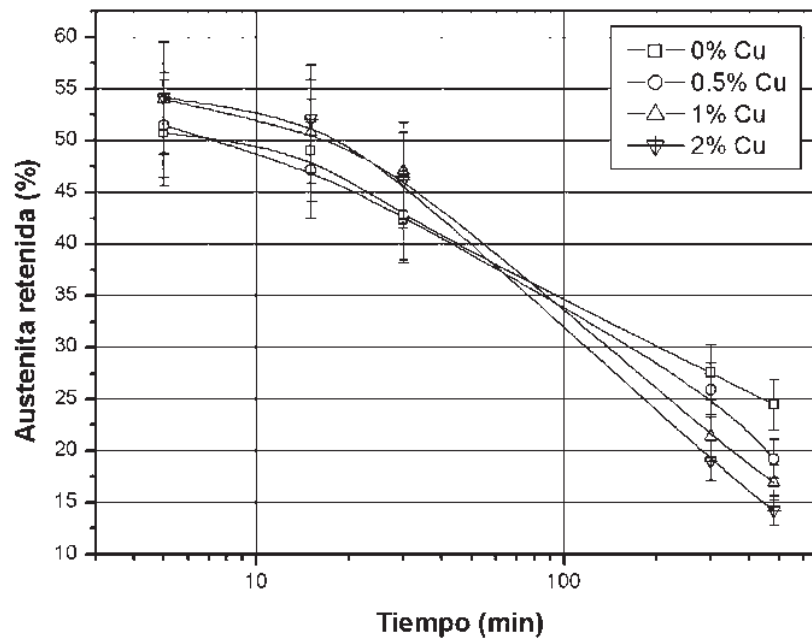
En general conforme incrementa la temperatura se observa una menor precipitación, ya que de acuerdo al diagrama Fe-C, la fase austenita puede disolver un mayor contenido de carbono a mayor temperatura, hasta el eutéctico. Esto se ve reflejado en la disminución del volumen de carburos secundarios precipitados. Por el contrario a menor temperatura, la capacidad de la fase austenita para disolver carbono es menor, por lo que hay una mayor cantidad de carbono a precipitar, lo cual se refleja en un mayor contenido de carburos.

### 4.3.3 Fracción de volumen de austenita retenida

Los resultados de la medición de austenita retenida después de tratamiento térmico son mostrados en las Figuras 4.41, 4.42 y 4.43 para las temperaturas de 850, 950 y 1050°C, respectivamente.

En general todas las muestras tratadas a 850°C por 480 minutos muestran valores muy bajos de austenita retenida.

El incremento en el tiempo de exposición a esta temperatura da lugar a una mayor precipitación de carburos secundarios, por lo tanto disminuye el volumen de austenita retenida, ya que conforme incrementa el tiempo de tratamiento la matriz se ve más disminuida en aleantes, lo cual incrementa el volumen de material que se transforma a martensita durante el posterior enfriamiento.

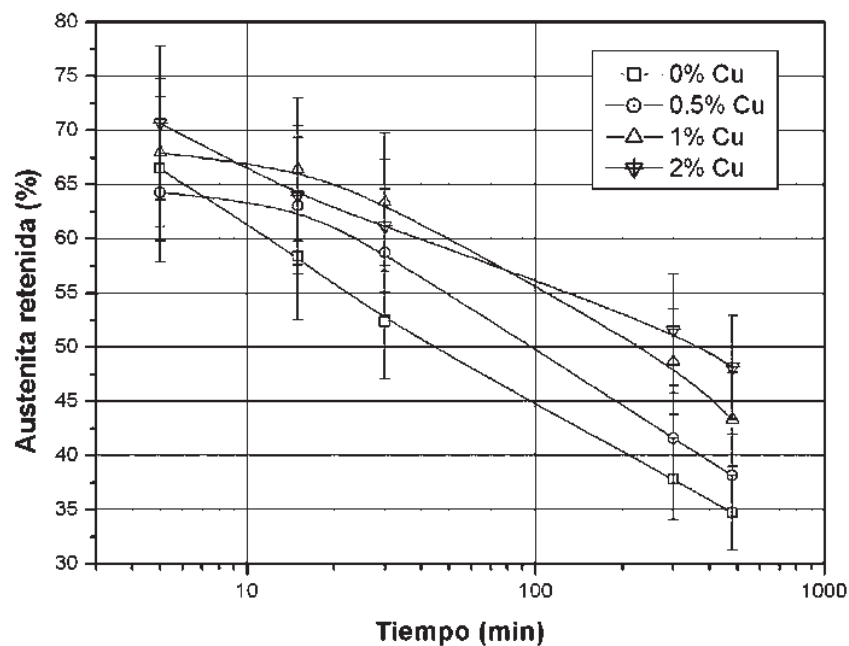


**Figura 4.41** Fracción de volumen de austenita retenida en función del tiempo para el tratamiento a 850°C.

Como fue mencionado anteriormente, la precipitación de carburos secundarios empobrece en carbono y cromo, principalmente, la fase austenita durante el tratamiento térmico [21]. Esta disminución de aleantes en la matriz causa un aumento en la temperatura  $M_s$  por lo que se pueden obtener estructuras martensíticas.

La misma tendencia puede ser observada en la Figura 4.42 la cual corresponde al tratamiento térmico a 950°C. Sin embargo a esta

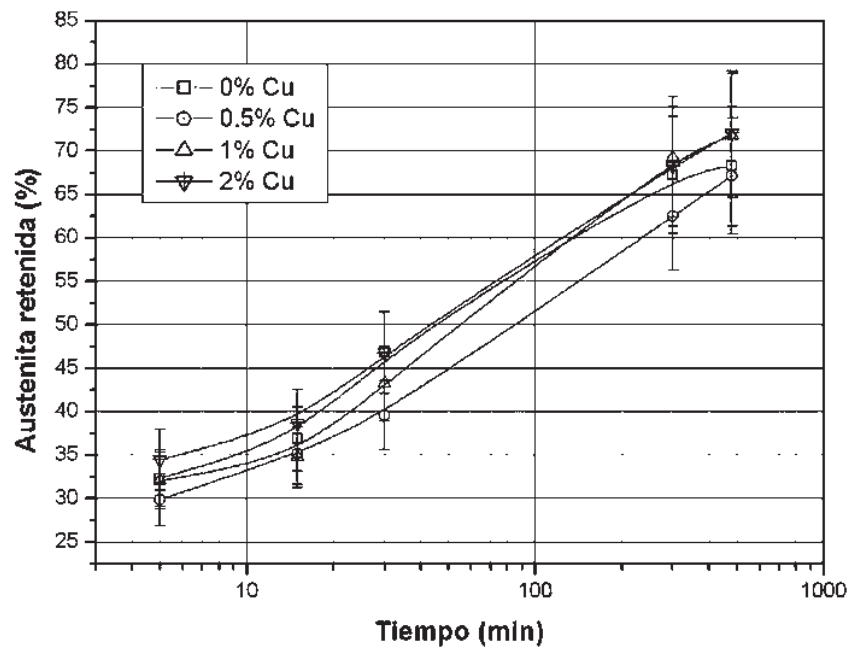
temperatura hay un mayor volumen de austenita retenida comparada con el tratamiento a 850°C. Esto se explica mediante el uso del diagrama hierro carbono, donde a mayor temperatura la austenita puede disolver mayor cantidad de carbono, ocasionando una menor precipitación de carburos secundarios. Por lo tanto, al incrementar la temperatura se tiene una mayor cantidad de cromo y carbono disuelto en la matriz, esto da como resultado que la temperatura Ms sea más baja que en la aleación tratada térmicamente a 850°C, obteniendo así un mayor volumen de austenita retenida a temperatura ambiente. Esto ha sido ampliamente reportado por varios investigadores [3,22,23,66].



**Figura 4.42** Fracción de volumen de austenita retenida en función del tiempo para el tratamiento a 950°C.

La fracción de volumen de austenita retenida disminuye conforme incrementa el tiempo de exposición para las cuatro composiciones, por lo tanto el menor volumen de austenita retenida se presenta en el tiempo máximo de 480 minutos. En la Figura 4.24 mostrada en subtema 4.3.1 se observa que el número de carburos secundarios disminuye pero la precipitación de elementos de la matriz continúa dando lugar al crecimiento de las partículas ya existentes, por lo tanto la austenita residual disminuye debido al empobrecimiento de cromo y carbono de la matriz que eleva la temperatura Ms transformándose a martensita durante el enfriamiento.

En gráfica de la Figura 4.43 donde se muestra la fracción de volumen de austenita residual en el hierro tratado a 1050°C, se observa que el volumen de austenita se incrementa conforme aumenta el tiempo de permanencia en el tratamiento térmico. Esto también se explica debido a que conforme incrementa la temperatura de tratamiento se tiene una mayor disolución de cromo y carbono en la austenita, los cuales estabilizan la matriz. Por lo tanto la estructura austenítica permanece estable durante el enfriamiento debido al alto contenido de aleantes disueltos de acuerdo con Kim [21].

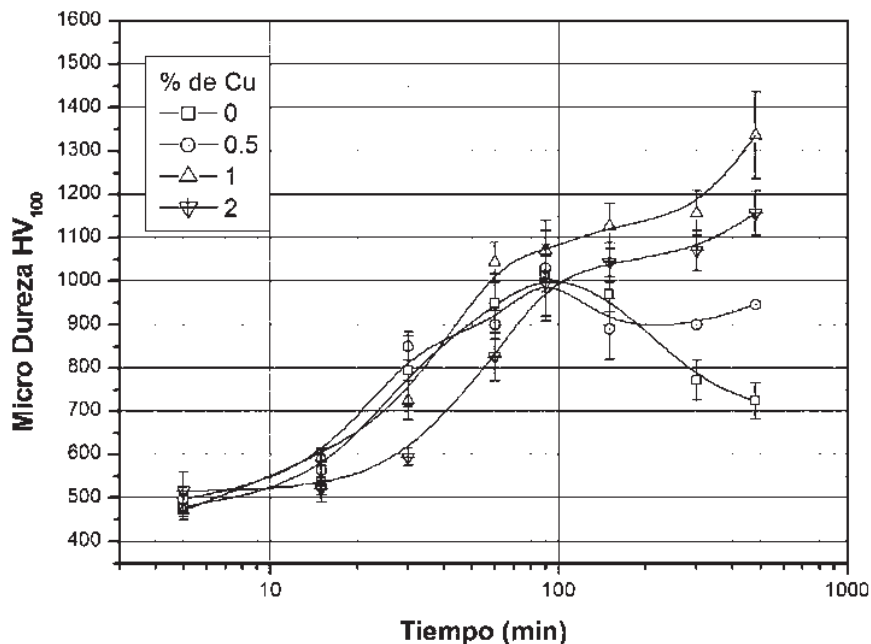


**Figura 4.43** Fracción de volumen de austenita retenida en función del tiempo para el tratamiento a 1050°C.

#### 4.4 MICRODUREZA DE LA MATRIZ DESPUÉS DEL TRATAMIENTO

La Figura 4.44 muestra los valores de microdureza obtenidos para la matriz del hierro después del tratamiento térmico. A la temperatura de 850°C, para un tiempo de tratamiento de 5 minutos, prácticamente las cuatro composiciones comienzan en 500 HV<sub>100</sub>, la microdureza incrementa para todas las composiciones con el incremento en el tiempo. Las muestras con menor contenido de cobre alcanzan un máximo endurecimiento a 90 minutos, logrando durezas entre 1017 y 1030 HV<sub>100</sub>. Para tiempos mayores a 150 minutos la dureza disminuye, ya que los carburos secundarios comienzan a crecer y disminuyen en número.

Por otra parte, las muestras con mayor contenido de cobre continúan endureciéndose, esto debido a que en estas muestras inicia el proceso de precipitación de manera más lenta. Los carburos son de tamaño muy pequeño y uniformemente distribuidos; por lo tanto alcanzan durezas de hasta 1336 HV<sub>100</sub> en la matriz del hierro.



**Figura 4.44** Microdureza Vickers de la matriz del hierro en función del tiempo de exposición en el tratamiento térmico a 850°C.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el incremento en los valores de microdureza a medida que incrementa el tiempo de tratamiento se explica por la precipitación de carburos secundarios que endurecen la matriz y el aumento en el contenido de martensita. La disminución de la dureza después 150 minutos en las muestras con menor contenido de cobre, se atribuye al engrosamiento de los carburos, ya que para tiempos largos de exposición existe una gran difusión de elementos, lo cual genera el crecimiento de carburos a partir de la disolución de otros. Además se atribuye a la formación de martensita de bajo contenido de carbono debido a la baja solubilidad del carbono en la austenita y la alta precipitación. Los carburos secundarios presentes en las muestras tratadas a  $950^{\circ}\text{C}$  son de mucho mayor tamaño a los observados a  $850^{\circ}\text{C}$ , y aunque hay una menor precipitación la dureza es apenas ligeramente menor a la obtenida a  $850^{\circ}\text{C}$ , además, a  $850^{\circ}\text{C}$  la dureza de la matriz disminuye drásticamente después de 90 minutos en las muestras con menor contenido de cobre debido a la formación de martensita de bajo contenido de carbono, este fenómeno ha sido reportado por Maratray [16] y A.E. Karantzalis [24] (0.31 Ni, 0.47 Cu), ambos obtienen una menor dureza a baja temperatura.

En el tratamiento a  $950^{\circ}\text{C}$  este fenómeno no sucede debido a una menor precipitación por lo tanto la dureza se mantiene entre de 900 y 950  $\text{HV}_{100}$ . En el caso de las muestras con mayor contenido de cobre la precipitación es más lenta, pero las partículas que precipitan son de menor tamaño. Esta precipitación se prolonga hasta tiempos muy largos dando como resultado una matriz saturada de finos carburos secundarios uniformemente distribuidos de tamaño muy pequeño que incrementan la dureza de la matriz.

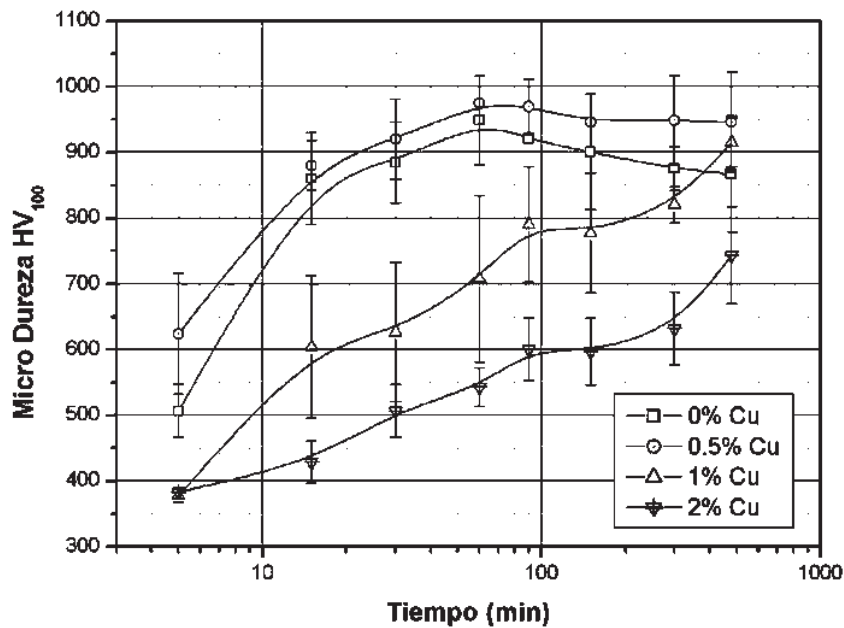
El efecto descrito es atribuido a la adición del cobre, el cual como se mencionó anteriormente, disminuye la difusión del carbono en la austenita, provocando que los elementos que precipitan de la matriz se desplacen distancias más cortas. Algunos investigadores como Choi y colaboradores [9], han reportado la presencia del cobre en los carburos secundarios, por lo que se cree que el cobre puede estar actuando como nucleante provocando un notable incremento en el número de precipitados.

En la Figura 4.45 se presentan los resultados de la microdureza de la matriz para el tratamiento de  $950^{\circ}\text{C}$  donde se observa un pico para las muestras con los menores contenidos de cobre a 60 minutos y a los 90

minutos para las muestras con mayor contenido de cobre, los cuales coinciden con los máximos en el número de carburos secundarios precipitados. Posteriormente la dureza de la matriz tiene un ligero decremento, producto del crecimiento de estas partículas. A tiempos mayores la microdureza aumenta debido al incremento en el volumen de martensita.

El valor máximo de dureza se obtuvo en las muestras con menor contenido de cobre alcanzando un máximo de 975 HV<sub>100</sub> para un tiempo de 60 minutos en la muestra con 0.5% de Cu,

El efecto del cobre ya no es observado, aún cuando se tiene un mayor número de precipitados en las muestras con mayor contenido de cobre, debido a que con el incremento con la temperatura se tiene una mayor difusión, por lo que las partículas precipitadas crecen rápidamente disminuyendo la dureza de la matriz.

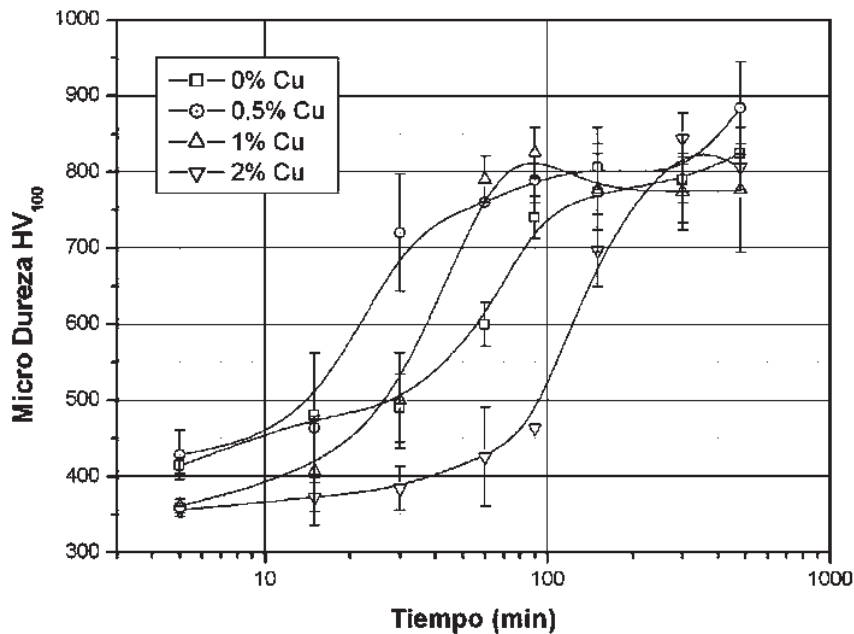


**Figura 4.45** Microdureza Vickers de la matriz del hierro en función del tiempo de exposición en el tratamiento térmico a 950°C.

La disminución en dureza de la matriz respecto al tratamiento a 850°C se debe a que la cantidad de carburos precipitados es menor, ya que la fase austenita retiene en solución mayores contenidos de carbono y cromo. Al incrementar la temperatura de tratamiento se observó la formación de un menor número de núcleos y de mayor tamaño, debido al incremento en la difusión, lo que permite a los átomos viajar mayores distancias. Esto provocó que el endurecimiento debido a la precipitación de estas partículas fuera menor.

La menor precipitación de carburos secundarios respecto al tratamiento a 850°C implicó un mayor contenido de austenita retenida en la estructura lo que también contribuyó a una menor dureza de la matriz.

La Figura 4.46 corresponde a las mediciones de microdureza en la matriz del hierro tratado a 1150°C. En este caso se presentó un fenómeno que no ha sido reportado por otros investigadores; la microdureza de la matriz incrementó con el tiempo de permanencia.



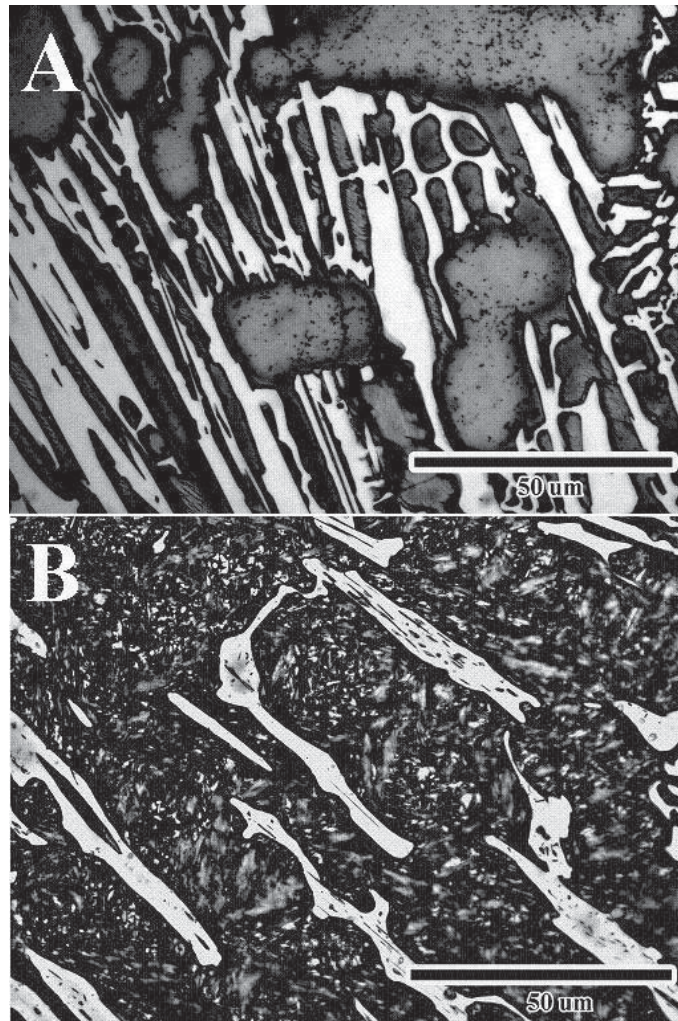
**Figura 4.46** Microdureza Vickers de la matriz del hierro en función del tiempo de exposición en el tratamiento térmico a 1050°C.

El volumen de austenita residual fue incrementando en función del tiempo, por lo tanto, a tiempos largos de exposición no se presentan carburos secundarios precipitados, por lo que se esperaría que la dureza disminuyera. Sin embargo el endurecimiento fue por solubilidad sólida debido a la disolución de parte del carburo eutéctico.

A 1050°C la máxima dureza de la matriz fue de 884 HV<sub>100</sub> para la muestra con 0.5% de cobre tratada por 480 minutos. A tiempos cortos las muestras con mayor contenido de cobre muestran menores valores de microdureza, ya que al igual que en las temperaturas anteriores se observa un retraso en la precipitación de carburos secundarios. Sin embargo a tiempos largos la diferencia no es notable ya que todas las

muestras presentan una matriz casi completamente austenítica ausente de carburos secundarios endurecida por solubilidad sólida de elementos como cromo y carbono principalmente.

El fenómeno explicado anteriormente se observa en la Figura 4.47. En este caso una estabilización de la fase austenita a tiempos largos condujo a una estructura libre de carburos secundarios, la cual fue endurecida por solución sólida de elementos como carbono, cromo y molibdeno provenientes de la disolución del carburo eutéctico.



**Figura 4.47** Muestra con 2% de cobre tratada térmicamente a 1050°C por 480 minutos donde se observa la disolución parcial del carburo eutéctico.

## V. CONCLUSIONES

Se observó una mayor discontinuidad en el carburo eutéctico en condiciones de colada conforme incrementó el contenido de cobre debido a la presencia de cobre en la interfase carburo-matriz, lo cual limita el crecimiento de la fase carburo.

El menor diámetro de carburos secundarios, así como una distribución más uniforme se presentó en las muestras con mayores contenidos de cobre tratadas térmicamente a 850°C. Esto debido a que el cobre disminuye la difusión del carbono en la austenita y puede estar actuando como nucleante.

El número de carburos secundarios por  $\mu m^2$  fue incrementando con el tiempo para la temperatura de 850°C, ya que a esta temperatura la difusión es relativamente baja, prolongándose la precipitación hasta tiempos largos. Para la temperatura de 950°C el número de partículas llega a su máximo entre 60 y 90 minutos, para después comenzar su crecimiento. Esto debido al incremento en la difusión producto de la temperatura.

El porcentaje de austenita retenida disminuye conforme incrementa el tiempo de exposición y disminuye la temperatura de tratamiento para las muestras tratadas a 850°C y 950°C, ya que la precipitación de carburos secundarios disminuye la matriz en aleantes como cromo y carbono, incrementando la temperatura  $M_s$  de inicio de la transformación martensítica. Por lo tanto la matriz disminuida en aleantes se transforma a martensita durante el posterior enfriamiento.

En el tratamiento a 1050°C el volumen de austenita retenida incrementa conforme incrementa el tiempo de exposición, debido a una mayor solubilidad del carbono en la austenita. Para tiempos mayores a 150 minutos la matriz es prácticamente austenítica ausente de carburos secundarios y se aprecia disolución parcial del carburo eutéctico, por lo que se cree que la concentración de equilibrio de carbono en la austenita a esta temperatura es igual o mayor al contenido de carbono que se encuentra disuelto en la aleación.

El tratamiento de desestabilización a 850°C presenta los valores más altos de microdureza en la matriz, ya que al disminuir la temperatura donde la austenita es estable, disminuye la solubilidad del carbono en ella promoviendo así una mayor precipitación de carburos secundarios dispersos que endurecen la matriz. Además la disminución de aleantes para la formación de carburos secundarios incrementa la temperatura de inicio de la transformación martensítica  $M_s$  produciendo un mayor volumen de martensita después del enfriamiento.

La microdureza a 950°C fue menor que la máxima alcanzada a la temperatura de 850°C. Esto se debe a una mayor solubilidad del carbono en la austenita, lo cual disminuye el volumen de carburos secundarios precipitados. Sin embargo la dureza máxima se alcanza en menor tiempo debido a una mayor difusión.

La microdureza en la matriz del hierro tratado a 1050°C incrementa respecto del tiempo. Sin embargo el endurecimiento se da debido a la disolución parcial del carburo eutéctico, lo cual endurece la matriz por solubilidad sólida, y no a la formación de carburos secundarios.

## **RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS PARA EL TRABAJO FUTURO**

Realizar un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión para corroborar la presencia de cobre en el interior de los carburos secundarios precipitados durante el tratamiento térmico ya que creemos que el cobre actúa como nucleante, así como conocer con mayor precisión su distribución en la interfase austenita-carburo eutéctico.

**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.**

- [1] 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.
- [2] G. Laird, R. Gundlach and K. Rohrig, 2000, American Foundry Society, "Abrasion Resistant Cast Iron Handbook" Edited by Karen E. Frink, p. 20-47
- [3] 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.
- [4] ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons and Steels, *Metals Handbook*, 9<sup>th</sup> Ed., vol. 1, 1985, p. 23-159
- [5] F. Maratray, "Choice of Appropriate Compositions for Chromium-Molybdenum White Irons", *AFS Transactions*, 1971, vol.79, p. 121-124.
- [6] S. H. Avner, "Introducción a la Metalurgia Física", 2da Ed, 1974, p 420-456.
- [7] 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
- [8] O.N. Dogan, J.A. Hawk, and G. Laird II, "Solidification Structure and Abrasion Resistance of High Chromium White Irons", *Metallurgical and Materials Transactions A*, June 1997, vol. 28, no. 6, p. 1315-1327.
- [9] 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.

[10] C.Y. Kung and J.J. Rayment, "An Examination of the Validity of Existing Empirical Formulae for the Calculation of Ms Temperature", Metallurgical Transactions, 1982, 13A, p.328-331.

[11] 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.

[12] 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.

[13] G.L. Powell and P.G. Lloyd, Comment on "Effect of  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  Transformation on Fracture Behaviour of Cast Ferritic Stainless Steels", Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, vol. 31, p. 1283-1284.

[14] J.T.H. Pearce, "Structure and Wear Performance of Abrasion Resistant Chromium White Cast Irons", AFS Transactions, 1984, vol. 92, p. 599-621.

[15] A. Bedolla, B. Hernández, L. Bejar, "SEM Study on the  $M_7C_3$  Carbide Nucleation During Eutectic Solidification of High-Chromium White Irons, Metallkd, 2005, p. 1380-1385.

[16] F. Maratray and A. Poulalion, "Austenite Retention in High Chromium White Irons", AFS Transactions, 1982, vol. 90, p. 795-804.

[17] R.L. Pattyn, "Heat Treatment of High-Cr White Irons", AFS Transactions, 1993, vol. 101, p. 161-167.

[18] I.R.Sare and B.K. Arnold, "The Effect of Heat Treatment on the Gouging Abrasion Resistance of Alloy White Cast Irons", Metallurgical and Materials Transactions A, February 1995, vol. 26, No. 2, p. 357-370.

[19] 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.

[20] O.N. Dogan and J.A. Hawk, "Effect of Retained Austenite on Abrasion Resistance of High-Cr White Cast Irons", AFS Transactions, 1997, vol. 105, p. 167-174.

[21] 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.

[22] M. Kuwano, K. Ogi, A. Sawamoto and K. Matsuda, "Studies on Precipitation Process of Secondary Carbides in High-Chromium Cast Iron", AFS Transactions, 1990, vol. 98, p. 725-734.

[23] A. Bedolla-Jacuinde, L. Arias and B. Hernández, "Kinetics of Secondary Carbides Precipitation in a High-Chromium White Iron", Journal of Materials Engineering and Performance, 2003, Volume 12(4), p. 371-382.

[24] A.E. Karantzalis, A. Lekatou and E. Diavati, "Effect of Destabilization Heat Treatments on the Microstructure of High-Chromium Cast Iron: A Microscopy Examination Approach, Journal of Materials Engineering and Performance, 2008, volume 18, No. 8, p. 1078-1085

[25] SK. Yu and Cr. Loper Jr., "The effect of Molybdenum, Copper, and Nickel on the Pearlitic and Martensitic Hardenability of Ductile Cast Irons" AFS Transactions, 1988, vol. 96, p. 811-822.

[26] P. Duppin, J. Saverna, and J.M. Schissler, "A Structural Study of Chromium White Cast Iron", AFS Transactions, 1982, vol. 90, p. 711-718.

[27] Jun Wang, C. Li, H. Liu, H. Yang, B. Shen, S. Gao and S. Huang, "The Precipitation and Transformation of Secondary Carbides in a High Chromium Cast Iron", Materials Characterization, 2006, vol.56, p.73-78

[28] Z. Sun, R. Zuo, C. Li, B. Shen, J. Yan and S. Huang, "TEM Study on Precipitation and Transformation of Secondary Carbides in 16Cr-

1Mo–1Cu White Iron Subjected to Subcritical Treatment”, *Materials Characterization*, 2004, vol. 53, p. 403-409.

[29] H. Liu, J Wang, B. Shen, H. Yang, S. Gao and S. Huang, “Influence of Secondary Carbide Precipitation and Transformation on Abrasive Resistance of a 3Cr15Mo1V1.5”, *Journal of University of Science and Technology Beijin*, 2007, vol. 14(3), p.231-235.

[30] J. Wang, R. Zuo , Z. Sun , C. Li, H. Liu, H. Yang, B. Shen and S. Huang, “Influence of Secondary Carbides Precipitation and Transformation on Hardening Behavior of a 15 Cr–1 Mo–1.5 V White Iron”, *Materials Characterization*, 2005, vol. 55, p. 234-240.

[31] D. Hetzner and W. Geertruyden, “Crystallography and Metallography of Carbides in High Alloy Steels”, *Materials Characterization*, 2008, vol. 59, p. 825-841.

[32] J. Janovec, M. Svoboda, A. V’yrostková and A. Kroupa, “Time–Temperature–Precipitation Diagrams of Carbide Evolution in Low Alloy Steels”, *Materials Science and Engineering A*, 2005, vol. 402, p.288–293.

[33] H. Andrén, S. Karagoz, Cai Guangjun, L. Lundin and H. Fischmeister, “Carbide Precipitation in Chromium Steels”, *Surface Science*, 1991, 246, 246-251.

[34] F. Yan, H. Shi, J. Fan and Z. Xu, “An investigation of secondary carbides in the spray-formed high alloyed Vanadis 4 steel during tempering”, *Materials Characterization*, 2008, vol. 59, p. 883–889.

[35] H. Djebaili, H. Zedira, A. Djelloul and A. Boumaza, “Characterization of precipitates in a 7.9Cr–1.65Mo–1.25Si–1.2V steel during tempering”, *Materials Characterization*, 2009, vol. 60, p.946-952.

[36] Z. Zhou and K. Wu, “Molybdenum Carbide Precipitation in an Fe–C–Mo Alloy Under a High agnetic Field”, *Scripta Materialia*, 2009, vol. 61, p. 670-673.

[37] A. Kootsookos and J.D. Gates, “The Role of Secondary Carbide Precipitation on the Fracture Toughness of a Reduced Carbon White Iron”, *Materials Science and Engineering A*, 2008, vol. 490, p.313–318.

[38] G. Fournalis, A. Baker and G. Papadimitriou, “Microscopic Characterisation of  $\epsilon$ -Cu Interphase Precipitation in Hypereutectoid Fe-C-Cu Alloys”, *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, vol. 43, No.7, p. 2589-2604.

[39] X. Sauvage, N. Guelton and D. Blavette, “Microstructure Evolutions During Drawing of a Pearlitic Steel Containing 0.7at.% copper, *Scripta Materialia*, 2002, vol. 46, p. 459-464.

[40] F. Khalid and D. Edmonds, “On the Properties and Structure of Micro-Alloyed and Copper-Bearing Hot-Rolled Steels”, *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, vol. 72, p. 434-436.

[41] F. Khalid, “Copper Precipitation in M23C6 Grain Boundary Carbides in Alloy Steel”, *Scripta Materialia*, 2010, vol. 44, p. 797-801.

[42] W. Bochnowski, H. Leitner, Ł. Major, R. Ebner and B. Major, “Primary and Secondary Carbides in High-Speed Steels After Conventional Heat Treatment and Laser Modification, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, vol. 81, p. 503-506.

[43] T. Chairuangsi and D. Edmonds, “The Precipitation of Copper in Abnormal Ferrite and Pearlite in Hyper-Eutectoid Steels, *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, p. 3931–3949.

[44] A. Barashev, S. Golubov, D. Bacon, P. Flewitt and T. Lewis, “Copper Precipitation in Fe–Cu Alloys Under Electron and Neutron Irradiation”, *Acta Materialia*, 2004, vol. 52, p. 877-886.

[45] M. Fine and D. Isheim, “Origin of Copper Precipitation Strengthening in Steel Revisited”, *Scripta Materialia*, 2005, vol.53, p. 115-118.

- [46] A. Das, S. Das, S. Sivaprasad and S. Tarafder, “Fracture-Property Correlation in Copper-Strengthened High-Strength Low-Alloy Steel”, *Scripta Materialia*, 2008, vol. 59, p. 681-683.
- [47] C. Hsiao, C. Chiou and J. Yang, “Aging reactions in a 17-4 PH Stainless Steel”, *Materials Chemistry and Physics*, 2002, vol. 74, p.134–142.
- [48] H. Dorantes, N. Calletano, J. Cruz, V. López, J González y J. Moreo, “Cinética de Engrosamiento de Precipitados Coherentes en Aleaciones de Hierro”, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2009, vol. S1(2), p. 637-645.
- [49] A.Gorni and P. Mei, “Austenite Transformation and Age Hardening of HSLA-80 and ULCB Steels”, *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, Vol. 155–156, p.1513–1518.
- [50] G. Hong, W. Xiao, W. Hong, M. Yong and Z Hong, “Characterization of Free Cutting Phase in Free Cutting Stainless Steel Containing High Copper”, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2009, vol. 16(1), p. 54-57.
- [51] M. Fine, J. Liu, M. Asta, “An Unsolved Mystery: The Composition of bcc Cu Alloy Precipitates in bcc Fe and Steels”, *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol.463, p. 271–274.
- [52] F. Yang, X. Sun, W. Zhang, Y. Kang, H. Guan and Z. Hu, “Secondary MC precipitation in K40S cobalt-base alloy 6”, *Materials Letters*, 2001, vol. 49, p. 160-164.
- [53] B. Gonzalez, C. Castro, V. Buono, J. Vilela, M. Andrade, J. Moraes and M. Mantel, “The Influence of Copper Addition on the Formability of AISI 304 Stainless Steel”, *Materials Science and Engineering A*, 2003, vol.343, p.51-56.
- [54] R. Rana, S. Singh and O. Mohanty, “Effect of Composition and Pre-Deformation on Age Hardening Response in a Copper-Containing Interstitial Free Steel”, *Materials Characterization*, 2008, vol. 59, p.969-974.

[55] R. Rana, W. Bleck, S.B. Singh and O. Mohanty, "Age Hardening Analysis of a Hot Rolled Copper-Alloyed Interstitial Free Steel", *Materials Letters*, 2008, vol. 62, p. 949–952.

[56] P. Michaud, D. Delagnes, P. Lamesle, M. Mathon and C. Levallant, "The Effect of the Addition of Alloying Elements on Carbide Precipitation and Mechanical Properties in 5% Chromium Martensitic Steels", *Acta Materialia*, 2007, vol. 55, p. 4877-4889.

[57] N. Nakada, J. Syarif, T. Tsuchiyama, S. Takaki, "Improvement of Strength–Ductility Balance by Copper Addition in 9%Ni Steels", *Materials Science and Engineering A*, 2004, vol. 374, p.137–144.

[58] W. Qing, S. Cheng, C. Da, C. Jian and C. Wei , "Physical Simulation and Experimental Examination of  $\epsilon$ -Cu Particles Dissolution Evolution During Welding of Copper Precipitation Strengthening Steel", *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2007, vol. 14(6), p. 58-62.

[59] 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.

[60] 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.

[61] J. Shen and Q.D. Zhou, "Solidification Behaviour of Boron-Bearing High-Chromium Cast Iron and the Modification Mechanism of Silicon", *Cast Metals*, 1988, vol. 2, p. 79-85.

[62] J. Li and R.W. Smith, "Growth Modification of Austenite-(Fe,Cr)<sub>3</sub>C Pseudo-Binary Eutectic", *Proceedings IV Decennial International Conference on Solidification Processing*, 1997, p. 481-488.

[63] 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

[64] 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.

[65] A. Bedolla Jacuinde and W.M. Rainforth, "The wear behaviour of high-chromium white cast irons as a function of silicon and Mischmetal content", *Wear*, 2001, vol.250, p.449-461.

[66] G.L.F. Powell and J.V. Bee, "Secondary Carbide Precipitation in an 18 wt%Cr - 1 wt%Mo White Iron", *Journal of Materials Science*, 1996, vol. 31, p. 707-711.